



HAL
open science

Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles

Amir Fath Allah

► **To cite this version:**

Amir Fath Allah. Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles. Energie électrique. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112139 . tel-01194694

HAL Id: tel-01194694

<https://theses.hal.science/tel-01194694>

Submitted on 7 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris Sud
École doctorale 422 :
Sciences et Technologies de l'Information des
Télécommunications et des Systèmes
Laboratoire : GeePs

Thèse de doctorat

Physique

par

Amir FATH ALLAH

Regroupement de techniques de caractérisation
de matériaux destinés à l'énergie solaire pour
optimisation et mesures industrielles

soutenue le 09/07/2015

Directeur de thèse : Christophe LONGEAUD Directeur de recherche CNRS (GeePs)

Composition du jury :

Rapporteurs :	Pere ROCA I CABARROCAS	Directeur de recherche CNRS (LPICM)
	Marcel PASQUINELLI	Professeur, Université Aix Marseille
Examineurs :	Rudolf BRÜGGEMANN	Université d'Oldenburg (Allemagne)
	Mustafa EL YAAKOUBI	Industriel, TFSC-Instruments
	Christophe LONGEAUD	Directeur de recherche CNRS (GeePs)

GeePs
Laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris
11, rue Joliot Curie
Plateau de Moulon
91192 Gif sur Yvette Cedex

Université Paris Sud 11
Ecole Doctorale STITS
Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications
et des Systèmes
Bâtiment 220 Rue Ampère
91405 Orsay cedex

*À mes chers parents "Nader et Maha", mes soeurs "Zukaa et Aalaa",
mon frère "Ahmad",
mon amour "Majd", mes anges "Nader, Omar ...", ma grande famille,
mes frères et tous mes amis
sans vous ma vie n'aurait pas été aussi belle.*

Remerciements

C'est avec une profonde reconnaissance que je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'aboutissement de ce projet de thèse réalisé au laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs).

À Frédéric BOUILLAUT et Claude MARCHAND l'ancien et l'actuel directeur de laboratoire : merci pour accepter de m'accueillir au laboratoire durant ces quatre années remarquables.

À Jean Paul KLEIDER notre chef d'équipe : merci pour m'accepter comme membre de l'équipe SCM du pôle PHEMADIC.

À Christophe LONGEAUD mon encadrant de thèse : je ne trouve pas de mots qui peuvent exprimer mon admiration et ma gratitude pour vos compétences, votre disponibilité et vos qualités humaines dont j'ai énormément bénéficié depuis mon stage de Master 2 et tout au long la réalisation de ce projet. Qu'Allah vous donne ainsi qu'à votre famille toute la bonheur et la bonne santé.

Je tiens à remercier Michel POLICE et Richard ANDLAUER qui nous ont aidé dans la réalisation des pièces de notre système et à régler beaucoup des problèmes que nous avons rencontré que cela soit au niveau mécanique ou électronique.

Un grand merci à la société SOLSIA où ont été déposés et préparés les échantillons de silicium amorphe hydrogéné qui nous ont permis de valider notre nouveau système de mesures.

Je remercie également les membres du Laboratoire PICM pour les échantillons des nouveaux matériaux (organiques et pérovskites) qui ont enrichi ce manuscrit. Je remercie en particulier son directeur Pere ROCA I CABARROCAS qui a accepté en plus d'être un des rapporteurs de ma thèse.

J'aimerais ensuite remercier Marcel PASQUINELLI, professeur à l'université Aix Marseille, Rudolf BRÜGGEMANN, professeur à l'université d'Oldenburg (Allemagne), et Mustafa EL YAAKOUBI, industriel à TFSC-Instruments, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer mon travail en participant au jury de ma thèse.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe SCM pour leurs conseils et leurs disponibilités ainsi que la bonne ambiance que j'ai pu partagé avec eux. Un merci particulier à Aurore BRÉZARD-OUDOT qui m'a beaucoup aidé dans mes premiers pas avec LabView, à Thomas MAMBRINI et Federico VENTOSINOS mes anciens collègues de bureau et mes amis de toujours et à Raphaël LACHAUME mon collègue de bureau des derniers mois, une période courte mais suffisante pour connaître ses belles qualités scientifiques et humaines.

Mes remerciement s'adressent ensuite à tous les membres de notre laboratoire GeePs qui m'ont accueilli chaleureusement depuis mon stage de M2 en 2011 jusqu'à ce jour-ci. Je pense en particulier à nos deux secrétaires, Françoise JUBIN et Christine SAFAKHAH, qui n'ont pas hésité à m'aider à chaque fois que j'ai eu un problème administratif (et j'en ai eu beaucoup!!).

Enfin, je remercie de tout mon cœur mes amis, mes frères et toute ma grande famille pour leur soutien inestimable et leurs prières sincères qui éclairent mon chemin.

Résumé

Résumé

Dans le domaine des matériaux utilisés comme absorbeurs dans les dispositifs de conversion de l'énergie solaire on peut distinguer deux grandes filières : les matériaux massifs, dans lesquels domine le silicium cristallin, et les matériaux en couches minces. Ces derniers présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux cristallins. Un de ces avantages est que les technologies utilisées sont moins consommatrices d'énergie ce qui assure un retour sur investissement relativement rapide. En outre, ils peuvent être déposés sur de grandes surfaces. On peut citer comme matériaux le silicium amorphe hydrogéné, les alliages *CIGS* ou les composés tels que le *CdTe*. De nouveaux matériaux sont également apparus comme les organiques ou les pérovskites. Toutefois, ils présentent l'inconvénient de donner des dispositifs avec un rendement de conversion plus faible que les matériaux cristallins massifs. C'est pourquoi des recherches sont toujours en cours pour améliorer les propriétés de transport de ces matériaux afin d'optimiser les rendements de conversion des dispositifs associés. Ces recherches passent par une caractérisation des propriétés de transport en lien avec leurs paramètres de fabrication.

Au laboratoire GeePs l'équipe "semi-conducteurs en couche mince" a développé de nombreuses techniques de caractérisation de ces couches minces. Parmi ces techniques, essentiellement basées sur les propriétés photoconductrices des films minces, on trouve des mesures de conductivité et photo-conductivité qui donnent aussi accès à l'énergie d'activation et au produit mobilité-durée de vie des porteurs majoritaires. On trouve également la technique de photo-courant modulé qui donne accès à la densité d'états dans la bande interdite ou bien encore une technique d'interférométrie laser (SSPG pour steady state photocarrier grating) qui donne une estimation du produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires. Les générations lumineuses utilisées (DC, modulée, interférentielle) variant d'une technique à une autre, toutes ces techniques étaient jusqu'à présent réalisées sur différents bancs de mesure, certains permettant des mesures sous vide en fonction de la température, d'autres réalisant les mesures sous atmosphère et température ambiante.

Durant cette thèse nous avons regroupé toutes ces techniques sur un même banc de mesure et toutes les caractérisations peuvent maintenant se faire sous vide et en fonction de la température pour différentes formes de générations lumineuses. Ceci assure que les échantillons sont mesurés dans les mêmes conditions et que tous les paramètres obtenus concernent bien un même état donné du film étudié. Ceci est particulièrement indispensable pour les matériaux organiques ou les pérovskites dont les qualités peuvent se dégrader par exposition prolongée à l'air ambiant. Ce nouveau banc de mesure a nécessité des développements mécaniques (réalisation d'un nouveau cryostat, réalisation d'un système automatique d'interférences à pas variable), techniques (utilisation d'un modulateur électro-optique pour produire les générations lumineuses désirées) et informatiques

(pilotage et contrôle de l'ensemble du système, prise de mesure automatique).

Nous présentons tout d'abord les développements théoriques de chacune des techniques afin de préciser quel(s) paramètre(s) on peut en déduire et leurs conditions de mesures. Puis, dans une seconde partie nous présentons les développements techniques que nous avons réalisés pour assurer de bonnes conditions de mesure. Enfin, nous présentons les caractérisations réalisées et les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur différents types de films minces. Un matériau a particulièrement été employé pour valider les nouvelles mesures, le silicium amorphe hydrogéné, mais nous avons également étudié des matériaux comme des pérovskites, $P3HT:PCBM$ (organique) ou encore Sb_2S_3 .

Abstract

In the field of materials used as absorbers in solar energy conversion devices there are two major sectors : bulk materials in which dominates the crystalline silicon (c-Si) and thin film materials. These latter have many advantages over crystalline materials. One of these advantages is that the technologies used are less energy demanding which ensure a relatively quick payback. Furthermore, they can be deposited over large areas. Some thin films to be mentioned are the hydrogenated amorphous silicon, CIGS alloys or compounds such as CdTe. New materials have also emerged as organic blends or perovskites. However, they have the disadvantage to lead to devices with lower conversion efficiency than c-Si. This is why researches are ongoing to improve the transport properties of these materials to optimize the conversion efficiencies of the associated devices. These researches pass through a characterization of the transport properties in connection with manufacturing parameters.

In GeePs laboratory the "thin film semiconductor" team has developed many characterization techniques for these thin films. Among these techniques, mainly based on their photoconductive properties, one finds conductivity and photoconductivity measurements that provide also access to the activation energy and the mobility-life time product of the majority carriers. There is also the modulated photocurrent technique that gives access to the density of states in the band gap or even a laser interferometry technique (SSPG for steady state photocarrier grating), which gives an estimate of the mobility-life time product of minority carriers. The light generations used (DC, modulated, interference) varying from one technique to another, all these techniques were previously performed on different benches, some enabling temperature dependent measurements under vacuum, other making measurements under atmospheric pressure at room temperature.

During this thesis we gathered all these techniques on the same measurement bench and all the characterizations can now be done under vacuum and depending on temperature for different "shapes" of light generation. This ensures that the samples are measured under the same conditions and that all the parameters obtained well relate to the same given state of the studied film. This is particularly essential for organic materials or perovskites whose quality can be deteriorated by long term exposure to ambient air. This new bench required mechanical (construction of a new cryostat, realization of an automatic interference system with variable grating period), technical (use of an electro-optic modulator to produce the desired light generation) and software (control of the entire system, automatic measurement) developments.

We first present the theoretical developments of each technique to clarify which parameter(s) can be deduced and its measurement conditions. Then, in a second part we

present the technical developments we have made to ensure good measurement conditions. Finally, we present the characterizations performed and the experimental results we obtained on different types of thin films. A material was particularly used to validate the new measurements, hydrogenated amorphous silicon, but we also studied materials such as perovskites, *P3HT:PCBM* (organic) or Sb_2S_3 .

Table des matières

I	Partie théorique	15
1	Introduction et contexte énergétique	17
1.1	Introduction	18
1.2	L'énergie photovoltaïque	21
1.2.1	Le PV dans le monde	21
1.2.2	Le PV en Europe	22
1.2.3	Le PV en France	24
1.3	Qu'est ce qu'une cellule PV ?	25
2	Généralités en physique des semi-conducteurs	29
2.1	Introduction	30
2.2	Classification des solides selon la théorie des bandes	31
2.3	Notion de gap direct et indirect	32
2.4	Masse effective	33
2.5	Electrons et trous dans un semi-conducteur	34
2.6	La densité d'états et la fonction de distribution de Fermi-Dirac	35
2.7	Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques	39
2.7.1	Semi-conducteur intrinsèque	40
2.7.2	Semi-conducteur extrinsèque	41
2.8	Propriétés des porteurs hors équilibre	42
2.8.1	Génération-recombinaison de paires électron-trou	42
2.8.2	Transport	43
2.9	Le Silicium Amorphe Hydrogéné <i>a-Si:H</i>	43
2.9.1	Avantages et inconvénients	44

3	Techniques de caractérisation	47
3.1	Introduction	48
3.2	Conductivité à l'obscurité	48
3.3	Steady State Photo-Conductivity (SSPC)	51
3.4	Le coefficient gamma	52
3.5	Photo-courant Modulé (MPC)	55
3.5.1	Équations de base	56
3.5.2	L'expression du déphasage et de la densité d'états	57
3.6	Steady State Photocarrier Grating (SSPG)	58
3.6.1	Description de la technique SSPG	59
3.6.2	Qu'est ce qui se passe dans l'échantillon ?	62
3.7	Conclusion et intérêt du projet	63
II	Partie pratique	65
4	Réalisation du projet	67
4.1	Introduction	68
4.1.1	Qu'est ce que LabView ?	69
4.2	Mise sous vide et contrôle de température	69
4.2.1	Mise sous vide	69
4.2.2	Contrôle de température	71
4.2.3	Programme de contrôle de T	74
4.3	Contrôle du flux lumineux	75
4.3.1	Le Modulateur Electro-Optique (EOM)	75
	a) Aspect théorique	75
	b) Aspect pratique	77
4.3.2	Roue à filtres	80
4.3.3	Instruments et programmes de contrôle	82
	a) Contrôle du polariseur et de la roue à filtres	82
	b) Contrôle de l'EOM	82
4.4	L'expérience à l'état actuel	84
4.4.1	Conductivité à l'obscurité	85
4.4.2	SSPC	85
4.4.3	Calcul de γ	86
4.4.4	MPC	87
4.4.5	SSPG	88
	Programmes de contrôle SSPG	89
4.5	Programme principal de contrôle (<i>All_in_one</i>)	91

5	Analyse, Validation et Résultats	95
5.1	Introduction	96
5.2	Silicium Amorphe Hydrogéné <i>a-Si:H</i>	96
5.2.1	Introduction	96
5.2.2	Résultats SSPG	97
	a) SSPG en fonction du flux lumineux	97
	b) SSPG en fonction de la température	101
5.2.3	Résultats (<i>All_in_one</i>)	102
	a) Test de la cohérence des résultats	105
	b) Test de la reproductibilité	107
	c) L'influence de l'énergie des photons	107
5.2.4	Conclusion	110
5.3	Sb₂S₃	111
5.3.1	Introduction	111
5.3.2	Expérience et résultats	111
5.3.3	Conclusion	115
5.4	P3HT:PCBM	116
5.4.1	Introduction	116
5.4.2	Modèle de densité d'états	116
5.4.3	Expérience et résultats	118
5.4.4	Conclusion	120
5.5	Les pérovskites	121
5.5.1	Introduction	121
5.5.2	Expériences et résultats	122
5.5.3	Conclusion	126
6	Perspectives et conclusions	127
6.1	Introduction	128
6.2	Améliorations techniques	128
6.3	Améliorations informatiques	130
6.4	Étude de matériaux	131
6.5	Conclusion	132
	Bibliographie	133
A	Coefficients pour MPC	137
B	Communication de l'auteur	139

Table des figures **151**

Liste des tableaux **155**

Première partie

Partie théorique

Chapitre 1

Introduction et contexte énergétique

Sommaire

1.1	Introduction	18
1.2	L'énergie photovoltaïque	21
1.2.1	Le PV dans le monde	21
1.2.2	Le PV en Europe	22
1.2.3	Le PV en France	24
1.3	Qu'est ce qu'une cellule PV ?	25

1.1 Introduction

Le paysage mondial de l'énergie évolue à un rythme rapide, remodelant les attentes à long terme pour notre avenir énergétique. La consommation et les besoins énergétiques ne cessent d'augmenter. L'accroissement de la population mondiale et le revenu moyen par habitant ainsi que le développement accéléré de certain pays dans le monde (plus particulièrement en Asie et en Amérique de sud) conduisent à une augmentation importante des besoins énergétiques.

La figure 1.1 montre l'évolution de la consommation mondiale en énergie primaire entre 1988 et 2013. On peut constater que les combustibles fossiles dominent (et continueront à dominer jusqu'au nouvel ordre!) la satisfaction des demandes énergétiques. Pourtant, ces sources ont un impact environnemental très grave et contribuent violemment au réchauffement climatique.

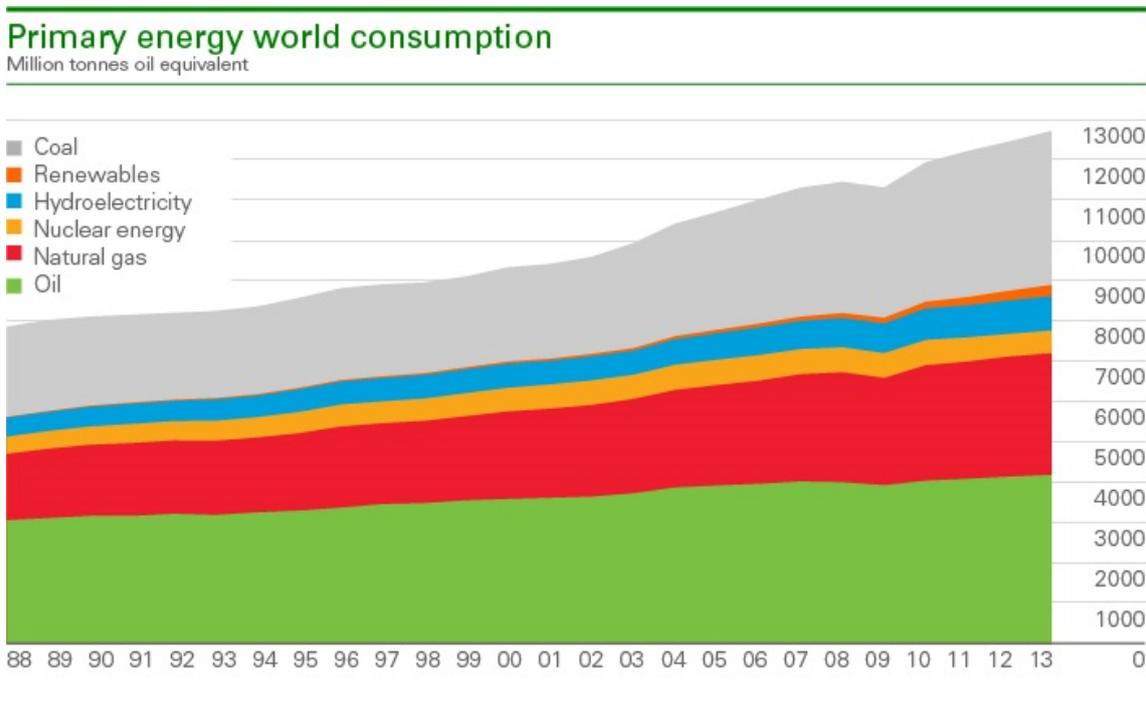


FIGURE 1.1 – Évolution de la consommation mondiale en énergie primaire entre 1988 et 2013. [1]

La lutte continue contre ce changement climatique passe obligatoirement par la limitation de l'émission de gaz à effet de serre. Les initiatives prises par plusieurs pays dans le monde vers cet objectif sont diverses, mais les orientations envisagées se ressemblent : améliorer l'efficacité énergétique, diminuer l'utilisation de charbon, réduire l'émission de méthane et réformer les subventions aux combustibles fossiles.

Le secteur des énergies non fossiles profite de ces mesures qui favorisent le développement des énergies renouvelables. L'énergie hydraulique et nucléaire dominent actuellement ce secteur, mais ce ne sera, peut être, pas le cas dans l'avenir. Les incertitudes continuent d'assombrir l'avenir de la politique nucléaire des gouvernements et la confiance du public dans cette source d'énergie. Cela peut jouer en faveur des autres énergies renouvelables. Ces sources d'énergie ont atteint en 2013 un record de 2.7% de la consommation mondiale d'énergie, à comparer avec 0.8% il y a une décennie [1]. Parmi ces énergies renouvelables est l'énergie solaire photovoltaïque concernée par cette thèse.

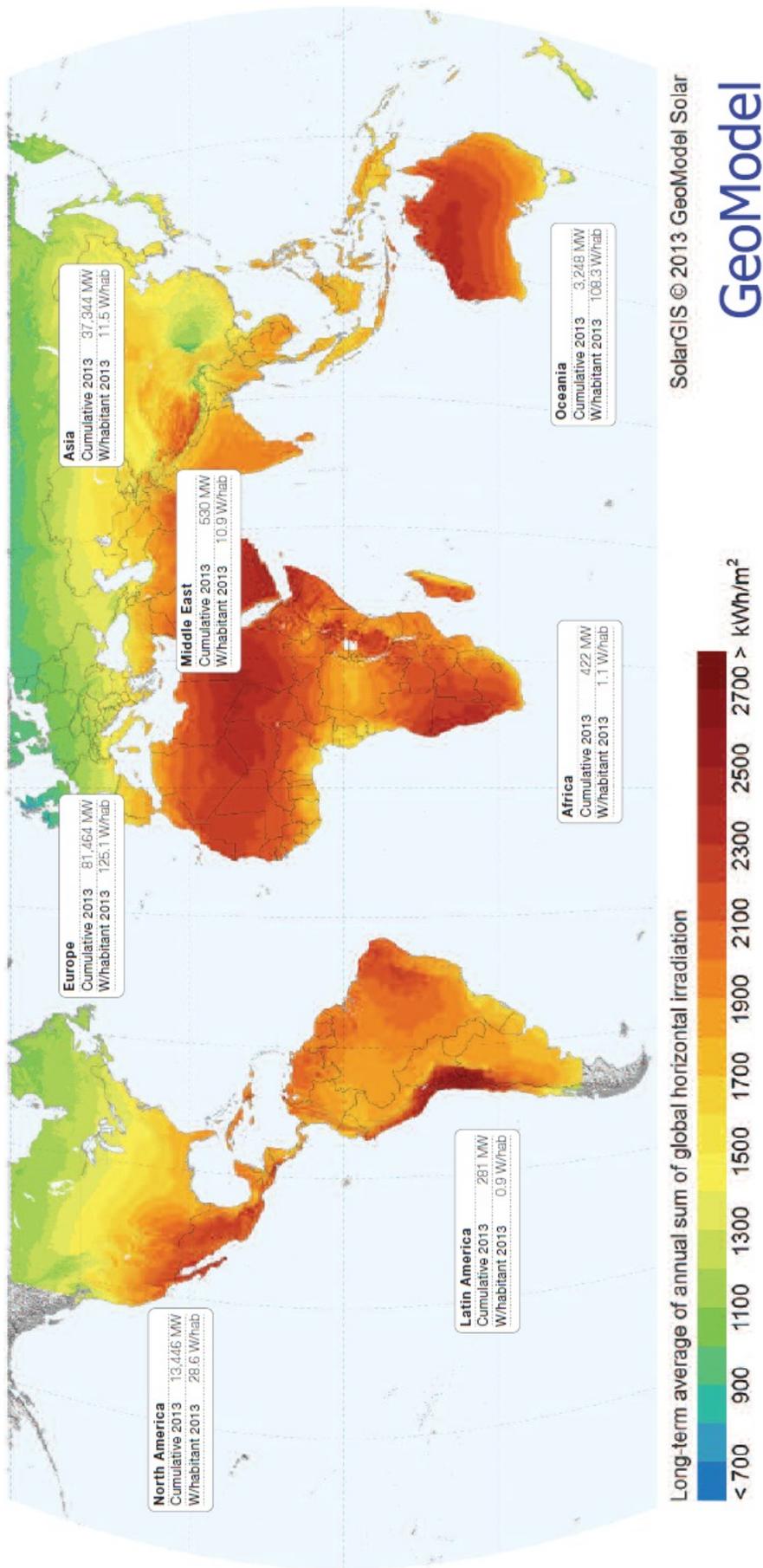


FIGURE 1.2 – L'irradiation reçue à la surface du globe et les installations PV régionales par habitant dans le monde. [2]

La figure 1.2 est extraite de "Global market outlook for photovoltaics 2014-2018" publié par l'EPIA "European Photovoltaic Industry Association". Cette figure montre l'irradiation reçue à la surface du globe et les installations photovoltaïques régionales par habitant dans le monde. Malgré leur participation actuelle modeste dans la production mondiale de l'électricité, les scénarios proposés sur l'avenir énergétique leur attribuent une position particulièrement importante.

À titre d'exemple, dans le scénario central proposé par l'IEA "International Energy Agency) [3], la participation des énergies renouvelables sera près de la moitié de l'augmentation de la production électrique mondiale d'ici 2035 et les sources intermittentes, i.e. le solaire photovoltaïque et l'éolien, présenteront 45% de la croissance des énergies renouvelables.

Un autre exemple concernant l'Europe : l'EPIA a publié en 2012 un rapport appelé "Connecting the Sun". Il propose des scénarios pour le PV en Europe jusqu'en 2020 et 2030 :

- **Scénario de base** : Prévoit 4% de la demande d'électricité produit par le PV en 2020. Ce qui représente ~ 130 GW en puissance cumulée, et peut atteindre jusqu'à 10% en 2030.
- **Scénario accéléré** : Prévoit 8% de la demande d'électricité produit par le PV en 2020. Ce qui représente ~ 200 GW en puissance cumulée, et peut viser un objectif de 15% en 2030.
- **Scénario de changement de paradigme** : Basé sur l'hypothèse que toutes les barrières sont levées et que des conditions spécifiques sont remplies, prévoit que le PV fournira jusqu'à 12% de la demande d'électricité de l'UE d'ici 2020 et 25% en 2030.

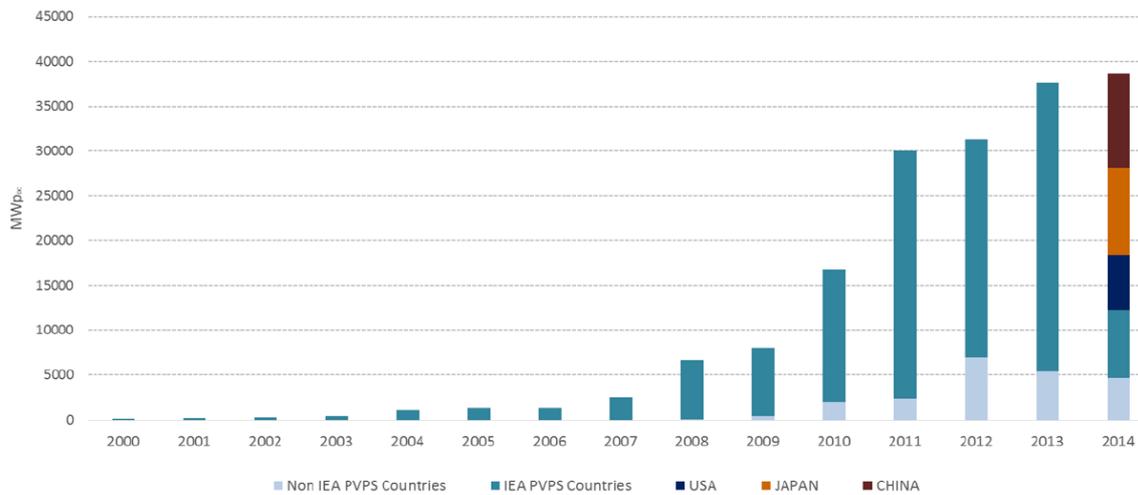
Nous décrivons dans la suite de ce chapitre le positionnement actuel de l'énergie photovoltaïque dans le mixte énergétique, notamment en ce qui concerne la production de l'électricité au niveau mondial, européen et français. Ensuite, nous donnons une petite introduction au fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, et nous appelons brièvement le plan de cette thèse.

1.2 L'énergie photovoltaïque

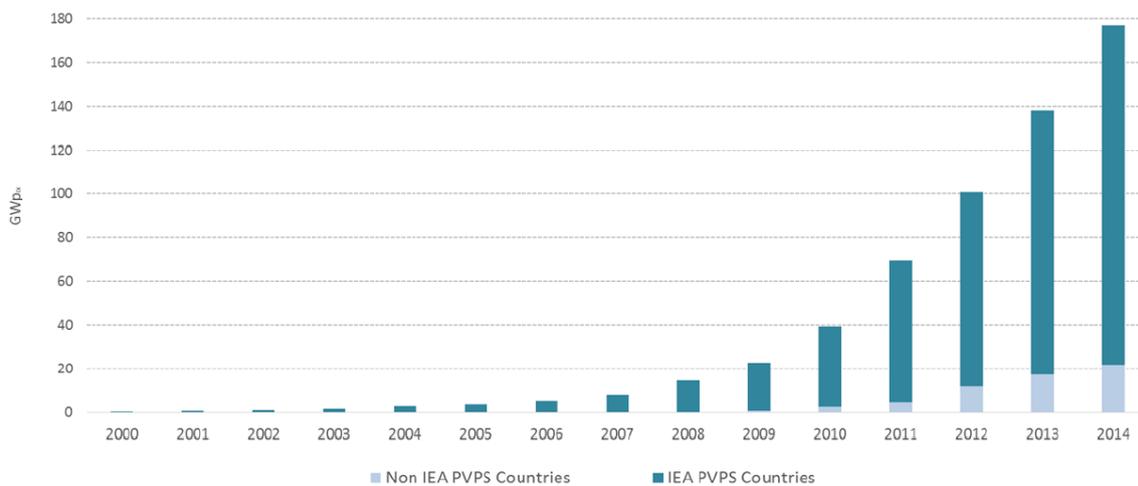
Arrivée en 2014 à une capacité cumulée de 177 *GW* dans le monde [4], la filière photovoltaïque continue sa montée rapide parmi les autres filières. Nous présentons dans la suite quelques statistiques récentes pour avoir une petite idée sur la situation actuelle ainsi que quelques prévisions pour l'avenir du PV dans le monde, l'Europe et la France.

1.2.1 Le PV dans le monde

La figure 1.3(a) montre l'évolution de la capacité photovoltaïque installée dans le monde par an entre 2000 et 2014. On voit que, malgré les crises économiques auxquelles le marché a dû faire face, le PV avance constamment avec plus que 30 *GW* installées dans le monde en 2011 et 2012, et plus de 38 *GW* installées en 2013 et 2014.



(a) Puissance installée par an



(b) Puissance cumulée en 2014

FIGURE 1.3 – Évolution de la capacité PV : (a) installée par an (b) globale cumulée dans le monde entre 2000 et 2014. [4]

La partie (b) de la même figure 1.3 montre la capacité PV installée dans le monde cumulée jusqu'au 2014. On voit la belle montée du PV qui continue son chemin pour devenir une source majeure de la production d'électricité dans le monde entier.

La figure 1.4 représente un tableau des 10 pays en tête dans le secteur du photovoltaïque en 2014. On voit que l'Europe reste en tête au niveau de la puissance globale cumulée. Mais si on passe à la puissance installée en 2014 uniquement, on remarque que c'est l'Asie qui prend la tête (C'était également le cas en 2013). La Chine est 1^{ère} avec (10.6 GW) suivi par le Japon (9.7 GW) tandis que la 3^{ème} place sur le podium revient aux USA (6.2 GW). À signaler ici que la Chine avait inscrit en 2013 un record mondial jamais égalé jusqu'à présent en installant 11.8 GW.

	TOP 10 COUNTRIES IN 2014 FOR ANNUAL INSTALLED CAPACITY			TOP 10 COUNTRIES IN 2014 FOR CUMULATIVE INSTALLED CAPACITY		
1 st		China	10,6 GW		Germany	38,2 GW
2 nd		Japan	9,7 GW		China	28,1 GW
3 rd		USA	6,2 GW		Japan	23,3 GW
4 th		UK	2,3 GW		Italy	18,5 GW
5 th		Germany	1,9 GW		USA	18,3 GW
6 th		France	0,9 GW		France	5,7 GW
7 th		Australia	0,9 GW		Spain	5,4 GW
8 th		Korea	0,9 GW		UK	5,1 GW
9 th		South Africa	0,8 GW		Australia	4,1 GW
10 th		India	0,6 GW		Belgium	3,1 GW

FIGURE 1.4 – Les 10 pays en tête dans le secteur du PV (a) en capacité installée en 2014 (b) en capacité cumulée jusqu'en 2014. [4]

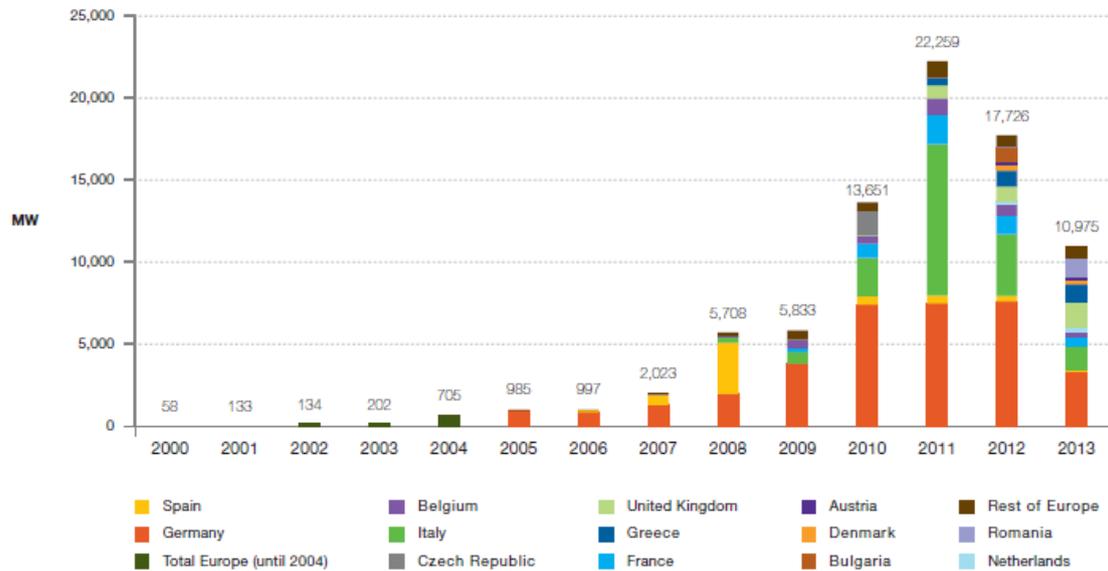
1.2.2 Le PV en Europe

Le marché du PV a tendance à perdre de la vitesse en Europe. Cela est dû aux difficultés économiques rencontrées ces dernières années et à une diminution de l'aide gouvernementale dans de nombreux pays membres. La figure 1.5(a) montre l'évolution de la capacité photovoltaïque installée en Europe par an entre 2000 et 2013. On voit bien la progression rapide du PV en Europe jusqu'au 2011, principalement grâce à des subventions gouvernementales, des obligations de rachat de l'électricité photovoltaïque par les principaux distributeurs d'électricité ou encore des objectifs à atteindre à terme, collectifs ou individuels, dans certains pays membres :

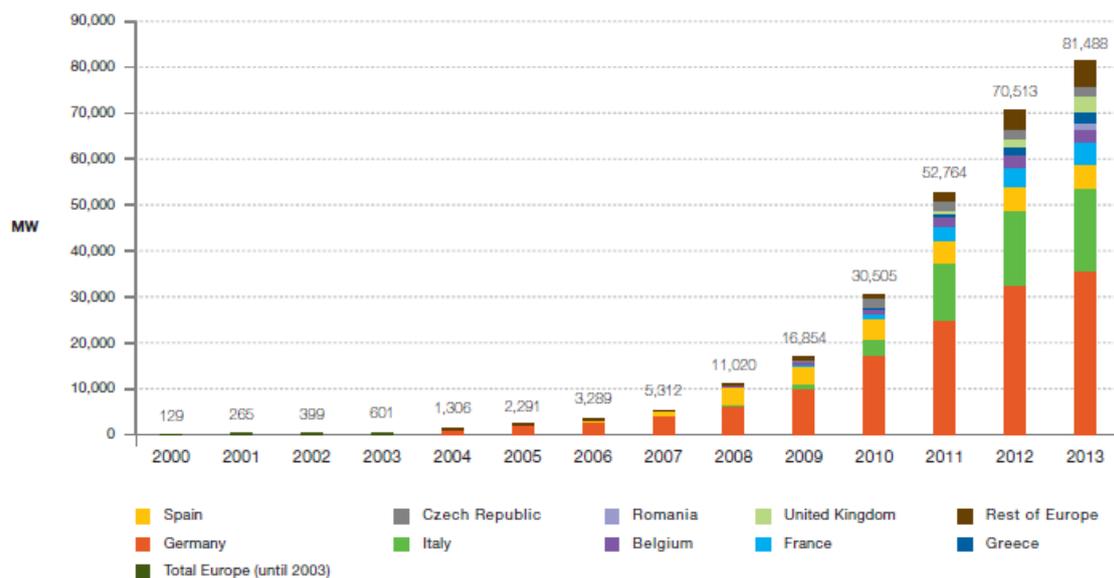
- Suite au protocole de Kyoto en 2008, l'Union Européenne s'est engagée à réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 20% d'ici 2020.
- L'UE s'est également fixée comme objectif de dépasser 20% d'énergie renouvelable dans la consommation énergétique de ses pays membres d'ici 2020.
- La conséquence, en France, était l'adoption du Grenelle de l'environnement avec un projet ambitieux de 5 400 MW d'énergie solaire photovoltaïque d'ici 2020, sachant que la capacité totale installée en 2008 en France était seulement de 80 MW.

On peut également remarquer le recul de la capacité installée par an de 22.3 GW en 2011 à 11 GW en 2013 (et même à ~ 7 GW en 2014 [4]). Ce recule peut être expliqué par les

difficultés économiques rencontrées ces dernières années et surtout par la diminution de l'aide gouvernementale et des tarifs d'achat de l'électricité produit à partir du PV dans de nombreux pays membres.



(a) Puissance installée par an



(b) Puissance cumulée en 2013

FIGURE 1.5 – Évolution de la capacité PV : (a) installée par an (b) globale cumulée en Europe entre 2000 et 2013. [4]

La figure 1.5(b) représente l'évolution de la capacité photovoltaïque installée en Europe cumulée jusqu'en 2013. On peut y apercevoir le ralentissement dont nous parlons dans le marché du photovoltaïque en Europe ces dernières années. L'Europe reste actuellement le leader mondiale en terme de puissance PV cumulée, mais l'Asie est en train d'incliner la balance en sa faveur.

1.2.3 Le PV en France

La France se situe au 4^{ème} rang européen en terme de puissance photovoltaïque installée. En 2015, RTE, le SER, ERDF et l'ADEEF ont publié un "Panorama de l'électricité renouvelable" [5] suite à une collaboration engagée depuis 2013 et à partir des données arrêtées au 25 janvier 2015. Une partie de ce panorama a été consacré, bien évidemment, à l'électricité photovoltaïque. Selon ces données, le parc photovoltaïque de France métropolitaine s'élève à 5 292 MW, soit une progression de 21% depuis décembre 2013. Le volume raccordé durant l'année 2014 est de 927 MW. Ce volume correspond à une augmentation de 288 MW par rapport au volume raccordé en 2013, soit une hausse de 45%.

Après un départ modeste, la filière photovoltaïque a commencé au cours des années 2000 à prendre progressivement son envol. Notamment grâce à la mise en place des subventions sur les tarifs d'achat très supérieurs aux prix de marché pour l'électricité produite par le PV. La figure 1.6 montre l'évolution de la capacité PV : raccordée par an (en jaune) et globale cumulée (en orange) en France entre 2006 et 2014.

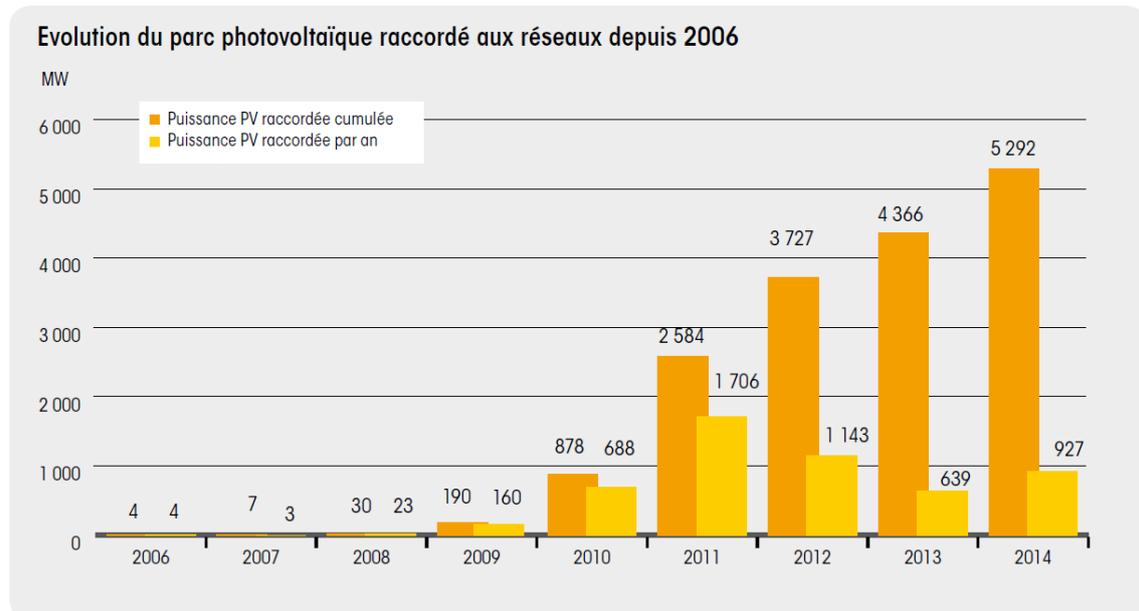


FIGURE 1.6 – Évolution de la capacité PV : raccordée par an (en jaune) et globale cumulée (en orange) en France entre 2006 et 2014. [5]

On peut remarquer sur la figure 1.6 la baisse de régime après 2011 sûrement influencée par les difficultés économiques mais aussi par le moratoire sur les tarifs d'achat. Toutefois, on voit également que le secteur a commencé à reprendre son souffle en 2014 avec une augmentation de 45% par rapport à 2013. Le taux de couverture moyen de la consommation par la production photovoltaïque en 2014 s'élève à 1.3%. Ce taux atteint 8.6% le 18 mai 2014 à 14h00 en France continentale pour une production de 3 517 MW et une consommation de 41 264 MW.

Pour continuer sur le bon chemin et afin de rejoindre les scénarios les plus optimistes de l'avenir PV, il faut réunir beaucoup de conditions politiques, économiques et aussi scientifiques. Le photovoltaïque a bien besoin d'un soutien politique et des subventions économiques pour progresser et mieux participer à la satisfaction des besoins et des demandes énergétiques. Mais, à côté de tout cela, les scientifiques doivent continuer à développer

les technologies et à améliorer la qualité des modules et surtout à optimiser le rapport qualité/prix très important pour le marché.

Cette démarche d'amélioration et d'optimisation part du bloc principal dans le domaine de PV (la cellule) pour arriver au niveau des centrales et leur raccordement au réseau électrique. Mais, ...

1.3 Qu'est ce qu'une cellule PV ?

Une cellule photovoltaïque est un dispositif électrique qui, exposé à une lumière suffisamment énergétique, produit un courant électrique. Elle convertit donc l'énergie lumineuse des photons incidents en énergie électrique par ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque.

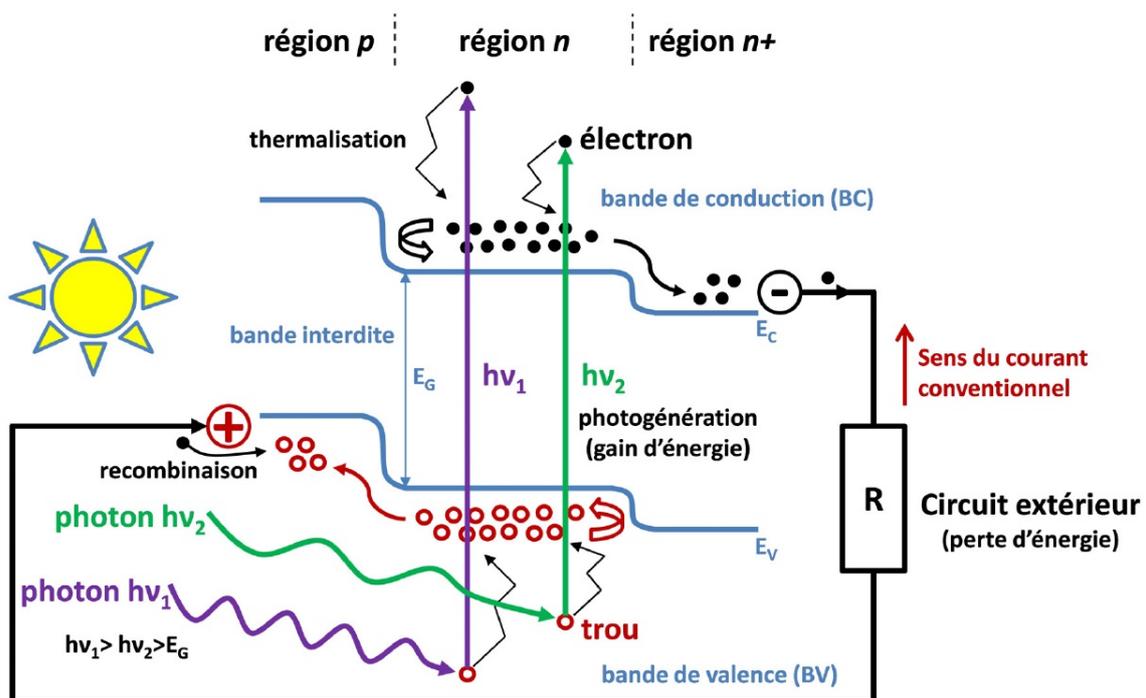


FIGURE 1.7 – Schéma représentatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. [6]

La figure 1.7 est un schéma représentatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. La cellule est généralement constituée d'un matériau semi-conducteur (comme le silicium) qui absorbe les photons de la lumière incidente. Dans un semi-conducteur, la bande remplie la plus élevée est appelée la "Bande de valence", et la bande vide la plus basse est appelée "Bande de conduction". La différence d'énergie entre ces deux bandes définit ce qu'on appelle la "Bande interdite" ou l'énergie de gap (E_g). Lorsqu'on éclaire un semi-conducteur avec une lumière dont l'énergie des photons est plus grande que l'énergie de gap ($E_{ph} > E_g$) on excite des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction laissant derrière eux des porteurs de charge positifs (trous). Cela crée (par photogénération) ce qu'on appelle des paires électron-trou (Plus de détails dans le chapitre 2). Ces porteurs photo-générés doivent être conduits vers les contacts et y être collectés afin de générer un courant électrique dans le circuit extérieur. L'excès d'énergie absorbée par

rapport à E_g sera perdu sous forme de chaleur par désexcitation des porteurs (phénomène de thermalisation).

Le rendement d'une cellule (ou module) photovoltaïque est le rapport entre la puissance électrique produit par cette cellule (ou module) et la puissance lumineuse reçue par sa surface.

$$\eta = \frac{P_{Produite}}{P_{Incidente}} \quad (1.3.1)$$

La figure 1.8 représente l'évolution des records de rendement de cellules PV obtenus en laboratoire pour toutes les filières depuis 1976 jusqu'en 2015. cette charte est mis à jour régulièrement par le "National Renewable Energie Laboratory (NREL)".

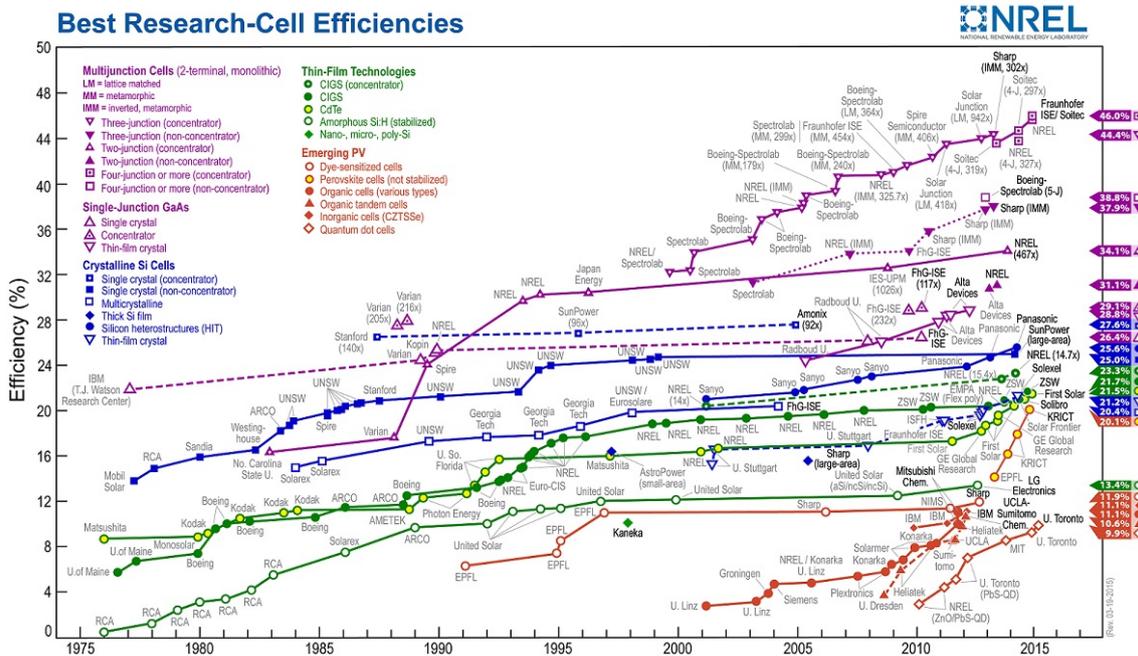


FIGURE 1.8 – Rendements records de cellules photovoltaïques de laboratoires, pour toutes les filières, mis à jour régulièrement par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). [7]

L'amélioration du rendement passe soit par la diminution des pertes, optiques ou électriques, qui peuvent limiter la tension délivrée ou le courant débité par la cellule, ou par l'amélioration de la qualité de(s) matériau(x) semi-conducteur(s) utilisé(s) pour la fabrication de cellule.

Le travail de cette thèse portant sur cette deuxième voie de développement, nous avons jugé utile de donner une petite présentation de quelques principes généraux en physique des semi-conducteurs. Le chapitre 2 suivant servira donc ce propos.

Dans le chapitre 3 nous décrivons plus en détail les techniques de caractérisations qui ont été développées au GeePs et que nous avons regroupées sur un même banc de mesure.

Dans la partie pratique suivante nous décrivons au chapitre 4 la réalisation de ce nouveau banc de mesure tant du point de vue mécanique (Réalisation d'un cryostat, d'un système de refroidissement) que du point de vue optique (Mise en place d'un modulateur électro-optique et de roues à filtre pour fixer le flux incident) ou du point de vue informatique (Contrôle et automatisation de l'ensemble des appareils, enregistrement des résultats).

Enfin, dans le chapitre 5 nous montrerons des résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs types de films minces, aussi bien inorganiques qu'organiques, tous destinés à être intégrés dans des dispositifs photovoltaïques.

Le chapitre 6 sera consacré à la description des améliorations possibles à apporter à ce nouveau banc compte tenu de l'expérience que nous avons acquise au cours des mesures. Nous donnerons aussi quelques perspectives d'étude avant de conclure.

Chapitre 2

Généralités en physique des semi-conducteurs

Sommaire

2.1	Introduction	30
2.2	Classification des solides selon la théorie des bandes	31
2.3	Notion de gap direct et indirect	32
2.4	Masse effective	33
2.5	Electrons et trous dans un semi-conducteur	34
2.6	La densité d'états et la fonction de distribution de Fermi-Dirac	35
2.7	Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques	39
2.7.1	Semi-conducteur intrinsèque	40
2.7.2	Semi-conducteur extrinsèque	41
2.8	Propriétés des porteurs hors équilibre	42
2.8.1	Génération-recombinaison de paires électron-trou	42
2.8.2	Transport	43
2.9	Le Silicium Amorphe Hydrogéné <i>a-Si:H</i>	43
2.9.1	Avantages et inconvénients	44

2.1 Introduction

Les semi-conducteurs ont une résistivité électrique dans une gamme située entre celles des métaux typiques et des isolants typiques (entre 10^{-4} et $10^8 \Omega m$). Ils ont généralement un coefficient de variation de la résistance avec la température négatif, et leur conductivité électrique peut être modifiée (signe et amplitude) largement en fonction de leur teneur en impuretés (par exemple, dopage), de la température, de l'excitation optique et de l'excès d'injection de porteurs de charge. (A noter que dans tous ces cas, il est implicite que la charge est transportée par des particules électroniques ; ceci est à différencier des matériaux qui ont une forte conductivité ionique). Ces facteurs peuvent influencer sur la conductivité électrique d'un semi-conducteur donné et la faire varier de plusieurs ordres de grandeur. Une telle capacité à faire varier (ou à commander) la conductivité électrique sur plusieurs ordres de grandeur dans les semi-conducteurs offre des applications particulières de ces matériaux dans différents dispositifs électroniques tels que des transistors, et divers dispositifs opto-électroniques pour la génération et la détection d'un rayonnement électromagnétique (photonique).

Une propriété importante et distinctive d'un semi-conducteur est la dépendance en température de sa conductivité, c'est à dire, le fait que la conductivité des semi-conducteurs augmente lorsque la température augmente, alors que la conductivité dans les métaux diminue lorsque la température augmente. Un des paramètres importants qui déterminent souvent la gamme d'applications d'un semi-conducteur donné est le gap fondamental de bande d'énergie, ou comme il est fait référence dans la description qui suit, l'énergie du gap E_g , (la séparation d'énergie entre la bande de valence et celle de conduction), qui est typiquement dans la gamme comprise entre 0 et environ $5 eV$ pour les semi-conducteurs. Il convient de noter, cependant, que pour les semi-conducteurs les limites à la fois de la résistivité (entre environ 10^{-4} et $10^8 \Omega m$) et la limite supérieure de l'énergie du gap (de l'ordre de $5 eV$) ne sont qu'une estimation. Certains matériaux quasi isolants par exemple le diamant, ayant un gap d'environ $5,5 eV$ présentent également des propriétés semi-conductrices si ils sont correctement traités (par exemple dopés) pour des applications dans des dispositifs à semi-conducteurs.

2.2 Classification des solides selon la théorie des bandes

La structure de bande électronique d'un solide peut expliquer la différence entre les métaux, les semi-conducteurs, et les isolants (voir figure 2.1). Premièrement, il faut souligner que les bandes d'énergie vides, qui ne contiennent pas d'électrons, ne contribuent pas à la conductivité électrique d'un matériau. De même, si des bandes complètement remplies contiennent des électrons, ils ne contribuent pas à la conductivité électrique, car les porteurs de charge sont incapables de gagner de l'énergie (quand un champ électrique est appliqué) en raison du fait que tous les niveaux d'énergie sont occupés. En comparaison, les bandes partiellement remplies contiennent à la fois des électrons et des niveaux d'énergie inoccupés à des énergies plus élevées. Ces derniers permettent aux porteurs de charge d'acquérir de l'énergie en présence d'un champ électrique appliqué et, par conséquent, les porteurs de charge dans une bande partiellement remplie peuvent contribuer à la conductivité électrique du matériau. Dans le cas des métaux, la structure électronique de bande conduit à un remplissage incomplet de la bande d'énergie occupée la plus élevée, ou encore à une superposition de l'énergie entre une bande pleine et une bande vide (le cas représenté sur la figure 2.1.) L'amplitude de l'écart d'énergie séparant la bande remplie la plus élevée (valence) et la bande vide la plus basse (conduction) distingue un semi-conducteur d'un isolant.

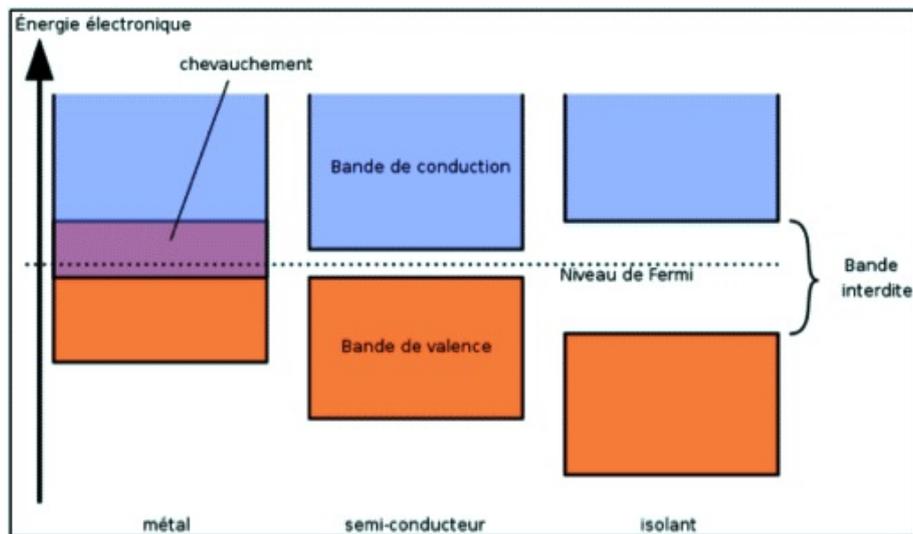


FIGURE 2.1 – Présentation schématique d'un diagramme de bande pour (a) métal, (b) semi-conducteur et (c) isolant

Remarque : Il faut distinguer deux genres d'isolant :

- Isolant par large bande interdite, dans ce cas on peut, avec des traitements spécifiques, surmonter cette barrière et l'isolant sera conducteur (e.g : diamant), ce genre d'isolant est considéré parfois comme un semi-conducteur.
- Isolant par charges d'espace (e.g : verre), quand on applique un champ électrique à ce genre d'isolant on remplit des états pièges ce qui crée un champ interne et bloque le champ appliqué.

Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, la bande remplie la plus élevée (valence) est séparée de la bande vide la plus faible (conduction) par une bande interdite relativement étroite (1.12 eV pour le silicium, 1.42 eV pour le GaAs), et à $T = 0 K$ il n'y a pas d'électrons dans la bande de conduction. Cependant, dans les semi-conducteurs les plus

courants, la bande d'énergie interdite E_g est suffisamment petite, de sorte qu'à la température ambiante, les électrons provenant de la partie supérieure de la bande de valence sont excités thermiquement vers la bande de conduction, où ils peuvent contribuer au transport dans le matériau. Dans les isolants, l'énergie du gap E_g est d'autant plus grande (par rapport aux semi-conducteurs "classiques", e.g : 5.5 eV pour le diamant), et, à la température ambiante, la probabilité d'excitation thermique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction est très faible. Dans la figure 2.1, l'énergie de Fermi, ou le niveau de Fermi, E_F définit l'énergie de référence pour la probabilité d'occupation des états électroniques. Ainsi, dans les métaux E_F se situe dans une bande permise partiellement remplie, comme représenté sur la figure 2.1, alors que, dans les semi-conducteurs et les isolants E_F est positionné à l'intérieur de la bande interdite.

2.3 Notion de gap direct et indirect

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : Le diagramme $E(k)$ Énergie(Vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrémités des bandes de conduction et de valence. Ces extrémités représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où les densités de porteurs, type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction, sont importantes.

On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à une même valeur du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ (cas du *GaAs*). Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ (cas de *Si*).

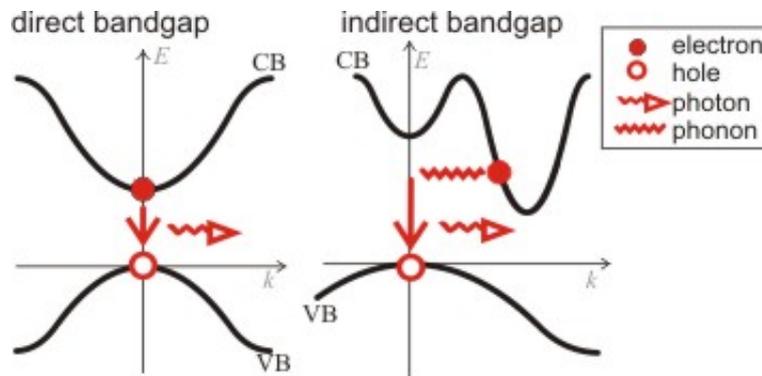


FIGURE 2.2 – Gap d'énergie direct et indirect

En effet, lors de la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et donc création d'une paire *électron – trou* (voir section 2.5) ou lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, il faut conserver :

- L'énergie (relation scalaire)
- L'impulsion (relation vectorielle)

Lorsqu'un semi-conducteur est à gap direct, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait à quantité de mouvement $\hbar k$ constante puisque l'impulsion d'un photon est négligeable devant celle de l'électron. La conservation

de l'impulsion est alors automatiquement assurée. Cette transition s'observe, par exemple, lorsque le semi-conducteur absorbe un photon de longueur d'onde :

$$\lambda(\mu m) = \frac{1.240}{E_g(eV)} \quad (2.3.1)$$

ou inférieure, où E_g est l'énergie de gap. De même, un électron de la bande de conduction peut facilement se recombiner avec un trou en émettant un photon d'énergie λ ; c'est ce que l'on appelle une transition radiative. Ce phénomène est utilisé dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser.

Dans un semi-conducteur à gap indirect, comme le silicium, les choses sont plus complexes. Pour qu'un électron de conduction, d'impulsion $\hbar k$, se recombiner avec un trou d'impulsion nulle de la bande de valence, il faut, pour conserver l'impulsion, faire appel aux phonons du réseau (l'énergie du phonon créé est typiquement de l'ordre de 0.01 à 0.03 eV). Un phonon participe au processus de recombinaison pour assurer la conversion de l'impulsion (grâce à l'impulsion du réseau cristallin). Ceci rend la combinaison radiative beaucoup moins probable que dans le cas des semi-conducteurs à gap direct. Par conséquent, les semi-conducteurs à gap indirect sont des mauvais émetteurs de lumière.

Tout ceci s'applique aussi à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ainsi, dans le cas d'un gap indirect, on ne peut exciter optiquement le semi-conducteur que s'il intervient un phonon de vecteur d'onde k . Les semi-conducteurs à gap indirect sont donc aussi de mauvais absorbeurs de lumière.

2.4 Masse effective

Le concept de la masse effective est une notion importante pour la description de la dynamique du mouvement des électrons dans un cristal. Dans les semi-conducteurs, la présence du potentiel cristallin périodique modifie les propriétés des électrons, d'où une masse de l'électron qui est différente de la masse de l'électron libre. La masse effective (m^*) désigne typiquement la valeur déterminée expérimentalement de la masse de l'électron, et elle est habituellement donnée en fonction de la masse de l'électron libre (m^*/m^0). Pour les différents semi-conducteurs, ce rapport peut être légèrement supérieur ou inférieur à l'unité. Afin de dériver une expression de la masse effective en fonction des paramètres de structure de bandes électroniques, nous rappelons que, pour un paquet d'ondes, la vitesse de groupe ($v_g = d\omega/dk$) peut être écrite comme : ($\omega = E/\hbar$)

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (2.4.1)$$

et l'accélération a comme :

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (2.4.2)$$

dE/dk est connu, et dk/dt peut être évalué à partir de l'expression ($p = \hbar k$)

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Et donc :

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} F \quad (2.4.3)$$

où F est la force agissant sur un électron. En comparant cette équation avec une équation d'accélération ($a = F/m$) on peut écrire :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$$

ou :

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2.4.4)$$

Autrement dit, la masse effective du porteur est inversement proportionnelle à la courbure d'une bande électronique $E(k)$. Ceci implique que la masse effective du porteur peut être déterminée à partir de la structure de bande électronique, ou de la relation $E(k)$.

2.5 Electrons et trous dans un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur intrinsèque qui ne contient pas d'impuretés ou de défauts, à des températures supérieures à $0K$ des électrons excités thermiquement sont promus de la bande de valence à la bande de conduction. La contribution au courant d'une bande pleine moins un électron peut se représenter comme la contribution au courant d'une particule de charge positive appelée trou. Les transitions électroniques à travers le gap d'énergie vers la bande de conduction conduisent à une génération spontanée des trous dans la bande de valence, et les porteurs générés sont décrits sous forme de paires *électron – trou*. Après un mouvement aléatoire à travers le réseau, l'électron dans la bande de conduction rencontre un trou et subit une transition de recombinaison. La génération de paires *électron – trou* et leur recombinaison ultérieure est un processus continu, et le temps moyen entre la génération et la recombinaison est appelée *durée de vie* du porteur de charge. Au cours de ce processus de génération de paires *électron – trou*, la concentration des électrons (notée n) dans la bande de conduction est égale à la concentration des trous (notée p) dans la bande de valence. Ceci peut être exprimé sous la forme :

$$n = p = n_i \quad (2.5.1)$$

où n_i est la concentration de porteurs intrinsèques.

Les électrons et les trous dans les bandes de conduction et de valence, respectivement portant des charges électroniques négatives et positives, sont appelés porteurs libres de charge. En présence d'un champ électrique ξ , les porteurs libres de charge atteignent la vitesse de dérive v , et donnent une densité de courant J . Rappelons que les électrons et les trous auront des vitesses de dérive dans des directions opposées. Dans le cas de la loi d'Ohm ($J = \sigma \xi$, où σ est la conductivité) la vitesse de dérive est proportionnelle au champ électrique appliqué. Pour l'électron $v_n = -\mu_n \xi$ et la constante de proportionnalité μ_n est appelée la mobilité des électrons. La mobilité est une mesure de la fréquence des événements de dispersion et est liée à la durée de relaxation de diffusion τ comme $\mu_n = q\tau/m^*$ où $q = 1.602 \times 10^{-19}C$ est la valeur absolue de la charge électronique élémentaire. Il faut noter que dans ce cas le sens de la vitesse de dérive est opposé à la direction du champ électrique, étant donné que les porteurs de charge, des électrons, sont chargés négativement. La densité de courant des électrons et des trous peut être écrite comme $J_n = -nqv_n$ et $J_p = pqv_p$ respectivement. Ainsi, les densités de courant des électrons et des

trous sont dans le même sens, étant donné que leurs vitesses de dérive correspondantes sont dans les directions opposées. La conductivité σ pour des électrons et des trous peut être écrite comme $\sigma_n = nq\mu_n$ et $\sigma_p = pq\mu_p$. Puisque les deux, électrons et trous, contribuent au courant dans les semi-conducteurs intrinsèques ($n = p$), la conductivité totale σ doit, en principe, être exprimée comme :

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (2.5.2)$$

où μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous respectivement.

2.6 La densité d'états et la fonction de distribution de Fermi-Dirac

L'un des objectifs les plus importants dans la description d'un semi-conducteur par rapport à ses propriétés électriques et optiques consiste à déterminer à la fois les concentrations de porteurs et les distributions d'énergie. Ceci exige la connaissance de (i) la probabilité d'occupation par un porteur d'un état d'énergie E et (ii) la densité d'états disponibles, ou densité d'états (*DOS*). La distribution de l'énergie des porteurs est, généralement, décrite par la statistique de Fermi-Dirac.

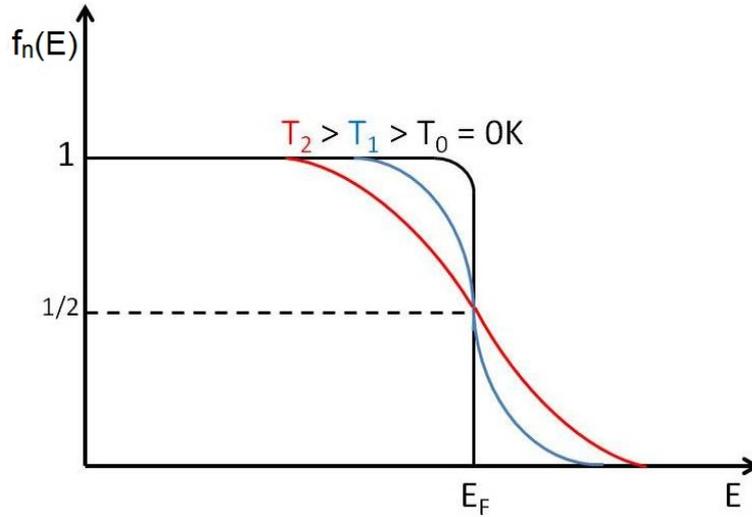


FIGURE 2.3 – La fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_n(E)$

Plus précisément, la probabilité qu'un électron occupe un état à l'énergie E est décrite par la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_n(E)$, qui, pour les électrons, est :

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_B T] + 1} \quad (2.6.1)$$

où E_F est l'énergie de Fermi (ou le niveau de Fermi), qui est définie comme l'énergie pour laquelle $f_n(E) = 1/2$, autrement dit la probabilité de l'occupation est $1/2$, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Alors, la fonction de distribution pour les trous sera :

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{\exp[(E_F - E)/k_B T] + 1} \quad (2.6.2)$$

Dans un semi-conducteur, les électrons mobiles sont ceux qui occupent les états d'énergie E supérieure à E_c l'énergie du bas de la bande de conduction. Dans l'analyse et la description des différents processus dans un semi-conducteur, il est indispensable de calculer la concentration des électrons dans la bande de conduction. Dans ce cas, la concentration totale des électrons est proportionnelle :

- au nombre d'états par unité de volume et par unité d'énergie (la *DOS*, $g(E)$) dans l'intervalle d'énergie entre E et $E + dE$.
- à la probabilité pour un électron d'occuper un état d'énergie E ($f_n(E)$).

Le nombre total d'électrons dans la bande de conduction peut être déterminé par l'intégrale sur l'énergie de la fonction $g_n(E)f_n(E)$ depuis E_c jusqu'à l'énergie du maximum de la bande de conduction. La difficulté dans l'évaluation de l'intégrale dans un tel cas est dû au fait qu'elle nécessiterait l'introduction d'un paramètre supplémentaire lié à la largeur de la bande de conduction. Cependant, étant donné que le niveau de Fermi est, en général, bien en dessous du haut de la bande de conduction et que la fonction $f_n(E)$ décroît très rapidement avec l'énergie, la limite supérieure pour l'intégration peut être remplacée par l'infini, et donc, le nombre total d'électrons dans la bande de conduction est :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_n(E) f_n(E) dE \quad (2.6.3)$$

De même façon, pour les trous dans la bande de valence, le nombre total des trous peut être exprimé comme :

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_p(E) f_p(E) dE \quad (2.6.4)$$

Ainsi, l'évaluation du nombre total d'électrons et de trous dans leurs bandes respectives nécessite la connaissance de la *DOS* $g(E)$. De l'analyse du cas d'un électron dans une boîte en trois dimensions (un cube de côté L) l'expression de son énergie est :

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.6.5)$$

où le point (n_x, n_y, n_z) dans l'espace tridimensionnelles (k_x, k_y, k_z) correspond à un état d'énergie quantique. Il faut noter que la considération du spin de l'électron implique deux états quantiques. Ainsi, en comptant le nombre de (n_x, n_y, n_z) états par unité de volume dans l'intervalle d'énergie entre E et $E + dE$, les expressions de la *DOS* peuvent être déterminées. Le volume d'une cellule unitaire dans l'espace K , occupé par un état avec un k spécifique, est $(2\pi/L)^3$ ou $(2\pi)^3/V$. Afin d'évaluer le nombre d'états électroniques (dN) sur l'intervalle entre k et $k + dk$, le volume sphérique entre k et dk , $4\pi k^2 dk$, est divisé par 2. Ce résultat doit également être multiplié par un facteur deux pour tenir compte du fait que chaque état avec une valeur spécifique de k peut être occupé par deux électrons avec des spins opposés. Ainsi, l'expression de dN peut être écrite comme :

$$dN = V \frac{k^2 dk}{\pi^2} \quad (2.6.6)$$

Pour une bande parabolique, on peut écrire $k = [2m_n^*(E - E_c)/\hbar^2]^{1/2}$, et $kdk = m_n^* dE/\hbar^2$, et donc, la *DOS* peut être écrite par :

$$g_n(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = 4\pi (2m_n^*/\hbar^2)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.6.7)$$

Alors, les expressions de la *DOS* pour les bandes de conduction et valence seront respectivement :

$$g_n(E) = 4\pi(2m_n^*/\hbar^2)^{3/2}(E - E_c)^{1/2} \quad (2.6.8)$$

$$g_p(E) = 4\pi(2m_p^*/\hbar^2)^{3/2}(E_v - E)^{1/2} \quad (2.6.9)$$

La fonction de Fermi-Dirac peut être exprimée sous une forme plus simplifiée ; puisque $k_B T$ à la température ambiante est d'environ $0,026\text{eV}$, $E - E_F \gg k_B T$, et donc, pour des énergies suffisamment grandes, la fonction de Fermi-Dirac (équation 2.6.1) est réduite à la fonction classique de Maxwell-Boltzmann, et l'équation 2.6.1 peut être approchée par :

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_B T] + 1} \cong \exp[-(E - E_F)/k_B T] \quad (2.6.10)$$

En remplaçant l'équation 2.6.8 dans l'équation 2.6.3, la concentration des électrons dans la bande de conduction peut être exprimée comme :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_n(E) f_n(E) dE = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_n) \quad (2.6.11)$$

où $F_{1/2}(\eta_n)$ est l'intégrale de Fermi :

$$F_{1/2}(\eta_n) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \eta_n)} \quad (2.6.12)$$

avec

$$\eta_n = (E_F - E_c)/k_B T. \quad (2.6.13)$$

Le terme

$$N_c = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.6.14)$$

est désigné comme la *DOS effective* de la bande de conduction. Il faut noter que dans cette expression pour des matériaux comme le silicium (avec plusieurs minima avec des masses effectives anisotropes) on utilise une masse effective $m_{nd}^* = 6^{2/3}(m_l^* m_t^{*2})^{1/3}$ pour le calcul de *DOS* (m_l^* et m_t^* sont les masses effectives longitudinale et transversale respectivement).

Dans la même logique, en remplaçant l'équation 2.6.9 dans l'équation 2.6.4, la concentration de trous dans la bande de valence peut être exprimée comme :

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_p(E) f_p(E) dE = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_p) \quad (2.6.15)$$

où

$$\eta_p = (E_v - E_F)/k_B T \quad (2.6.16)$$

et

$$N_v = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.6.17)$$

est la *DOS effective* de la bande de valence

	Si	Ge	GaAs
$N_c(\text{cm}^{-3})$	2.8×10^{19}	1×10^{19}	4.7×10^{17}
$N_v(\text{cm}^{-3})$	1×10^{19}	6×10^{18}	7×10^{18}

TABLE 2.1 – N_c et N_v pour quelques semi-conducteurs à la température ambiante

Pour $\eta \leq -3$, $F_{1/2}(\eta)$ est approximée par $\exp(\eta)$, et dans ce cas, la concentration des électrons dans la bande de conduction peut être écrite comme : $(E_c - E_F \geq 3k_B T)$

$$n = N_c \exp[(E_F - E_c)/k_B T] \quad (2.6.18)$$

ou

$$n = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[(E_F - E_c)/k_B T]. \quad (2.6.19)$$

De la même façon, la concentration des trous sera : $(E_F - E_v \geq 3k_B T)$

$$p = N_v \exp[(E_v - E_F)/k_B T] \quad (2.6.20)$$

ou

$$p = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[(E_v - E_F)/k_B T]. \quad (2.6.21)$$

Pour résumer brièvement, à partir de la densité effective d'états et de la probabilité d'occupation de ces états (la fonction de distribution de Fermi-Dirac), la distribution résultante des porteurs en fonction de l'énergie pour un semi-conducteur intrinsèque peut être calculée. Ces résultats sont montrés sur la figure 2.4. Dans le cas de la bande de conduction, on peut déduire de cette figure que, bien que la *DOS* augmente avec l'énergie, la fonction de distribution de Fermi-Dirac devient très faible pour les énergies plus élevées; ainsi, la distribution résultante des porteurs en fonction de l'énergie, le produit $g_n(E)f_n(E)$, diminue rapidement au-dessus du bord de bande de conduction. Des considérations analogues s'appliquent au cas de la bande de valence. (A noter que dans ce cas, l'énergie croissante est dans la direction opposée à celle de l'énergie d'électrons).

Il est important à ce stade de faire la distinction entre un semi-conducteur *dégénéré* et *nondégénéré*. Les conditions de $E_F - E_v \geq 3k_B T$ et $E_c - E_F \geq 3k_B T$ utilisées précédemment impliquent que la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie interdite doit être éloigné d'au moins $3k_B T$ à partir des bords de la bande de conduction ou de celle de valence; pour un tel cas, le semi-conducteur est appelé *nondégénéré*. Pour le cas où le niveau de Fermi est positionné à une distance inférieure à $3k_B T$ des bords de la bande, ou à l'intérieur de l'une des bandes, le semi-conducteur est dénommé *dégénéré*.

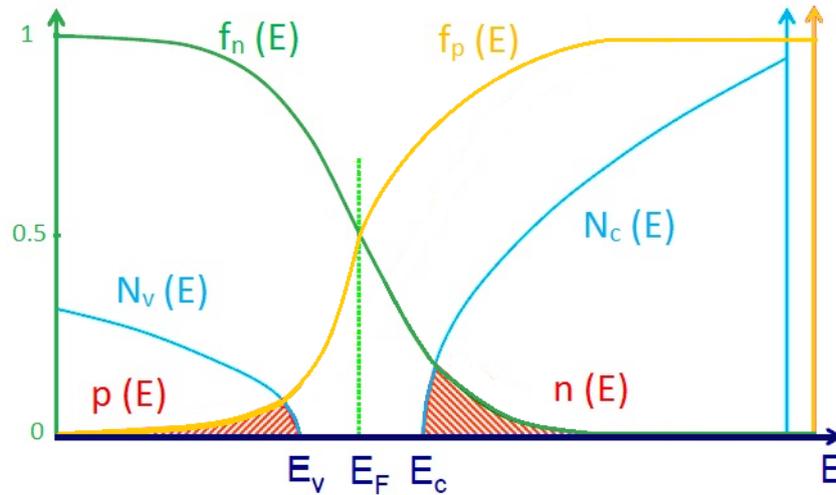


FIGURE 2.4 – Diagramme de la densité effective d'états, de la fonction de distribution de Fermi-Dirac et de la concentration des porteurs

2.7 Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

Dans un semi-conducteur non-dégénéré à l'équilibre thermodynamique, les densités des électrons et des trous sont constantes pour une température donnée. Le produit de ces deux densités, dans ce cas, est égale à la densité intrinsèque des porteurs au carré :

$$np = n_i^2 \quad (2.7.1)$$

La concentration intrinsèque des porteurs est spécifique pour un semi-conducteur donné et est reliée à N_c et N_v comme :

$$np = n_i^2 = N_c N_v \exp[(E_v - E_c)/k_B T] = N_c N_v \exp(E_g/k_B T) \quad (2.7.2)$$

Cette relation, appelée la *loi d'action de masse*, permet (à l'équilibre thermodynamique) de déterminer la concentration des électrons si celle des trous est connue et vice versa. Elle signifie que, même si les paires *électron - trou* peuvent être créées et recombinées en continu, le produit des concentrations np reste constant. Elle indique également que, pour un semi-conducteur non-dégénéré à l'équilibre thermodynamique, ce produit dépend de :

- N_c et N_v
- E_g
- T

et qu'il est, donc, indépendant de la position du niveau de Fermi et des concentrations individuelles des électrons et des trous. Autrement dit, indépendamment du dopage, le produit np est constant pour une température donnée T . La densité intrinsèque des porteurs peut être écrite comme :

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g/2k_B T) \quad (2.7.3)$$

	Si	Ge	GaAs
$E_g(eV)$	1.12	0.67	1.42
$n_i(cm^{-3})$	1×10^{10}	2.5×10^{13}	2×10^6

TABLE 2.2 – n_i la densité intrinsèque des porteurs pour quelques semi-conducteurs à la température ambiante

2.7.1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est celui qui ne contient pas d'impuretés. Dans un tel cas, l'activation thermique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction produit (i) un électron libre dans la bande de conduction et (ii) un trou libre dans la bande de valence, et les concentrations des électrons et des trous sont égales.

Typiquement, les semi-conducteurs intrinsèques sont non dégénérés, les concentrations de porteurs, vu la section précédente, peuvent être écrites comme :

$$n_i = N_c \exp[(E_i - E_c)/k_B T] \quad (2.7.4)$$

$$n_i = N_v \exp[(E_v - E_i)/k_B T] \quad (2.7.5)$$

et dans ce cas $E_F = E_i$. Les densités effectives pour les bandes de conduction et valence, respectivement, peut être écrites par :

$$N_c = n_i \exp[(E_c - E_i)/k_B T] \quad (2.7.6)$$

$$N_v = n_i \exp[(E_i - E_v)/k_B T]. \quad (2.7.7)$$

Remplaçant ces deux dernières dans les équations 2.6.18 et 2.6.20 on obtient :

$$n = n_i \exp[(E_F - E_i)/k_B T] \quad (2.7.8)$$

$$p = n_i \exp[(E_i - E_F)/k_B T] \quad (2.7.9)$$

L'énergie intrinsèque de Fermi peut être dérivée des deux équations de n_i comme :

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (2.7.10)$$

et comme $(N_v/N_c) = (m_p^*/m_n^*)^{3/2}$, on peut aussi écrire :

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right) \quad (2.7.11)$$

cette équation montre que, si $m_p^* = m_n^*$, le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque se situe au milieu du gap. Réellement, $m_p^* \neq m_n^*$, ce qui produit une légère déviation du niveau de Fermi de mi-gap.

Comme mentionné précédemment (section 2.5), dans les semi-conducteurs, les deux types de porteurs, électrons et trous, contribuent au courant. Ainsi, en général, la conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque est exprimée par :

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (2.7.12)$$

A partir des équations des densités effectives et des concentrations dans un semi-conducteur intrinsèque on peut écrire :

$$n = p = \text{constant} \times T^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T) \quad (2.7.13)$$

et la conductivité σ :

$$\sigma = \text{constant} \times q(\mu_n + \mu_p) T^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T) = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_B T) \quad (2.7.14)$$

Ainsi, en traçant $\ln\sigma$ en fonction de $1/T$ (ce qui donne une ligne droite), l'énergie de gap E_g peut être dérivée à partir de la pente de $(-E_g/2k_B)$ dans un semi-conducteur intrinsèque.

2.7.2 Semi-conducteur extrinsèque

La mise à disposition de porteurs de charge dans les bandes de valence et de conduction est considérablement affectée par la présence d'atomes étrangers incorporés dans la structure cristalline intentionnellement ou non.

Dans certains semi-conducteurs, des impuretés sont délibérément introduites pour produire des matériaux et des dispositifs avec des propriétés souhaitées. Dans ce cas, le matériau est appelé extrinsèque, et le processus d'ajout des impuretés dans le réseau est appelé dopage. Des porteurs libres sont fournis par les dopants lorsque ceux-ci sont ionisés. L'ionisation des dopants dépend de l'énergie thermique et de la position du niveau d'impuretés dans la bande d'énergie du semi-conducteur.

Les impuretés incorporées qui fournissent des électrons à la bande de conduction sont appelés *donneurs* et le semi-conducteur sera dopé type-*n*, et ceux qui fournissent des trous à la bande de valence sont des *accepteurs* et le semi-conducteur sera de type-*p*. Les échantillons étudiés durant la thèse sont non dopés intentionnellement.

L'incorporation d'impuretés conduit à un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction dans le cas d'un dopage de type-*n* ou vers la bande de valence dans le cas d'un dopage de type-*p*.

Il faut noter que le silicium amorphe hydrogéné est considéré comme un semi-conducteur intrinsèque puisqu'aucune impureté dopante n'est introduite volontairement durant sa réalisation. Toutefois, les défauts présents dans la bande interdite (Par exemple les liaisons pendantes non satisfaites, voir plus loin) fixent le niveau de Fermi à une position plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence. Le *a-Si:H* est donc intrinsèque (Pas de dopants) mais plutôt de type-*n*

2.8 Propriétés des porteurs hors équilibre

Les processus importants liés à l'excès de porteurs par rapport à l'équilibre dans un semi-conducteur comprennent

- La génération d'un excès de porteurs.
- La diffusion (due au gradient de concentration).
- La dérive (en raison du champ électrique appliqué).
- La recombinaison

Un semi-conducteur est considéré en état de non-équilibre si l'équation $np = n_i^2$ n'est plus satisfaite. L'injection d'un excès de porteurs par excitation optique avec un photon dont l'énergie est plus grande que l'énergie du gap, ou avec une polarisation directe par un champ électrique appliqué, est traduite par $np > n_i^2$. On distingue deux régimes :

- Injection à bas niveau (la concentration d'excès de porteurs est très petite devant celle d'équilibre).
- Injection de haut niveau (la concentration d'excès de porteurs est du même ordre de grandeur de celle du dopage).

Dans le cas de non-équilibre, la fonction de distribution de Fermi-Dirac n'est plus applicable. Pour décrire la distribution des porteurs dans ce cas, on introduit, avec certaines hypothèses, le concept de quasi niveau de Fermi E_{Fn} et E_{Fp} pour les électrons et les trous respectivement. Ce concept indique que malgré le fait que les électrons et les trous ne sont plus dans un état d'équilibre thermodynamique, on peut considérer qu'ils sont, séparément, dans un état d'équilibre dans les bandes de conduction et de valence. Autrement dit, les électrons sont en état d'équilibre dans la bande de conduction avec une quasi-énergie de Fermi E_{Fn} , et les trous sont en état d'équilibre dans la bande de valence avec une quasi-énergie de Fermi E_{Fp} , et les densités des excès de porteurs peuvent être écrites comme (voir les équations 2.6.18 et 2.6.20) :

$$n = N_c \exp[(E_{Fn} - E_c)/k_B T] \quad (2.8.1)$$

$$p = N_v \exp[(E_v - E_{Fp})/k_B T]. \quad (2.8.2)$$

A l'équilibre $E_{Fn} = E_{Fp} = E_F$, mais quand on injecte des électrons et des trous dans un semi-conducteur E_{Fn} et E_{Fp} se déplacent vers la bande de conduction et de valence respectivement. En utilisant les équations de n et p avec l'équation 2.7.2 :

$$np = n_i^2 = N_c N_v \exp[(E_v - E_c)/k_B T]$$

le produit np à l'état de non-équilibre peut être écrit comme :

$$np = n_i^2 \exp[(E_{Fn} - E_{Fp})/k_B T] \quad (2.8.3)$$

Cette description des propriétés des porteurs dans un état de non-équilibre offre une méthode utile pour l'analyse des matériaux et des dispositifs semi-conducteurs.

2.8.1 Génération-recombinaison de paires électron-trou

La photo-génération des paires dépend du coefficient d'absorption α et du rendement quantique η (rapport entre le nombre de paires électron-trou créées et le nombre de photons absorbés), le taux de génération à une profondeur x de la surface est donné par :

$$G(x) = \eta\alpha(1 - R) \exp(-\alpha x)F \quad (2.8.4)$$

où F est l'intensité lumineuse incidente et R est le coefficient de réflexion de la surface éclairée.

Ces paires photo-générées ne participent pas toutes au photo-courant, certaines d'entre elles disparaissent par recombinaison soit directe (bande à bande) soit indirecte (dans des états profonds de la bande interdite). La durée de vie des porteurs libres est définie par :

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{G} \quad \text{et} \quad \tau_p = \frac{\Delta p}{G} \quad (2.8.5)$$

pour les électrons et les trous respectivement, $\Delta n(\Delta p)$ représente l'excès des électrons (trous) libres créés sous éclairage.

2.8.2 Transport

Le transport des charges dans un semi-conducteur est, habituellement, caractérisé par deux paramètres, la mobilité $\mu_n(\mu_p)$ et la durée de vie $\tau_n(\tau_p)$ des électrons (trous). Et la photo-conductivité $\sigma_{ph}(x)$ s'écrit comme :

$$\sigma_{ph}(x) = q(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) = qG(x)(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad (2.8.6)$$

Dans le cas de *a-Si:H* intrinsèque le transport est dominé par les électrons car le produit mobilité \times durée de vie des électrons $\mu_n \tau_n$ est très supérieur à celui des trous $\mu_p \tau_p$ [8]. Par conséquent l'équation 2.8.6 peut être écrit :

$$\sigma_{ph}(x) = q\mu_n \Delta n = qG(x)\mu_n \tau_n \quad (2.8.7)$$

Expérimentalement, ce qu'on mesure est une photo-conductivité macroscopique σ_{ph} considérée comme une moyenne obtenue sur l'ensemble des $\sigma_{ph}(x)$. Si on calcule la génération moyenne dans un échantillon d'épaisseur d on obtient :

$$\bar{G} = \frac{1}{d} \int G(x) dx = \frac{1}{d} \eta(1-R)F(1 - \exp(-\alpha d)) \quad (2.8.8)$$

La photo-conductivité moyenne sera alors :

$$\bar{\sigma}_{ph} = \frac{1}{d} e(\eta \mu_n \tau_n)(1-R)F(1 - \exp(-\alpha d)) \quad (2.8.9)$$

2.9 Le Silicium Amorphe Hydrogéné *a-Si:H*

Cette thèse ne porte pas essentiellement sur le silicium amorphe hydrogéné. Toutefois, comme il s'agit d'un matériau qui a été très étudié et sur lequel les techniques décrites dans la suite ont été largement appliquées, il nous a semblé nécessaire de rédiger un court paragraphe sur ce matériau.

Le silicium amorphe, généralement abrégé (*a-Si*), est une forme non cristalline du silicium. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin dans la partie visible du spectre solaire. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité des charges électriques et en durée de vie ce qui conduit à des rendements de conversion faibles.

L'atome de silicium est tétravalent. Lorsqu'il est cristallisé, le silicium est donc solidifié de telle sorte que les atomes de silicium sont disposés l'un par rapport aux autres selon une

géométrie tétraédrique, chaque atome de silicium étant entouré par quatre autres atomes de silicium. Le silicium amorphe est caractérisé par le fait que ses atomes sont solidifiés de façon désordonnée (chaque atome de silicium est entouré par un nombre variable d'autres atomes de silicium), selon une disposition aléatoire qui ne respecte pas la géométrie tétraédrique du silicium cristallin. Il s'ensuit que certaines liaisons covalentes restent ouvertes dans le matériau, aucun autre atome de silicium ne venant les satisfaire. Ces liaisons pendantes sont considérées comme des défauts ($\sim 10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$) susceptibles d'altérer les propriétés électroniques du matériau : la mobilité et la durée de vie des porteurs de charges.

Pour éviter cet inconvénient, Spear et LeComber [9] ont montré, en 1975, la possibilité de passiver presque complètement ces liaisons par des atomes d'hydrogène pour former du silicium amorphe hydrogéné, généralement abrégé ($a\text{-Si:H}$), présentant suffisamment peu de défauts résiduels pour être utilisé dans des composants électroniques photovoltaïques. De plus, la diminution du nombre de défauts permet de pouvoir doper relativement efficacement le matériau.

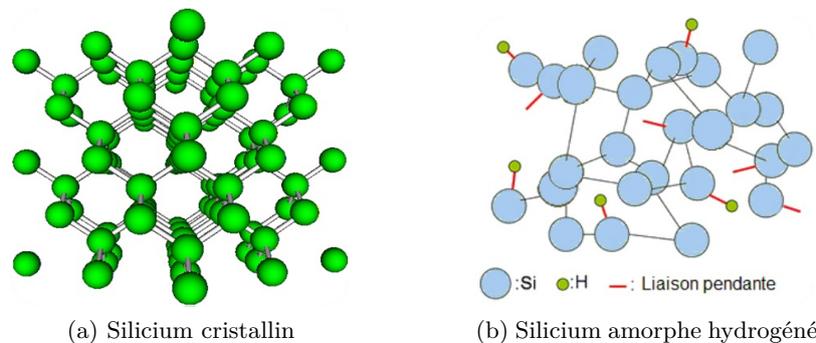


FIGURE 2.5 – Comparaison entre le silicium cristallin et le silicium amorphe hydrogéné.

2.9.1 Avantages et inconvénients

Le $a\text{-Si:H}$ peut être déposé en couches minces à basse température ($\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) sur un grand nombre de substrats (e.g : verre) formant ce qu'on appelle des films minces, permettant d'envisager une grande variété d'applications micro-électroniques. Ces dépôts nécessitent un faible investissement énergétique et donc favorisent un retour énergétique rapide, et, si on ajoute la possibilité de le déposer sur des grands surfaces, on comprend pour quoi le silicium amorphe hydrogéné est, actuellement, l'un des films minces parmi les plus utilisés pour réaliser des panneaux solaires dans le domaine de l'industrie photovoltaïque.

Toutefois, le $a\text{-Si:H}$ présente encore quelques défauts qui limitent son utilisation dans le domaine du photovoltaïque. En effet, d'une part le rendement de conversion du silicium amorphe hydrogéné reste faible comparé au silicium cristallin et d'autre part l'une des conséquences de l'incorporation de l'hydrogène est la métastabilité connue sous le nom d'effet "Staebler-Wronski" qui se traduit par une dégradation des propriétés électroniques et de transport du matériau quand il est exposé longuement à la lumière ou bien lorsqu'un courant important est injecté dans les dispositifs. Cet effet est un sérieux handicap pour les dispositifs photovoltaïques.

Pour parvenir à résoudre ces problèmes et à développer de dispositifs utilisant le silicium amorphe hydrogéné comme matériau de base (ou bien d'autres matériaux semi-conducteurs) la compréhension des phénomènes de transport est un élément clé. Les paramètres principaux sont la densité d'état, la mobilité et la durée de vie des porteurs de charge. Plusieurs techniques de mesures ont été développées pour étudier ces paramètres. Certaines permettent d'obtenir une spectroscopie de la densité d'états localisés dans la bande interdite entre le bord de bande de conduction et le niveau de Fermi d'obscurité. D'autres techniques de mesures ont permis d'obtenir les profils de champs électriques internes existant dans une cellule (P-I-N). Enfin, l'ensemble de ces mesures ont mis en évidence les problèmes liés à la recombinaison et au piégeage des porteurs. Ceci nécessite le développement de nouvelles techniques pour étudier l'impact important de la recombinaison et du piégeage sur les propriétés de transport et pour corrélérer leurs résultats avec ceux de techniques déjà existantes.

Le chapitre suivant présente quelques techniques utilisées pour réaliser cet objectif.

Chapitre 3

Techniques de caractérisation

Sommaire

3.1	Introduction	48
3.2	Conductivité à l'obscurité	48
3.3	Steady State Photo-Conductivity (SSPC)	51
3.4	Le coefficient gamma	52
3.5	Photo-courant Modulé (MPC)	55
3.5.1	Équations de base	56
3.5.2	L'expression du déphasage et de la densité d'états	57
3.6	Steady State Photocarrier Grating (SSPG)	58
3.6.1	Description de la technique SSPG	59
3.6.2	Qu'est ce qui se passe dans l'échantillon ?	62
3.7	Conclusion et intérêt du projet	63

3.1 Introduction

L'équipe Semi-conducteurs en Couches Minces (SCM) du GeePs travaille sur le développement de techniques de caractérisation et d'outils de diagnostic, d'analyse et de modélisation des propriétés électroniques de matériaux semi-conducteurs. Ses objectifs sont d'une part de mieux comprendre les phénomènes de transport électroniques spécifiques liés soit à la structure désordonnée, soit à des effets de faibles épaisseurs ou d'interface, et d'autre part de contribuer par son expertise à l'optimisation des composants ou des matériaux eux-mêmes, dans le cadre de collaborations avec des partenaires spécialisés dans leur synthèse.

Dans ce chapitre, nous présentons quelques techniques utilisées pour la caractérisation de ces propriétés et qui sont concernées par le projet de ma thèse. Toutes ces techniques (sauf la conductivité à l'obscurité) sont basées sur les propriétés de photo-conductivité des matériaux étudiés, et seules les formes spatiale et temporelle de l'excitation lumineuse varient de l'une de ces techniques à l'autre.

Les techniques qui seront mentionnées s'appliquent à des échantillons à géométrie coplanaire (Figure 3.1) : un film mince de $a\text{-Si:H}$ (ou d'autres matériaux semi-conducteurs) est déposé sur un substrat de verre et deux électrodes parallèles et ohmiques déposées sur le film permettent d'appliquer un champ électrique.

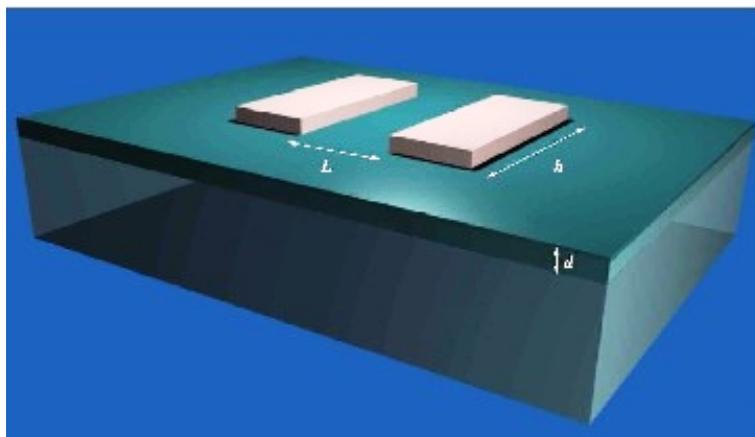


FIGURE 3.1 – Schéma représentatif d'un échantillon à géométrie coplanaire.

3.2 Conductivité à l'obscurité

C'est une technique de base parmi les techniques de caractérisation électrique. Elle peut être associée avec la mesure de photo-conductivité afin d'étudier les propriétés photo-conductrices du matériau, comme elle peut être appliquée indépendamment en fonction de la température pour extraire l'énergie d'activation liée à la position du niveau de Fermi dans le gap.

La conductivité électrique σ d'un semi-conducteur peut varier de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur selon le niveau de dopage et la température. À température ambiante, les semi-conducteurs ont typiquement une conductivité de l'ordre de 10^{-8} à $10^4 \Omega^{-1}m^{-1}$,

plus élevée que celle des isolants ($10^{-16} \Omega^{-1}m^{-1}$ pour le verre) et plus faible que celle des métaux ($\sim 10^8 \Omega^{-1}m^{-1}$ pour le cuivre).

Cette conductivité, thermiquement activée, est assurée en général par la somme de trois modes de transport [10] :

- La conduction dans les états étendus (dans les bandes de conduction et de valence)
- La conduction par saut dans des états présents dans les queues de bande de conduction et de valence (band tail hopping).
- La conduction par saut dans des états fortement localisés près du niveau de Fermi (hopping).

Le premier mode est associé à des phénomènes multiples de piégeage et dépiégeage où le porteur de charge sera capturé (piégé) par un état du gap proche de la bande, et, si la température lui permet, il peut avoir assez d'énergie pour sortir de ce piège (dépiégé) et regagner sa bande (conduction pour les électrons et valence pour les trous). Ce phénomène peut se répéter plusieurs fois lors du déplacement. Dans les modes de "hopping", le porteur de charge va "sauter" d'un état du gap (état localisé) à un autre (d'où le terme de hopping).

Les paramètres principaux qui déterminent le ou les quels de ces trois modes de conduction domine les autres sont la température et la densité d'états dans le gap du matériau. Par exemple, quand la densité d'états est très élevée dans le gap, la conduction par saut devient importante (c'est le cas pour le silicium amorphe non hydrogéné).

Lorsque la conductivité dans les états étendus prédomine, on peut écrire :

$$\sigma_{obs}(T) = \int_{E_c}^{+\infty} q\mu_n(E, T)N(E)f_n(E, T)dE + \int_{-\infty}^{E_v} q\mu_p(E, T)N(E)[1 - f_n(E, T)]dE \quad (3.2.1)$$

où $N(E)$ est la densité d'états à l'énergie E , $f_n(E, T)$ la fonction de distribution de Fermi-Dirac, $\mu_n(E, T)$ et $\mu_p(E, T)$ les mobilités des électrons et des trous respectivement.

Les développements suivants concernent principalement le silicium amorphe hydrogéné car c'est ce matériau qui a été essentiellement utilisé pour valider les techniques que nous allons présenter. Cependant, ces développements pourront s'appliquer à d'autres films minces avec des modifications mineures dans la plupart des cas.

En considérant que la conduction se fait entre E_c et $E_c + k_B T$ pour les électrons et entre $E_v - k_B T$ et E_v pour les trous et que les mobilités sont constantes pour ces niveaux d'énergie, l'équation précédente peut être simplifiée, et, prenant en compte que dans le *a-Si:H* non dopé $\mu_n \gg \mu_p$, on peut alors appliquer la statistique de Boltzmann (statistique de non dégénérescence) car la conductivité est dominée par un seul type de porteur dit majoritaire (les électrons) et en plus elle a lieu loin de niveau de Fermi E_F ($E_c - E_F \gg k_B T$).

L'expression 3.2.1 devient :

$$\sigma_{obs}(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.2.2)$$

où $\sigma_0 = q\mu_n N_c$, N_c densité équivalente d'états en bas de bande de conduction, est la conductivité au seuil de mobilité E_c . Elle varie peu avec la température : $\mu_n \propto 1/T$ et $N_c \propto T^{3/2}$.

Selon Spear et al [11] les positions de E_c et de E_F peuvent varier légèrement avec la température suivant la relation :

$$E_c - E_F = (E_c - E_F)_{T=0K} - \gamma_T T \quad (3.2.3)$$

où γ_T est le paramètre de la dépendance thermique des positions de E_c et E_F (pour le silicium amorphe hydrogéné de l'ordre de $2 - 4 \times 10^{-4} eV.K^{-1}$) et $(E_c - E_F)_{T=0K}$ est l'énergie d'activation E_a . $\sigma_{obs}(T)$ s'écrit alors :

$$\sigma_{obs}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{\gamma_T}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.2.4)$$

où $\sigma_0 \exp(\gamma_T/k)$ est la conductivité moyenne dans les états étendus. En traçant la conductivité à l'obscurité σ_{obs} en fonction de $1000/T$ (tracé d'Arrhenius) on peut déterminer l'énergie d'activation E_a .

D'un point de vue pratique, les mesures sont simples à réaliser car il s'agit de mesurer le courant produit par un échantillon soumis à une tension connue sans aucun éclaircissement. En appliquant un champ électrique ξ les porteurs sont accélérés dans l'échantillon et circulent dans la section $S = h \times d$, où h est la hauteur des électrodes et d est l'épaisseur de la couche.

La densité de courant sera alors :

$$J_{obs} = \sigma_{obs} \xi \quad (3.2.5)$$

On peut, alors, calculer la conductivité à partir de la mesure du courant I_{obs} :

$$\sigma_{obs} = \frac{I_{obs} l}{V h d} \quad (3.2.6)$$

où l est la distance entre les électrodes, et V est la tension appliquée.

Le graphe 3.2 représente un exemple du calcul de E_a avec un tracé d'Arrhenius.

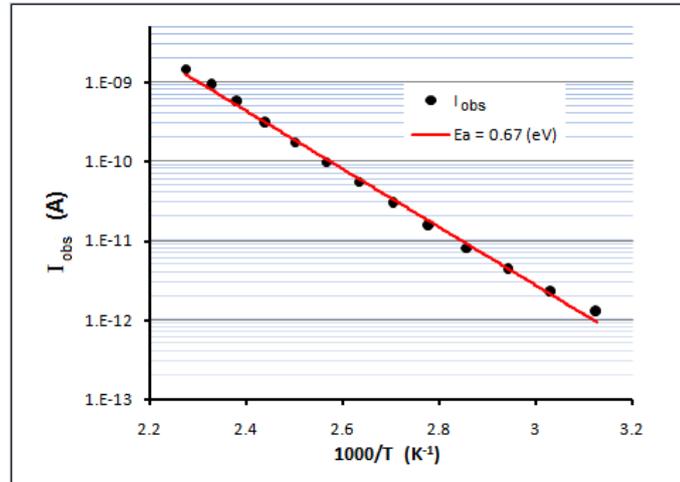


FIGURE 3.2 – Calcul de E_a à partir du tracé d'Arrhenius de la conductivité à l'obscurité pour un échantillon de silicium amorphe hydrogéné.

Il faut prendre en compte que :

- Les couches doivent être homogènes, sinon la conduction se ferait dans les couches dont la conductivité est plus importante, ce qui empêche d'avoir une bonne estimation de la conductivité du matériau.
- L'énergie d'activation de la conductivité que nous déterminons par cette méthode représente la distance entre le niveau de Fermi et la bande de mobilité à $T = 0 K$. Cependant, si on prend en considération la faible valeur répertoriée de γ_T , la position du niveau de Fermi à $T = 300 K$ déterminée avec cette formule sera identique à celle à $0 K$ à $0,09 eV$ près.

3.3 Steady State Photo-Conductivity (SSPC)

La photo-conductivité en régime permanent (SSPC), est une technique largement utilisée pour étudier les mécanismes de piégeage et de recombinaison dans des matériaux semi-conducteurs et pour extraire des paramètres liés aux défauts du matériau. Elle consiste à mesurer le photo-courant de régime permanent circulant dans un échantillon coplanaire polarisé avec une tension V et illuminé par des photons dont l'énergie est supérieure à celle du gap du matériau. Mesurant ce courant à différentes températures pour des valeurs différents de flux, on peut déduire l'évolution de la photo-conductivité ainsi que les produits mobilité \times durée de vie des porteurs majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$.

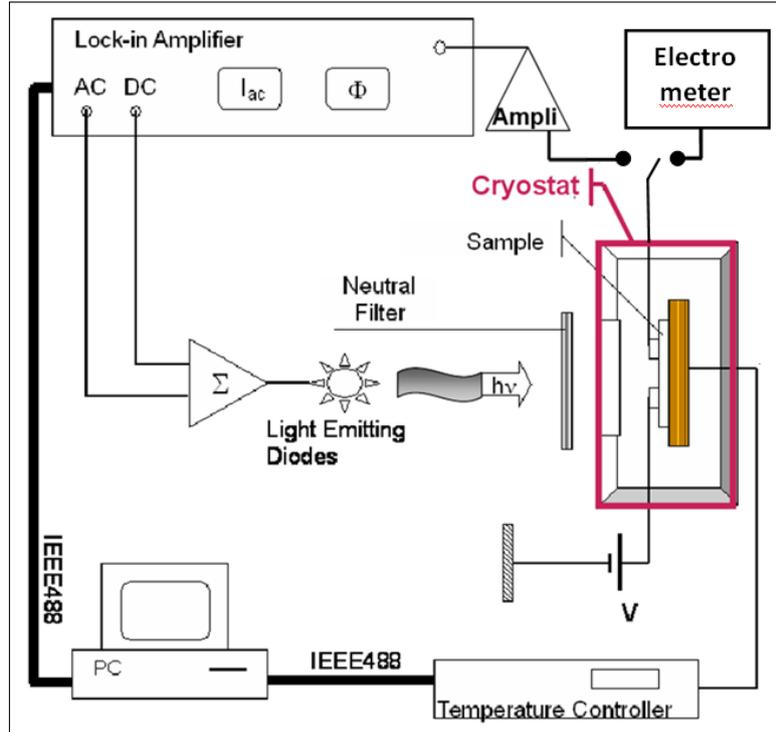


FIGURE 3.3 – Schéma du système de base de mesure de SSPC (Connexion à l'électromètre) et de mesure de MPC (Connexion à la détection synchrone).

La figure 3.3 montre le schéma du système initial développé au laboratoire pour la mesure de la SSPC. L'échantillon est placé dans un cryostat et sa température est fixée par le contrôleur de température. Une tension V lui est appliquée et le courant résultant de l'éclairement par des diodes électroluminescentes est mesuré à l'aide d'un électromètre. Un filtre neutre peut être employé pour réduire cet éclairement à la valeur voulue. L'éclairement des diodes peut être modulé pour réaliser une mesure de photo-courant modulé. Dans ce dernier cas les mesures de courant se font à l'aide d'une détection synchrone (Voir section 3.5).

À une température donnée T , si on considère que l'échantillon est soumis à un champ ξ et éclairé avec une lumière monochromatique de flux continu F_{dc} , le photo-courant I_{ph} mesuré sera continu et on peut écrire dans une tranche dx du matériau :

$$dI_{ph}(x) = h\xi\sigma_{ph}(x)dx \quad (3.3.1)$$

où x est la profondeur dans la couche et σ_{ph} est la photo-conductivité qui s'écrit : (voir §

2.8.2)

$$\sigma_{ph}(x) = q[\mu_n \Delta n(x) + \mu_p \Delta p(x)] \quad (3.3.2)$$

avec Δn et Δp l'excès des électrons et des trous du à l'illumination :

$$\Delta n = n(x) - n_0 \quad \text{et} \quad \Delta p = p(x) - p_0 \quad (3.3.3)$$

n_0 et p_0 étant leurs concentrations à l'obscurité.

Si on prend le cas où le transport est dominé par les électrons ($\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$), comme dans le *a-Si:H* par exemple, la photo-conductivité due à un flux F_{dc} peut être écrite :

$$\begin{aligned} \sigma_{ph}(x) &= q\mu_n \tau_n G(x) \\ &= q\mu_n \tau_n \eta(1-R)F_{dc} \alpha \exp(-\alpha x) \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

où η est le rendement quantique de la génération de porteurs, R est le coefficient de réflexion de la couche et α est le coefficient d'absorption correspondant à l'énergie des photons incidents.

Si on remplace $\sigma_{ph}(x)$ de l'équation 3.3.4 dans l'équation 3.3.1 on obtient :

$$dI_{ph}(x) = h\xi q\mu_n \tau_n \eta(1-R)F_{dc} \alpha \exp(-\alpha x) dx \quad (3.3.5)$$

En calculant l'intégrale entre 0 et l'épaisseur d on déduit le photo-courant total :

$$\begin{aligned} I_{ph} &= I - I_{obs} \\ &= h\xi q\mu_n \tau_n \eta(1-R)F_{dc} \int_0^d \alpha \exp(-\alpha x) dx \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Finalement, le produit $\eta\mu_n \tau_n$ des électrons sera :

$$\eta\mu_n \tau_n = \frac{I - I_{obs}}{h\xi q (1-R)F_{dc} (1 - \exp(-\alpha d))} \quad (3.3.7)$$

Dans le cas où l'énergie des photons est supérieure à celle du gap, la transition des électrons se fait bande à bande et le rendement quantique est proche de 1 [12].

Ainsi, cette technique nous donne accès à une valeur moyenne du produit mobilité \times durée de vie des porteurs majoritaires par simple mesure de photo-courant.

En effet, le lecteur aura constaté que nous avons supposé τ_n constant dans l'équation 3.3.5 ce qui peut ne pas être le cas puisque la génération lumineuse varie avec la profondeur d'absorption. Toutefois comme nous ne connaissons pas les variations de τ_n avec x nous l'avons supposé constant et l'équation 3.3.7 ne peut donner qu'une valeur moyenne du produit mobilité \times durée de vie

3.4 Le coefficient gamma

Étant largement utilisée, la SSPC est l'une des propriétés les plus étudiées des semi-conducteurs. Une large partie des études a été consacrée à expliquer la dépendance de la photo-conductivité avec la température et le flux lumineux afin de dériver des paramètres de défauts dans le matériau. Les observations expérimentales de plusieurs semi-conducteurs comme *CdS*, *Sb2S3* et *a-Si:H* ont montré que la dépendance de la photo-conductivité

avec le flux lumineux est de la forme $\sigma_{ph} \propto F^\gamma$. γ est donc le coefficient qui relie la photo-conductivité au flux lumineux, et il est défini comme :

$$\gamma = \frac{\delta \ln(\sigma_{ph})}{\delta \ln(G)} \quad (3.4.1)$$

Dans le cas de *a-Si:H*, deux caractéristique marquantes de sa photo-conductivité sont : la trempe thermique "thermal quenching" (i.e : la diminution de σ_{ph} quand T augmente dans une plage de température limitée) et la super-linéarité des valeurs de γ (i.e : $\gamma > 1$ dans la même plage de T où la trempe thermique a lieu). Ce phénomène, également observé pour quelques semi-conducteurs cristallins, a été expliqué par Rose [13] comme une conséquence d'un changement de canal de recombinaison entre deux états de défauts dont les coefficients de capture sont différents (cette procédure est nommée "la sensibilisation"). Le modèle de Rose a également prévu une dépendance explicite de γ avec la température et avec la densité d'états (DOS), montrant que lors d'une variation exponentielle de la DOS (ex : la queue de bande de conduction de *a-Si:H*) le coefficient sera donné par $\gamma = T_c/(T + T_c)$, où T_c est la température caractéristique qui décrit la diminution exponentielle de la queue de bande de conduction.

Suivant ce travail remarquable, plusieurs auteurs ont exploré le lien entre γ et la DOS. Liu et Wagner [14] ont fourni une expression analytique simple pour le coefficient γ dans le cas d'une DOS connue, et Mendoza et Pickin [15] ont pu déduire une formule explicite pour obtenir la DOS au quasi-niveau de Fermi des électrons à partir des mesures de γ . Cependant, ces auteurs ont négligé la contribution des trous et ont limité leur analyse à un seul type d'état monovalent dans le gap. Des études (Modèle-simulation) plus complètes ont été développées par Tran [16] ainsi que Shen et Wagner [17], qui ont pu reproduire l'observation expérimentale de la trempe thermique de σ et la super-linéarité de γ . Toutefois, leurs modèles conviennent seulement à des calculs numériques, et ne donnent pas une expression analytique du coefficient γ en fonction de la DOS.

Longeaud et al [18] ont fourni une expression analytique de γ valide pour une distribution arbitraire de la DOS, et ont proposé, sous certaines approximations, une formule très simple reliant la densité d'états au quasi-niveau de Fermi des électrons aux mesures expérimentales.

On considère un semi-conducteur intrinsèque qui contient m types d'états monovalents dans le gap. La définition des types d'états est donnée par Simmons et Taylor [19] selon les coefficients de capture des électrons (C_n^i) et des trous (C_p^i) avec $1 \leq i \leq m$. Pour un tel semi-conducteur, éclairé par un flux lumineux continu et uniformément absorbé créant des porteurs libres par génération bande à bande, les équations de continuité peuvent être écrites :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \sum_1^m \int_{E_v}^{E_c} [\bar{n}^i (1 - f^i) - e_n^i f^i] N^i dE \quad (3.4.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \sum_1^m \int_{E_v}^{E_c} [\bar{p}^i f^i - e_p^i (1 - f^i)] N^i dE \quad (3.4.3)$$

$$\frac{\partial f^i(E)}{\partial t} = \bar{n} + e_p^i - f^i(E) [\bar{n} + \bar{p} + e_n^i(E) + e_p^i(E)] \quad (3.4.4)$$

où $\bar{n}^i = nC_n^i$ ($\bar{p}^i = pC_p^i$) est le taux de capture d'électrons (trous) par le $i^{\text{ème}}$ type de piège, e_n^i (e_p^i) est le taux d'émission dépendant de l'énergie des électrons (trous) par le

$i^{\text{ème}}$ type de piège, G est le taux de génération bande à bande, N^i est la densité d'états du type i , et f^i est la fonction d'occupation du $i^{\text{ème}}$ type des piège sous éclairement. Prenant en considération un éclairement uniforme en régime permanent et des contacts ohmiques, on peut assumer que : $\partial n/\partial t = 0$, $\partial p/\partial t = 0$.

Si on remplace e_n^i , e_p^i , f^i , et G dans ces équations par leurs expressions :

$$e_n^i = C_n^i N_c \exp\left(-\frac{E_c - E}{k_B T}\right) \quad (3.4.5)$$

$$e_p^i = C_p^i N_v \exp\left(-\frac{E - E_v}{k_B T}\right) \quad (3.4.6)$$

$$f^i = [\bar{n}^i + e_p^i(E)] \tau^i(E) \quad (3.4.7)$$

$$G = \sum_1^m \int_{E_v}^{E_c} (\bar{n}^i \bar{p}^i - e_n^i e_p^i) \tau^i N^i dE \quad (3.4.8)$$

où $N_c(N_v)$ est la densité équivalente d'états au bas (haut) de la bande de conduction (valence), et $\tau^i(E) = 1/[\bar{n}^i + \bar{p}^i + e_n^i(E) + e_p^i(E)]$. Dans l'expression de G le terme $e_n^i e_p^i$ peut être négligé [20]. Puis, on introduit les résultats dans la définition de γ (Eq : 3.4.1), et on peut écrire :

$$\gamma \frac{\delta G}{G} = \frac{\delta \sigma}{\sigma} = \frac{q\mu_n \delta n + q\mu_p \delta p}{q(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p)G} = \frac{\mu_n \tau'_n + \mu_p \tau'_p}{\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p} \frac{\delta G}{G} \quad (3.4.9)$$

ce qui conduit à une expression général pour le coefficient γ :

$$\gamma = \frac{\frac{1}{\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p} \left[\mu_n \left(1 + \sum_1^m C_p^i \int f^i \tau^i N^i dE \right) + \mu_p \left(1 + \sum_1^m C_n^i \int (1 - f^i) \tau^i N^i dE \right) \right]}{\sum_1^m C_n^i \int (1 - f^i) (\bar{p}^i + e_p^i) \tau^i N^i dE \left(1 + \sum_1^m C_p^i \int f^i \tau^i N^i dE \right) + \sum_1^m C_p^i \int f^i (\bar{n}^i + e_n^i) \tau^i N^i dE \left(1 + \sum_1^m C_n^i \int (1 - f^i) \tau^i N^i dE \right)} \quad (3.4.10)$$

À partir de cette expression, plusieurs approximation seront possibles selon les propriétés du semi-conducteur, les conditions expérimentales et bien sûr l'information qu'on veut extraire. Par exemple, dans le cas où les électrons sont les porteurs majoritaire, en négligeant la contribution des trous on obtient :

$$\frac{N(E_{tn}) C_n}{\mu_n} = \frac{G}{k_B T \mu_n n} \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = \frac{qG}{k_B T \sigma} \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) \quad (3.4.11)$$

où $N(E_{tn})$ est la densité d'états au quasi-niveau de Fermi des électrons piégés. Comme les électrons sont les porteurs majoritaire, $E_{tn} \approx E_{fn}$, E_{fn} étant le quasi-niveau de Fermi des électrons libres sous éclairement. Ceci nous permet de calculer la position d'énergie à partir du photo-courant :

$$E_c - E_{fn} = k_B T \ln \left(\frac{S q \xi \mu_n N_c}{I_{ph}} \right) \quad (3.4.12)$$

où S est la surface de la section transversale de conduction traversée par le photo-courant.

Ces deux équations permettent, en utilisant l'évolution du coefficient γ en fonction du flux et/ou en fonction de la température, de réaliser une spectroscopie de la quantité

NC/μ qui dépend de la densité d'états qui interagissent avec les électrons libres. De la même façon, on peut obtenir des formules similaires dans le cas où les trous sont les porteurs majoritaires.

Dans le même article [18], Longeaud et al ont utilisé une comparaison avec la technique MPC pour illustrer la possibilité de remplacer la variation du courant continu (δG_{dc}) par une petite perturbation alternative à faible fréquence (G_{ac}) dans le calcul de γ , et donc écrire :

$$\frac{I_{ac}}{I_{dc}} = \gamma \frac{G_{ac}}{G_{dc}} \quad (3.4.13)$$

Le coefficient γ peut donc être mesuré soit totalement en DC en mesurant le photo-courant I_{dc} pour une génération G_{dc} et son accroissement δI_{dc} pour une génération $G_{dc} + \delta G_{dc}$, soit en DC et AC en mesurant le photo-courant I_{ac} résultant d'un petit éclairement à faible fréquence G_{ac} superposé à la génération continue G_{dc} engendrant le courant I_{dc} .

3.5 Photo-courant Modulé (MPC)

La technique MPC, proposée par Oheda [21], est une méthode pratique et efficace pour étudier la densité d'états (DOS) dans des semi-conducteurs intrinsèques amorphes et cristallins. Dans cette expérience, l'échantillon est éclairé par un flux constant de lumière légèrement modulé à une pulsation ω . Le module du courant alternatif I_{ac} résultant du taux de génération alternatif G_{ac} , ainsi que le déphasage ϕ entre I_{ac} et G_{ac} , sont enregistrés et utilisés pour extraire des informations sur la DOS.

Toutefois, le travail d'Oheda a été basé sur un seul type de porteur et de piège. Plusieurs années plus tard, Brüggemann et al [22] ont fourni une formule analytique simple qui relie la DOS à une énergie donnée au rapport du sinus de déphasage ($\sin\phi$) par le module du photo-courant alternatif (I_{ac}). L'approximation utilisée nécessite que la fréquence de mesure soit suffisamment élevée. Puis, Longeaud et Kleider [23] ont développé un calcul général du photo-courant I_{ac} à partir des équations de continuité des deux types de porteurs (électrons et trous) et prenant en compte un seul type d'états monovalents de coefficients de capture C_n et C_p . Ils ont montré qu'il faut distinguer deux régimes :

- **Haute fréquence (MPC-HF)** : où le déphasage est déterminé par des processus de piégeage et dépiégeage. Ce régime donne une spectroscopie de la quantité NC/μ .
- **Basse fréquence (MPC-LF)** : où le déphasage est très faible et le photo-courant alternatif (I_{ac}) est relié à la recombinaison des porteurs. Ce régime donne une spectroscopie de la DOS.

Ensuite, plusieurs études analytiques ont été proposées prenant en compte les deux types de porteurs ainsi que plusieurs types d'états [24–28].

Un schéma du système de base de mesure de MPC est présenté sur la figure 3.3. Le module du courant et son déphasage avec l'excitation lumineuse sont mesurés à l'aide d'une détection synchrone.

Dans la suite nous présentons les équations de base ainsi que les expressions obtenues pour chaque régime sans entrer dans les détails de calcul. Il faut remarquer que les calculs présentés concernent un seul type d'états monovalent caractérisés par leurs coefficients de capture des électrons (C_n) et des trous (C_p), et leur densité d'états $N(E)$.

3.5.1 Équations de base

On considère un échantillon semi-conducteur coplanaire éclairé uniformément avec un lumière monochromatique modulée à une fréquence angulaire ω . Le photo-courant produit sera :

$$I = Sq\xi (\mu_n n + \mu_p p) \quad (3.5.1)$$

Selon la statistiques de Shockley-Read, les équations de continuité et la variation au cours du temps de la fonction d'occupation $f(E)$ d'un état situé à l'énergie E dans le gap sont données par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \int_{E_\nu}^{E_c} [\bar{n} (1 - f) - e_n f] N dE \quad (3.5.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \int_{E_\nu}^{E_c} [\bar{p} f - e_p (1 - f)] N dE \quad (3.5.3)$$

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \bar{n} + e_p - f(E) [\bar{n} + \bar{p} + e_n(E) + e_p(E)] \quad (3.5.4)$$

où $\bar{n} = nC_n$, $\bar{p} = pC_p$, $e_n(E)$ et $e_p(E)$ sont les taux d'émission des électrons libres et des trous depuis un état d'énergie E vers la bande de conduction et de valence respectivement. Ils peuvent être écrits :

$$e_n(E) = C_n N_c \exp\left[-\frac{E_c - E}{kT}\right] \quad (3.5.5)$$

et

$$e_p(E) = C_p N_\nu \exp\left[-\frac{E - E_\nu}{kT}\right] \quad (3.5.6)$$

Comme l'excitation lumineuse est constituée d'une composante continue et d'une petite perturbation sinusoïdale, ces deux composantes apparaissent dans les quantités n , p et f et seront indexées (dc) et (ac) respectivement. Par exemple, n est écrit : $n = n_{dc} + n_{ac} \exp(j\omega t)$, où n_{ac} est complexe : $n_{ac} = n_r + jn_i$ avec ($j^2 = -1$). I_{ac} s'écrit alors :

$$I_{ac} = Sq\xi (\mu_n (n_r + jn_i) + \mu_p (p_r + jp_i)) \quad (3.5.7)$$

et les probabilités d'occupation à partir de l'équation 3.5.4 donnent :

$$f_{dc}(E) = \frac{\bar{n}_{dc} + e_p(E)}{\bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc} + e_n(E) + e_p(E)} = (\bar{n}_{dc} + e_p(E)) \tau(E) \quad (3.5.8)$$

et

$$f_{ac}(E) = \frac{\bar{n}_{ac} [1 - f_{dc}(E)] - \bar{p}_{ac} f_{dc}(E)}{j\omega + 1/\tau(E)} \quad (3.5.9)$$

où τ est défini comme :

$$\tau(E) = \frac{1}{\bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc} + e_n(E) + e_p(E)} \quad (3.5.10)$$

3.5.2 L'expression du déphasage et de la densité d'états

Écrivant le courant alternatif comme $I_{ac} = |I_{ac}| \exp(-j\phi)$ le déphasage ϕ entre l'excitation et le photo-courant sera :

$$\tan(\phi) = -\frac{\mu_n n_i + \mu_p p_i}{\mu_n n_r + \mu_p p_r} \quad (3.5.11)$$

Pour obtenir n_i, n_r, p_i et p_r , il faut résoudre le système linéaire de 4 équations qui est obtenu à partir des équations 3.5.2 à 3.5.4 :

$$\begin{aligned} A_n n_i + A_p p_i + B_n n_r - B_p p_r &= 0 \\ B_n n_i - B_p p_i - A_n n_r - A_p p_r &= -G_{ac} \\ A_n^* n_i + A_p^* p_i - B_n^* n_r + B_p^* p_r &= 0 \\ -B_n^* n_i + B_p^* p_i - A_n^* n_r - A_p^* p_r &= -G_{ac} \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

Les coefficients $A_n, A_n^*, A_p, A_p^*, B_n, B_n^*, B_p$ et B_p^* ont été définis dans la référence [23] et sont rappelés dans l'annexe (A). G_{ac} est le taux de génération de porteurs par la composante alternative de la lumière. Ces coefficients ainsi que ϕ et $|I_{ac}|$ peuvent être calculés numériquement pour une DOS donnée, des sections de capture données et les mobilités des électrons et des trous dans les états étendus.

Deux niveaux d'énergie spécifiques $E_{\omega n}$ et $E_{\omega p}$ pour lesquels :

$$e_n(E_{\omega n}) = e_p(E_{\omega p}) = \omega \quad (3.5.13)$$

jouent un rôle très important. Dépendant de leurs positions par rapport aux quasi-niveaux de Fermi des porteurs piégés E_{tn} et E_{tp} , les limites de l'énergie pour les centres de recombinaison définis par $e_n(E_{tn}) = e_p(E_{tp}) = \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$, on distingue les deux régimes précédemment mentionnés :

1. $\omega \gg \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$:

Le déphasage est déterminé par des processus de piégeage et dépiégeage. La technique MPC-HF donne la quantité NC/μ à partir des paramètres expérimentalement connus comme, par exemple, le taux de génération alternatif (G_{ac}) et le module du photo-courant résultant (I_{ac}), selon l'équation :

$$\frac{N(E_\omega)C_n}{\mu_n} = \frac{2}{\pi k_B T} S q \xi G_{ac} \frac{\sin \phi}{|I_{ac}|} \quad (3.5.14)$$

dans le cas où les électrons sont les porteurs majoritaires qui donnent la contribution principale au courant dc ($\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$). L'énergie E_ω est définie comme :

$$E_c - E_\omega = k_B T \ln \left[\frac{C_n N_c}{\omega} \right] \quad (3.5.15)$$

à partir de l'équation 3.5.13 et nécessite la connaissance de $C_n N_c$.

2. $\omega \ll \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$:

Le déphasage est contrôlé par des processus de recombinaison. La technique MPC-LF donne la valeur de $N(E_{fn})$ à partir du taux de génération, la température, et la pente de la tangente du déphasage ϕ mesuré à basses fréquences, suivant l'équation :

$$N(E_{tn}) = \frac{2G}{k_B T} \frac{\tan(\phi)}{\omega} \quad (3.5.16)$$

L'échelle d'énergie utilise la même équation que pour la spectroscopie gamma (Eq : 3.4.12), et donc nécessite la connaissance de $\mu_n N_c$.

Pour plus de détails on pourra lire les références [23] et [28] pour chacun des régimes.

Sur le plan pratique, dans le premier cas la spectroscopie sera réalisée en faisant varier à la fois ω et T . En effet, il est difficile de faire varier ω suffisamment pour obtenir une large plage d'énergie. C'est pourquoi la spectroscopie se fait en fixant une température de mesure puis en faisant varier ω dans une plage « raisonnable » (e. g. $12\text{ Hz} - 40\text{ kHz}$). La température est ensuite modifiée et une nouvelle mesure en fonction de la fréquence est effectuée. L'ensemble des spectres obtenus donnent un aperçu global des variations de NC/μ . Dans le deuxième cas, la spectroscopie se fait essentiellement par variation de la température. La fréquence est variée sur une petite plage à température fixée pour en déduire la variation de la phase avec ω et en déduire ainsi la valeur de $\tan(\phi)$.

Enfin, dans les deux cas, un étalonnage de la réponse du système est effectué avec un photo-diode rapide avant toute mesure afin de n'enregistrer que les déphasages dus à l'échantillon.

3.6 Steady State Photocarrier Grating (SSPG)

Les techniques précédemment mentionnées, comme de nombreuses techniques de caractérisation, donnent accès aux propriétés de transport des porteurs majoritaire dans l'échantillon étudié à partir des mesures directes de photo-conductivité en supposant que la contribution des porteurs minoritaires est négligeable. Par contre, la détermination de ces paramètres pour les porteurs minoritaires nécessite des mesures plus sophistiquées.

La technique de SSPG (Steady State Photocarrier Grating) a la spécificité d'être parmi ces techniques. Elle permet la détermination de la longueur de diffusion ambipolaire (L_d) dans les semi-conducteurs à faible mobilité, et donne accès aux propriétés des porteurs minoritaires (les trous dans $a\text{-Si:H}$) en terme de produit mobilité \times durée de vie $(\mu\tau)_{min}$. Elle explore la distribution excédentaire des porteurs de charge en présence d'un taux de photo-génération modulé spatialement de façon sinusoïdale créé par des interférences entre deux faisceaux laser.

Proposée par Ritter, Zeldov et Weiser (référencé ci après par RZW) en 1986 [29], elle a eu un impact très important et a été adoptée par plusieurs laboratoire pour la caractérisation de matériaux semi-conducteurs. Par la suite, RZW ont réalisé une étude analytique plus approfondie et plus détaillée en déterminant ses limites de validité [30]. Ils ont résolu numériquement les équations de transport dans l'approximation de petit signal et confirmé la validité de l'approche dans le cas où le champ électrique appliquée est faible et dans le « régime de durée de vie », un régime où le temps de relaxation diélectrique τ_d est plus petit que la durée de vie des porteurs de charges.

Plusieurs études analytiques ont été faites, ultérieurement, par des auteurs différents (Balberg [31, 32], Li [33], Sauvain et al [34], Abel et al [35], Hattori et al [36]). Ces études ont montré que, dans le régime de durée de vie, les procédures de la technique données par RZW donnent des résultats corrects.

En 2005, Schmidt et Longeaud [37] ont effectué une analyse approfondie de la technique SSPG en utilisant les statistiques de Schockley-Read, en introduisant la densité d'états dans le traitement analytique du problème afin d'obtenir une expression pour cette densité d'états à partir de mesures SSPG effectuées dans certaines conditions expérimentales, réalisant ainsi une spectroscopie de la densité d'états basée sur la technique SSPG.

Enfin, en 2010 Brüggemann [38] a effectué un examen approfondi de la technique, en analysant sa configuration expérimentale, montrant la dépendance de la technique à des paramètres externes (tels que la température, l'intensité lumineuse incidente et le champ électrique externe appliquée). Il a analysé, aussi, ce qui se passe avec des échantillons soumis au recuit thermique ou au "light soaking", et a montré la possibilité d'étendre la technique à divers semi-conducteurs.

3.6.1 Description de la technique SSPG

Dans cette expérience l'échantillon est éclairé par deux faisceaux laser cohérents (pratiquement un faisceaux séparé en deux par une lame séparatrice) de longueur d'onde λ qui créent des interférences sur (et dans) l'échantillon si la lumière des deux faisceaux est polarisée identiquement ou dont les intensités se superposent si les polarisations sont croisées.

Dans le cas où il y a interférences le pas de réseau Λ est fixé par l'angle entre les deux faisceaux. En traçant le rapport β entre les deux photo-courants avec et sans interférences produites dans l'échantillon en fonction de pas de réseau Λ , on déduit la longueur de diffusion ambipolaire L_d .

La figure 3.4 décrit le schéma de base de la technique SSPG. Un faisceau laser de lumière polarisée verticalement et de longueur d'onde λ est divisé par une lame semi-transparente en deux faisceaux qui interfèrent à la surface de l'échantillon où ils arrivent en faisant un angle θ entre eux. On met sur le trajet d'un des deux faisceaux un atténuateur pour qu'il ne représente qu'une petite perturbation du régime permanent d'éclairage de l'échantillon fixé par l'autre faisceau laser. Pour pouvoir mesurer facilement les courants résultants de cette petite perturbation, avec et sans interférences, le faisceau atténué est également haché, et les excès de courants dus à cette petite perturbation sont mesurés à l'aide d'une détection synchrone dans les deux cas (I_{wi} avec et I_{wo} sans interférences).

On voit sur la figure de gauche deux positions extrêmes de l'expérience, donnant deux formes de réseau avec des pas de réseau différents selon l'angle entre les deux faisceaux. En effet dans cette configuration on obtient :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin(\theta/2)} \quad (3.6.1)$$

Ce réseau d'interférence conduit à une intensité lumineuse spatialement sinusoïdale et le taux de photo-génération s'écrit :

$$G(x) = G_1 + G_2 + 2\gamma_0\sqrt{G_1G_2}\cos(kx) \quad (3.6.2)$$

où G_1 et G_2 sont les taux de photo-génération correspondants aux faisceaux I_1 (I_{dc}) et I_2 (I_{ac}) respectivement, $k = 2\pi/\Lambda$ est la fréquence spatiale et γ_0 est le contraste des interférences ($\gamma_0 \simeq 1$ pour de bonnes interférences).

Selon l'analyse de RZW on distingue trois densités de courant : $j_{wi}(\Lambda, I_1 + I_2)$ avec interférences (polarisations identiques), $j_{wo}(\Lambda, I_1 + I_2)$ sans interférences (polarisations différentes) et $j_1(\Lambda, I_1)$ courant du au faisceau principal I_1 . Le paramètre clé $\beta(\Lambda)$ est défini comme :

$$\beta(\Lambda) = \frac{j_{wi}(\Lambda, I_1 + I_2) - j_1(\Lambda, I_1)}{j_{wo}(\Lambda, I_1 + I_2) - j_1(\Lambda, I_1)} = \frac{I_{wi}(\Lambda)}{I_{wo}(\Lambda)} \quad (3.6.3)$$

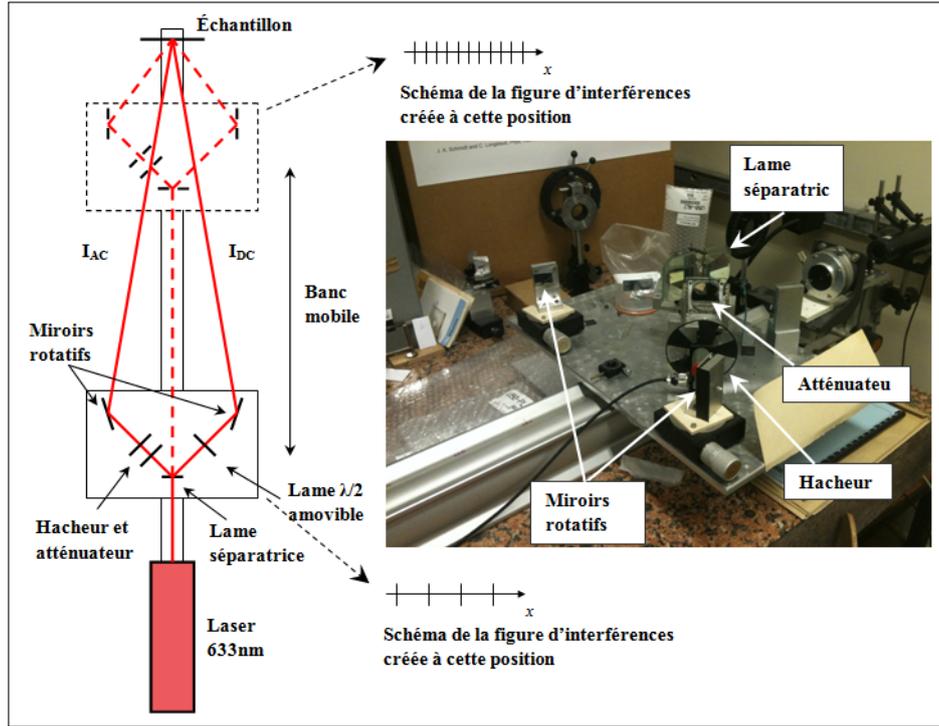


FIGURE 3.4 – Schéma de l'expérience de SSPG.

avec $I_{wi}(\Lambda)$ et $I_{wo}(\Lambda)$ les excès (alternatifs) de courant avec et sans interférences mesurés par la détection synchrone.

$\beta(\Lambda)$ est relié à la longueur de diffusion ambipolaire L_d par :

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{2\Phi}{[1 + (2\pi L_d/\Lambda)^2]^2} \quad (3.6.4)$$

En traçant β pour plusieurs positions du système et donc plusieurs pas de réseau Λ , les paramètres de fit seront la longueur de diffusion L_d et Φ , un paramètre qui est lié à la qualité des interférences, à la dépendance de la photo-conductivité avec l'intensité et au rapport entre le courant d'obscurité et le photo-courant. Il prend des valeurs entre 0 et 1 (plus il est proche de 1, meilleures sont les mesures).

Une autre possibilité sera d'écrire l'équation 3.6.4 comme :

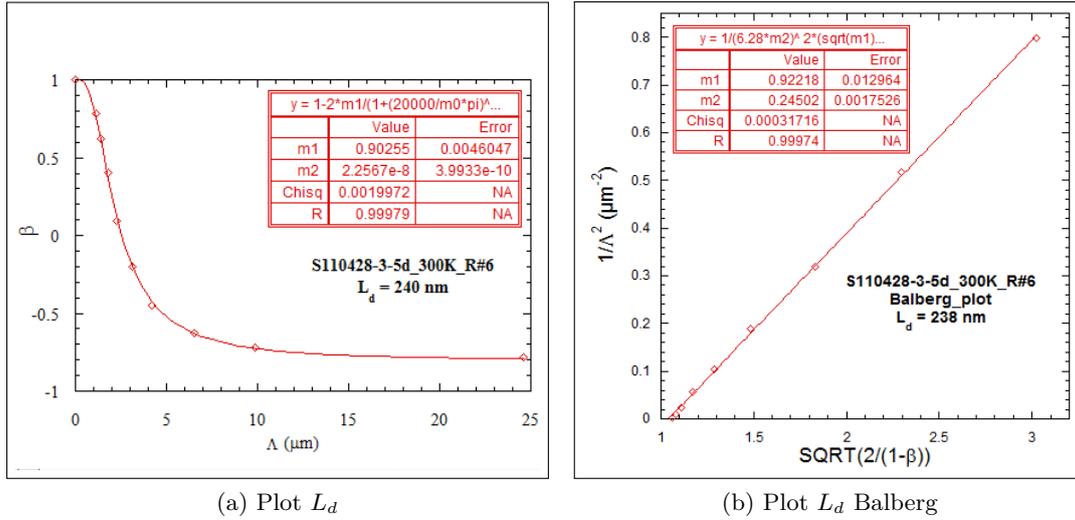
$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} = [(2\Phi)^{-1/2}(1/L_d)^2] (2\pi/\Lambda)^2 + (2\Phi)^{-1/2} \quad (3.6.5)$$

ou bien selon Balberg :

$$1/\Lambda^2 = \frac{1}{(2\pi L_d)^2} \sqrt{\frac{2\Phi}{1-\beta}} - (2\pi L_d)^{-2} \quad (3.6.6)$$

dans ce cas le "fit" du tracé $1/\Lambda^2$ en fonction de $\sqrt{\frac{2}{1-\beta}}$ est linéaire.

La figure 3.5 illustre ces deux types de tracés pour un échantillon de *a-Si:H* à la température ambiante.

FIGURE 3.5 – Détermination de L_d par mesure SSPG

Pour déterminer le produit mobilité \times durée de vie ($\mu\tau$) on écrit la longueur de diffusion (L_d) sous la forme [38]

$$L_d = \sqrt{2 \frac{k_B T}{q} \frac{(\mu\tau)_{min}(\mu\tau)_{maj}}{(\mu\tau)_{min} + (\mu\tau)_{maj}}} \quad (3.6.7)$$

où $(\mu\tau)_{min}$ est le produit mobilité \times durée de vie pour les porteurs minoritaires et $(\mu\tau)_{maj}$ est celui des porteurs majoritaires.

Dans le cas où $(\mu\tau)_{min} \ll (\mu\tau)_{maj}$ l'équation 3.6.7 se simplifie en :

$$L_d = \sqrt{2 \frac{k_B T}{q} (\mu\tau)_{min}} \quad (3.6.8)$$

Dans le silicium amorphe hydrogéné on a bien $(\mu\tau)_{min} \ll (\mu\tau)_{maj}$ donc la technique SSPG permet la détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En plus, Schmidt et Longeaud [37, 39] ont montré la possibilité de déduire une partie de la DOS interagissant avec les porteurs majoritaires à partir de la valeur de β mesurée pour un grand pas de réseau. Dans ce cas le coefficient β_{lim} peut être écrit :

$$\beta_{lim} = 1 - \frac{2\gamma\gamma_0^2 G_1}{G_0} \quad (3.6.9)$$

avec $G_0 = G_1 + G_2$.

La référence [37] montre que la quantité $N(E_{fn})$ peut être écrite en fonction de β_{lim} comme :

$$N(E_{fn}) = \frac{q\mu_n G_0}{C_n k_B T \sigma_0} \left[\frac{\gamma_0}{(1 + G_2/G_1)} \sqrt{\frac{2(1 + \gamma G_2/G_1)}{\gamma(1 - \beta_{lim})}} - 1 \right] \quad (3.6.10)$$

Prenant en compte qu'en général $G_2 \ll G_1$ (au moins $G_2 = G_1/10$), les deux équations 3.6.9 et 3.6.10 donnent :

$$\frac{N(E_{fn})C_n}{\mu_n} = \frac{qG_0}{k_B T \sigma_0} \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) \quad (3.6.11)$$

une expression identique à celle obtenue précédemment avec le coefficient γ (Eq : 3.4.11). L'échelle des énergie est également fixée par l'équation 3.4.12. La technique SSPG donne donc la même information obtenue par la technique SSPC et la mesure de γ .

3.6.2 Qu'est ce qui se passe dans l'échantillon ?

Lorsqu'on éclaire l'échantillon avec un réseau d'interférences, on crée des porteurs de charge dans les zones éclairées. En absence d'un champ électrique externe ces porteurs ont tendance à diffuser vers les zones sombres et donc le réseau d'interférence s'efface, c'est ce qu'on appelle la diffusion ambipolaire. En revanche, si on applique un champ électrique externe, on va orienter les charge vers les deux électrodes selon leur signe, et comme la mobilité des électrons est beaucoup plus grande que celle des trous ($\mu_n \gg \mu_p$) les électrons diffuseront plus vite, ce qui va créer une charge d'espace positive et donc un champ interne qui s'oppose au champ appliqué et bloque l'avancement des électrons. Plus le pas du réseau est important et plus les réseaux de charges créés seront difficiles à effacer par diffusion. La séparation des porteurs par le champ externe appliqué va entraîner un déséquilibre dans la répartition des charges et en moyenne sur une frange d'interférence il peut apparaître un champ interne qui va s'opposer au déplacement des porteurs majoritaires. C'est ce qui explique la décroissance de β avec l'augmentation du pas d'interférence. Le champ interne peut même être tel que le champ total est nettement plus petit que le champ externe ce qui entraîne une décroissance du courant parcourant l'échantillon et des valeurs de β négatives. Le courant des porteurs majoritaires avec interférences est donc limité par la faible diffusion des porteurs minoritaires. Ceci explique aussi pourquoi les mesures de SSPG doivent être réalisées avec un champ externe faible pour qu'il soit effectivement possible d'observer l'influence du champ interne dans le cas de mesures avec interférences. C'est pour cela que les mesures du courant avec et sans interférences nous donnent accès à la longueur de diffusion L_d des porteurs minoritaires.

Ce paramètre est très intéressant car il permet d'estimer le bon fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque. Si L_d est petite cela signifie que les porteurs minoritaires s'accumulent dans le dispositif, créant une charge d'espace s'opposant au mouvement des majoritaires, et dans ce cas il est inutile d'essayer d'incorporer ce matériau dans un dispositif. À l'inverse si L_d est grande et que le dispositif ne fonctionne pas correctement, il faut rechercher l'origine de ce dysfonctionnement ailleurs que dans la qualité de l'absorbeur (Interfaces, dopage, ...).

En conséquence, quand on étudie une échantillon en utilisant la technique SSPG et qu'on trouve une petite longueur de diffusion, on peut dire qu'il est inutile d'intégrer ce matériau dans un dispositif solaire.

3.7 Conclusion et intérêt du projet

Ce chapitre montre que les informations obtenues par ces techniques de caractérisation sont reliées et complémentaires. L'association de ces techniques conduit alors à une évaluation de plusieurs paramètres caractéristiques d'un semi-conducteur. Ces paramètres ne pourraient pas être obtenus en réalisant les techniques séparément, d'où l'intérêt de les regrouper afin de pouvoir les réaliser simultanément (ou quasi-simultanément) pour assurer que les conditions de mesures sont identiques, ce qui permet de comparer et de corrélérer leurs résultats pour en déduire une spectroscopie assez complète du semi-conducteur étudié.

En plus, le fait de pouvoir réaliser toutes les techniques sous vide et en fonction de la température permet d'élargir leur domaine d'application, car certaines filière dans le domaine du photovoltaïque utilisent des matériaux extrêmement sensibles à la dégradation par la vapeur d'eau et l'oxygène de l'atmosphère (ex : les organiques). La mise sous vide est donc indispensable lorsqu'on veut étudier ce genre de matériau.

Le tableau suivant 3.1 représente un petit résumé de ces techniques, de leurs conditions d'éclairage, et des informations obtenues en passant par les quantités mesurées pour les obtenir.

Technique	Conditions d'éclairage	Mesures	Informations obtenues
σ_{obs}	Obscurité	I_{obs}	E_a et σ
<i>SSPC</i>	F_{dc}	I_{ph}	σ_{ph} et $(\mu\tau)_{maj}$
γ	$F_{dc} + \delta F_{dc}$ ou $F_{dc} + F_{ac}$	I_{dc} et I_{ac}	NC/μ
<i>MPC(HF)</i>	$F_{dc} + F_{ac}$ avec $\omega \gg \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$	I_{ac} et ϕ	NC/μ
<i>MPC(LF)</i>	$F_{dc} + F_{ac}$ avec $\omega \ll \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$	I_{ac} et ϕ	DOS
<i>SSPG</i>	$F_{dc} + F_{ac}$ wi et wo interférences	I_{wi}, I_{wo} et ϕ	$(\mu\tau)_{min}$ et NC/μ

TABLE 3.1 – Les techniques concernées par le projet, leurs conditions de mesures et les informations obtenues.

Deuxième partie

Partie pratique

Chapitre 4

Réalisation du projet

Sommaire

4.1 Introduction	68
4.1.1 Qu'est ce que LabView?	69
4.2 Mise sous vide et contrôle de température	69
4.2.1 Mise sous vide	69
4.2.2 Contrôle de température	71
4.2.3 Programme de contrôle de T	74
4.3 Contrôle du flux lumineux	75
4.3.1 Le Modulateur Electro-Optique (EOM)	75
a) Aspect théorique	75
b) Aspect pratique	77
4.3.2 Roue à filtres	80
4.3.3 Instruments et programmes de contrôle	82
a) Contrôle du polariseur et de la roue à filtres	82
b) Contrôle de l'EOM	82
4.4 L'expérience à l'état actuel	84
4.4.1 Conductivité à l'obscurité	85
4.4.2 SSPC	85
4.4.3 Calcul de γ	86
4.4.4 MPC	87
4.4.5 SSPG	88
Programmes de contrôle SSPG	89
4.5 Programme principal de contrôle (<i>All_in_one</i>)	91

4.1 Introduction

Les techniques de caractérisation présentées précédemment (Chapitre 2) sont actuellement utilisées dans notre laboratoire, mais, elles sont appliquées séparément. De plus, la technique SSPG se réalisait à l'air et à la température ambiante. La figure 4.1 montre, à gauche, la technique MPC à l'état actuel et, à droite, la technique SSPG avant la thèse.

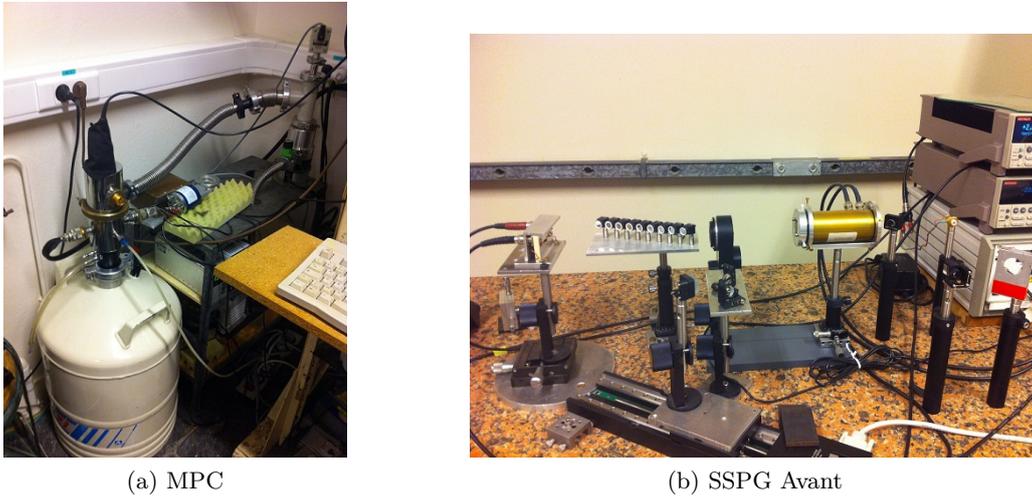


FIGURE 4.1 – Les technique MPC et SSPG avant le projet.

Le but du projet de thèse est de regrouper toutes ces techniques sur un seul banc de mesure, et que ce système soit complètement automatisé et pilotable par ordinateur afin d'obtenir un système simple et efficace, éventuellement utilisable par un industriel désireux soit de réaliser un contrôle qualité, soit d'optimiser de nouvelles techniques de dépôt de couches minces destinées à être incorporées dans des modules de conversion de l'énergie solaire.

Pour arriver à ce résultat le système doit pouvoir mesurer :

- Le courant à l'obscurité I_{obs} .
- Le photo-courant continu I_{dc} par la technique SSPC.
- Le courant continu I_{dc} et alternatif I_{ac} sous un flux continu avec un petit excès de flux ΔF pour le calcul de γ .
- Le courant alternatif I_{ac} ainsi que le déphasage sous un flux continu modulé à différentes fréquences par la technique MPC.
- Le courant alternatif avec et sans interférences en fonction du pas de réseau, $I_{wi}(\Lambda)$ et $I_{wo}(\Lambda)$, par la technique SSPG.

En plus, toutes ces mesures doivent être réalisées sous vide et en fonction de la température. Nous avons donc besoin d'une (ou plusieurs) source(s) de lumière contrôlée(s) en fréquence et en intensité, d'un cryostat pour travailler sous vide et d'un système de régulation de température. Puis, pour que ce système de mesure soit autonome et simple à utiliser par un industriel, pour un contrôle qualité par exemple, il faut qu'il soit complètement automatisé et contrôlable par ordinateur.

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes pratiques de la réalisation du projet. Mais, avant de commencer, nous allons introduire en quelques mots l'outil de programmation que nous avons utilisé pour l'automatisation du système : le logiciel LabView.

4.1.1 Qu'est ce que LabView ?

LabView est un logiciel de conception de systèmes de mesure et de contrôle au cœur d'une plate-forme développée par National Instruments. Il est basé sur un environnement de développement graphique. Son langage fonctionnant par flux de données, LabView est utilisé principalement pour la mesure et l'acquisition de données, pour le contrôle d'instruments et pour l'automatisation industrielle. Il peut générer des codes sur les systèmes d'exploitation (Windows, Linux et Mac) mais aussi sur des plates-formes temps réel, des systèmes embarqués ou des composants reprogrammables (FPGA).

Le code de programme est basé sur une architecture graphique dans un diagramme qui est le code source. Il contient des fonctions et des structures de contrôle (boucles, conditions etc...) qui servent à effectuer des opérations identiques à celles réalisées par d'autres langages de programmation textuelle. Les fonctions sont présentées sous formes d'icônes reliées entre elles par des fils de liaison ou à des variables locales ou globales. Les données se propagent dans les fils et la fonction s'exécute quand toutes les entrées nécessaires pour sa réalisation sont disponibles.

Ce diagramme est lié à l'interface utilisateur appelée Face-avant avec la possibilité de créer un exécutable qui permet l'utilisation de programme par un industriel (ou autre) sans avoir accès au code. Sur cette face-avant les objets sont de deux types : des commandes ou des indicateurs. Les commandes représentent les entrées pour les programmes et les indicateurs sont les sorties qui servent à afficher les résultats. Tous les deux apparaissent aussi sur le diagramme afin de les relier aux fonctions du programme.

Le programme est appelé un instrument virtuel (VI), il possède trois composantes : Diagramme, face-avant et connecteurs. Ces derniers représentent les entrées et les sorties du programme afin de le relier à d'autres variables, fonctions ou programmes.

Une fois le VI créé, il se présente sous forme d'icône et peut être utilisé dans un autre programme de plus haut niveau. Dans ce cas il sera nommé Sous-programme ou Sous-VI.

Ces concepts et définitions seront utiles pour la présentation des étapes pratiques de la réalisation du projet dans la suite.

4.2 Mise sous vide et contrôle de température

L'addition d'un système permettant de réaliser les mesures sous vide et à différentes températures était une étape indispensable dans la réalisation du projet : d'une part, parce qu'il y a des matériaux qui nécessitent des mesure sous vide (ex : les organiques), et, d'autre part, pour accueillir la technique MPC qui nécessite des mesures en fonction de T.

4.2.1 Mise sous vide

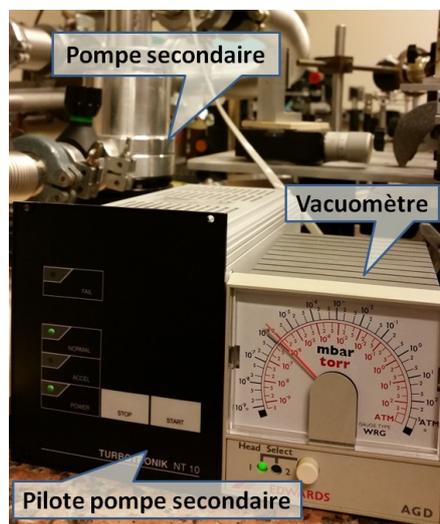
Certaines filières avancées dans le domaine du photovoltaïque utilisent des matériaux extrêmement sensibles à la dégradation par la vapeur d'eau et l'oxygène de l'atmosphère. Afin de pouvoir appliquer nos techniques de caractérisation sur ce genre de matériau, nous avons besoin d'assurer une mise sous vide de l'échantillon. Pour cela nous utilisons un système composé de trois éléments :

- **Un cryostat** : Qu'on voit dans la figure 4.2. Le fait de vouloir réaliser les mesures par la technique SSPG nécessite une large ouverture. En revanche, cette large ouverture est beaucoup moins pratique pour les mesures à l'obscurité, et c'est pourquoi nous avons réduit cette ouverture au minimum nécessaire pour laissez passer les deux faisceaux laser dans la position extrême avec l'angle incident le plus grand. L'ensemble est fixé sur des tables micrométriques pour aligner l'échantillon une fois en place avec les faisceaux laser.



FIGURE 4.2 – Photo du cryostat.

- **Une pompe primaire** : À palettes, cette pompe permet d'avoir une vide primaire de 10^{-2} mbar.
- **Une pompe secondaire** : Permettant de descendre beaucoup plus en pression, jusqu'à 10^{-6} mbar. La figure 4.3 montre cette pompe ainsi que son pilote et le vacuomètre indiquant un niveau de vide de 10^{-6} mbar.

FIGURE 4.3 – Photo de la pompe secondaire ainsi que son pilote et le vacuomètre indiquant une pression de 10^{-6} mbar.

La mise sous vide se fait manuellement avant le commencement des mesures. Après la mise en place de l'échantillon et la fermeture du cryostat, on lance la pompe primaire et on attend d'arriver à une pression d'environ 10^{-2} mbar, puis, on lance la pompe secondaire pour descendre jusqu'à 10^{-6} mbar.

4.2.2 Contrôle de température

Afin de réaliser des mesures en fonction de la température, il faut bien maîtriser son contrôle. Autrement dit arriver à refroidir, à chauffer, et avant tout à mesurer la température de l'échantillon en permanence car cela est indispensable pour la stabiliser à la valeur choisie. Contrairement au système de mise sous vide où les pièces ont été achetées et montées, plusieurs pièces du système de contrôle de température ont été conçues, fabriquées et assemblées dans notre laboratoire. Elles devraient nous permettre de tenir l'échantillon à l'intérieur du cryostat en face des faisceaux laser et de pouvoir contrôler sa température en permanence.



FIGURE 4.4 – Photo du régulateur de température.

Ce système peut être divisé en plusieurs parties :

- **Un circuit d'azote liquide** qui assure le refroidissement de l'échantillon. Ce circuit consiste en un réservoir et une pompe à azote, et nécessitait une entrée, une sortie et un contact thermique avec l'échantillon bien étanches.
- **Une résistance chauffante** qui assure le chauffage. Son courant est contrôlé automatiquement en permanence (figure 4.4) afin de chauffer et de contre balancer le débit d'azote pour stabiliser l'échantillon à la température choisie.
- **Un porte substrat** pour tenir l'échantillon dans le cryostat en face des faisceaux. Cela devait se faire tout en assurant les contacts thermiques et électriques nécessaires pour le contrôle de température, la polarisation de l'échantillon ainsi que les mesures des courants alternatif et continu.

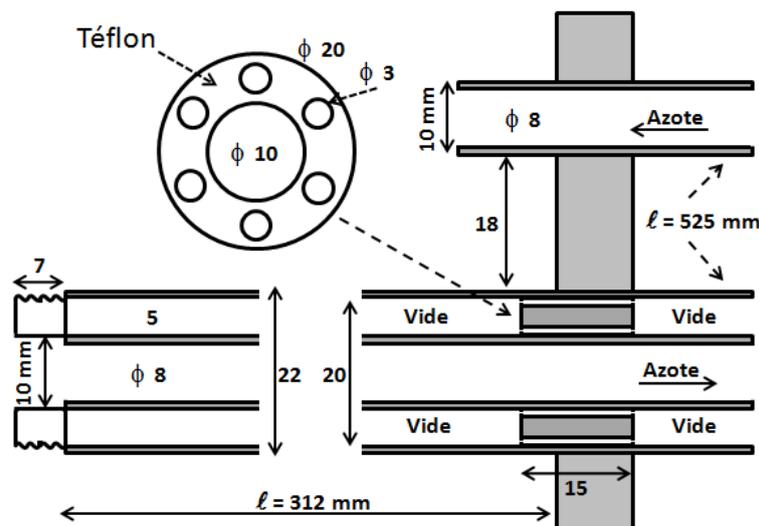


FIGURE 4.5 – Entrée de la circulation d'azote liquide dans le cryostat.

La figure 4.5 montre l'entrée et la sortie du circuit d'azote liquide dans le cryostat. Pour la sortie nous utilisons un tube en inox dont les dimensions sont ($\phi_{ext} = 10 \text{ mm}$, $\phi_{int} = 8 \text{ mm}$ et $\ell = 52.5 \text{ cm}$). Par contre, vu que l'arrivée d'azote nécessite un meilleur isolement thermique, nous avons choisi d'utiliser deux tubes l'un dans l'autre. Le diamètre du tube extérieur est $\phi = 20 \text{ mm}$ et de celui d'intérieur est $\phi = 10 \text{ mm}$ et la longueur est $\ell = 52.5 \text{ cm}$. Au point de soudure du tube extérieur avec le cryostat, nous avons fixé autour du tube intérieur un anneau en téflon pour y assurer un bon alignement. Nous avons fait dans cet anneau six trous de 3 mm de diamètre afin de pouvoir pomper l'air du tube extérieur lors de la mise sous vide du cryostat afin d'avoir un bon isolement thermique.

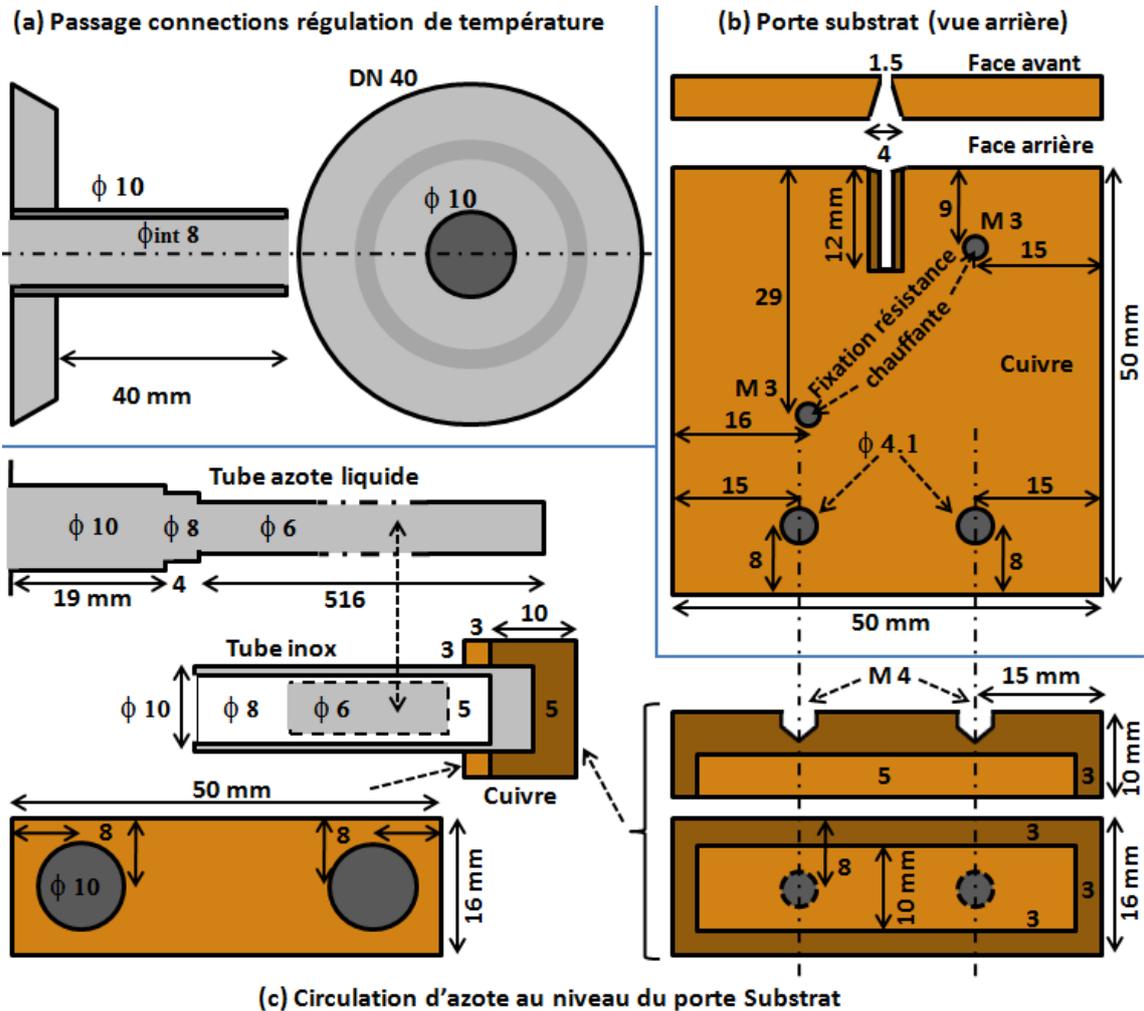


FIGURE 4.6 – Pièces conçues pour le système de régulation de température.

Du même côté du cryostat nous utilisons un DN40 (figure 4.6 (a)) pour le passage des contacts du régulateur de température. Dans la même figure la partie (b) représente la face arrière du porte substrat : Un carré en cuivre de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ et de 5 mm d'épaisseur dans la partie haute duquel nous avons réalisé une fente de 12 mm de haut. La largeur de cette fente est de 1.5 mm en face avant et de 4 mm en face arrière. Cette fente a été faite pour y placer l'échantillon et éviter ainsi les réflexions arrière des faisceaux laser sur le porte échantillon. En effet, ces réflexions peuvent perturber les mesures SSPG en particulier dans le cas où la mesure se fait avec interférences.

Sur la face arrière du porte échantillon se trouvent 4 trous : 2 trous taraudés M3 placés

en diagonale et utilisés pour fixer une résistance chauffante, et deux trous dans la partie basse d'un diamètre de 4.1 mm utilisés pour fixer les pièces conçues pour accueillir les deux tubes de circulation d'azote. Ces deux pièces sont présentées dans la partie (c) de la figure 4.6.

La première pièce est un parallélépipède rectangle en cuivre de $50 \times 16\text{ mm}^2$ et d'épaisseur 10 mm creusé sur une profondeur de 5 mm . Sur cette pièce nous avons brasé une plaque de cuivre de $50 \times 16\text{ mm}^2$ et de 3 mm d'épaisseur percée de deux trous de 10 mm de diamètre où sont soudés les tubes de circulation d'azote. L'ensemble est fixé au porte échantillon à l'aide de deux vis se fixant sur les trous taraudés $M4$. De cette façon l'azote circulant dans le système complet vient refroidir le porte échantillon. La figure 4.6 (c) montre aussi l'extrémité tubulaire de la canne de transfert d'azote qui, une fois introduite dans le tube d'arrivée d'azote, se visse sur ce dernier (tube d'arrivée d'azote en bas de la figure 4.5) et arrive à environ 5 mm du système de refroidissement fixé au porte-échantillon.

Comme déjà mentionné une pompe assure la circulation d'azote à travers tout ce système pour refroidir l'échantillon tandis qu'une résistance de puissance assure le chauffage du porte échantillon. La circulation d'azote se fait de façon constante car le pompage d'azote est continu tandis que le courant alimentant la résistance chauffante est contrôlé par la régulation de température.

La figure 4.7 (a) montre comment l'échantillon est fixé sur le porte substrat. Deux cordes à piano courbées en épingle à cheveux sont implantées par une extrémité dans l'épaisseur du porte échantillon, l'autre extrémité faisant ressort et plaquant l'échantillon sur le porte échantillon. Les contacts électriques, isolés de la masse par du téflon, sont également portés par ce système de ressorts et viennent directement en contact avec les contacts de l'échantillon lorsque celui-ci est mis en place. Un film d'aluminium est placé entre le substrat de l'échantillon et le porte substrat pour assurer un bon contact thermique entre eux.

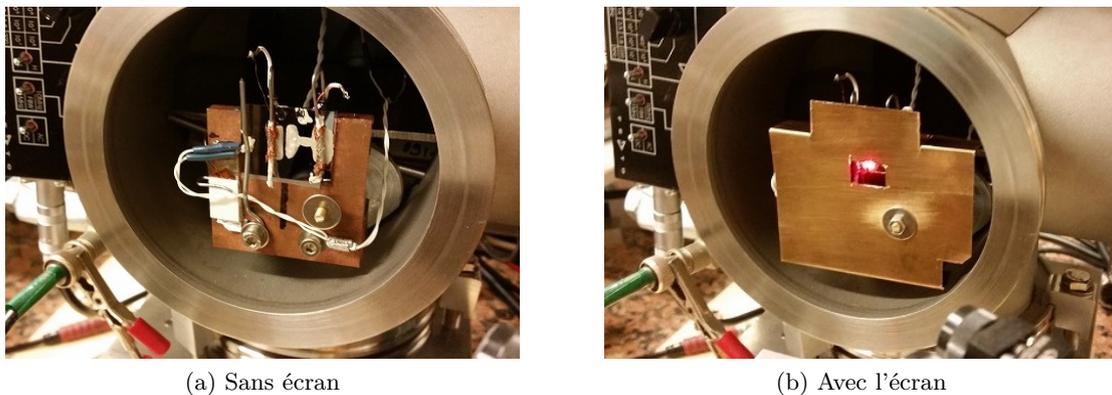


FIGURE 4.7 – Photo d'un échantillon en place (a) sans écran et (b) avec l'écran thermique.

Après plusieurs séries de mesures en fonction de T , nous avons comparé les courbes obtenues avec des mesures similaires réalisées sur les mêmes échantillons dans une autre salle d'expérience. Cette comparaison a révélé un décalage assez important entre les résultats. Une explication possible était de supposer que la température lue par la sonde de contrôle fixée sur le porte échantillon ne correspondait pas à celle de l'échantillon elle-même. Nous avons donc collé une sonde sur l'échantillon afin de vérifier si cette explication était la bonne. Nous avons découvert qu'un écart existait et qu'il devenait très grand

aux deux extrémités de la plage de température ($\sim 30\text{ K}$ à 110 K). Pour diminuer cet écart, nous avons décidé d'ajouter un écran thermique. Cela nous permet d'assurer une homogénéité de température bien meilleure autour de l'échantillon, et d'isoler ce dernier d'un éventuel échange thermique par radiation avec la vitre du cryostat. Le résultat final est relativement satisfaisant, puisque l'écart est diminué à environ $\sim 5\text{ K}$ à 110 K .

La figure 4.7 montre un échantillon en place. On voit à gauche l'échantillon ainsi que les deux sondes, la première fixée sur le porte échantillon et l'autre que nous avons collée sur l'échantillon pour tester la bonne correspondance de la température. À droite, on voit l'écran thermique avec une petite ouverture qui permet le passage des deux faisceaux laser.

4.2.3 Programme de contrôle de T

Pour contrôler ce système, nous utilisons un programme dont la figure 4.8 montre la face utilisateur. Ce programme nous permet d'envoyer la température de consigne à l'appareil de régulation "Oxford". Ce dernier contrôle la résistante chauffante pour contrebalancer le débit d'azote liquide afin d'arriver à la température souhaitée. Il nous permet aussi de préciser le temps d'attente avant de commencer les mesures afin d'assurer que l'échantillon est bien stabilisé à la température choisie. L'indicateur "Etat de régulation de T" permet de savoir à quelle étape est le programme, il affiche "prêt pour mesure" lorsque le temps d'attente est écoulé depuis l'arrivée à la température de consigne.

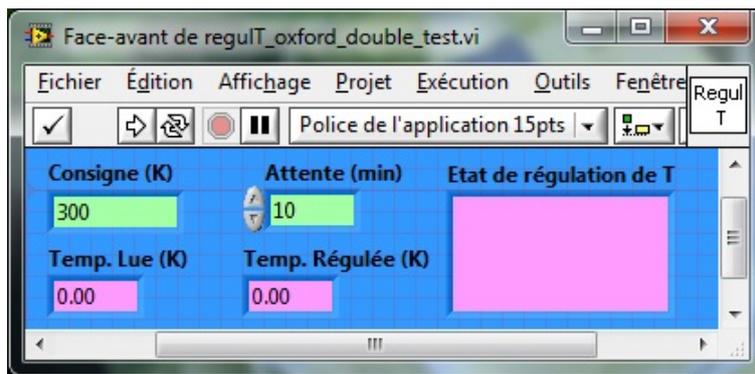


FIGURE 4.8 – Face avant du programme de contrôle de température.

4.3 Contrôle du flux lumineux

Étant donné que les différentes techniques de caractérisation que nous voulions regrouper nécessitent des conditions différentes d'éclairement de l'échantillon (l'intensité lumineuse, le rapport entre les flux des deux faisceaux et avec ou sans interférences), il nous fallait donc bien contrôler le flux lumineux. Pour assurer cela et l'adapter au besoin de chaque technique nous avons utilisé, en plus des polariseurs, deux instruments :

- Un modulateur électro-optique (EOM).
- Une roue à filtres.

4.3.1 Le Modulateur Electro-Optique (EOM)

Il a joué un rôle très important dans la réalisation du projet. Il nous permet, accompagné d'un polariseur et d'une roue à filtres, d'assurer les conditions d'éclairement nécessaires pour appliquer les différentes techniques et de passer de l'une à l'autre. La multifonctionnalité de cet instrument nous a été très utile et a même conduit à une publication [40]. C'est pour cette raison que nous avons décidé de présenter de façon détaillée cette multifonctionnalité.

a) Aspect théorique

Une cellule de Pockels, utilisée dans le modulateur, est un dispositif optique composé d'un cristal électro-optique dont les caractéristiques optiques (indices de réfraction) dépendent du champ électrique appliqué (Figure 4.9). On soumet ce cristal à un champ électrique par application d'une tension aux bornes des électrodes du cristal, ce qui modifie la biréfringence dans le cristal. Cette biréfringence est contrôlée de manière précise car proportionnelle à la polarisation U appliquée. La différence contrôlée va entraîner un déphasage entre les deux vibrations se propageant dans le milieu suivant chacun des axes.

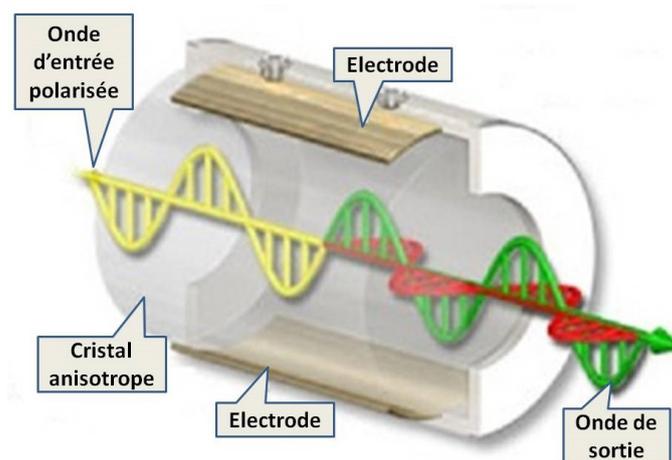


FIGURE 4.9 – Schéma représentatif d'une cellule de Pockels.

Dans la suite nous supposons que la lumière entrant dans l'EOM est polarisée verticalement et que l'application d'une tension U sur le cristal de l'EOM introduit un déphasage ψ de la composante du champ le long de l'axe Y' du cristal.

La figure 4.10 explique les différents axes du système : X' et Y' sont les axes du cristal (rapide et lent, respectivement), tandis que X et Y ne sont que les axes indiquant les directions horizontale et verticale respectivement.

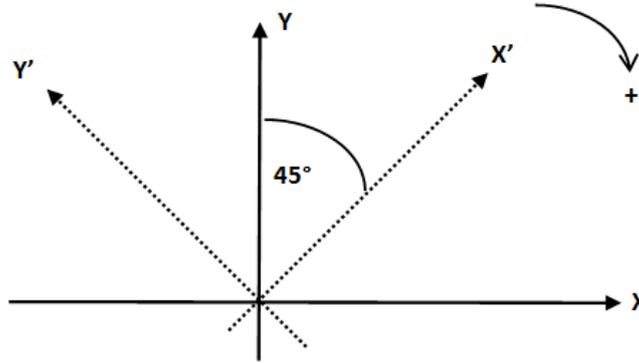


FIGURE 4.10 – Les différents axes du système.

Soit E_0 l'amplitude de la lumière avant le séparateur de faisceau. Après le séparateur de faisceau l'amplitude est $E_M = E_0/\sqrt{2}$.

Le champ électrique de la lumière entrant dans l'EOM peut être écrit :

$$\vec{E}_{XY} = \begin{bmatrix} 0 \\ E_M \cos(\Omega t) \end{bmatrix} \quad (4.3.1)$$

où Ω est la pulsation de la lumière et t le temps. Une projection sur les axes du cristal donne :

$$\vec{E}_{X'Y'} = \begin{bmatrix} E_0/2 \cos(\Omega t) \\ E_0/2 \cos(\Omega t) \end{bmatrix} \quad (4.3.2)$$

Par conséquent, si une polarisation U est appliquée au cristal, le champ de la lumière à la sortie de l'EOM devient :

$$\vec{E}_{X'Y'} = \begin{bmatrix} E_0/2 \cos(\Omega t) \\ E_0/2 \cos(\Omega t + \psi) \end{bmatrix} \quad (4.3.3)$$

une expression qui peut être réécrite dans les axes XY après un calcul facile :

$$\vec{E}_{XY} = \begin{bmatrix} E_M \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\Omega t + \frac{\psi}{2}\right) \\ E_M \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \cos\left(\Omega t + \frac{\psi}{2}\right) \end{bmatrix} \quad (4.3.4)$$

Si l'on élimine le temps entre les deux composantes E_X et E_Y du champ, on finit avec :

$$\frac{E_X^2}{\left[E_M \sin\left(\frac{\psi}{2}\right)\right]^2} + \frac{E_Y^2}{\left[E_M \cos\left(\frac{\psi}{2}\right)\right]^2} = 1 \quad (4.3.5)$$

qui est l'équation d'une ellipse rapportée à ses axes. La lumière sortant de l'EOM est donc polarisée elliptiquement. Selon les valeurs de U ces ellipses seront plus ou moins allongées dans une direction ou l'autre. Pour les valeurs extrêmes de U ces ellipses se résument à des segments de droites alignés avec l'axe X ou l'axe Y . L'application d'une tension U sur le cristal du modulateur peut donc transformer la polarisation de la lumière incidente de verticale en horizontale et réciproquement.

b) Aspect pratique

Le contrôle de l'EOM est réglé par la procédure suivante : Un polariseur est fixé à la sortie de l'EOM, ne laissant passer que la lumière polarisée verticalement, et la tension du pilote de l'EOM est fixée à une valeur très faible (disons $\approx 20 V$). L'EOM est ajusté, incliné ...etc. de sorte que l'amplitude de la lumière après le polariseur est minimum, ce qui indique que la lumière sortant de l'EOM est polarisée horizontalement. Ensuite, le polariseur est mis en rotation à 90° , de telle sorte que seule la lumière polarisée horizontalement peut passer à travers lui. L'amplitude de la lumière sortant du système est donc proche d'un maximum. La tension du pilote de l'EOM est augmentée jusqu'à ce l'amplitude de la lumière passant par le système EOM + polariseur soit à nouveau minimale. Cela veut dire que la lumière à la sortie de l'EOM est polarisée verticalement. Enfin, la tension continue du pilote de l'EOM est fixée à une valeur moyenne entre les deux valeurs extrêmes trouvées ci-dessus. La figure 4.11 montre le pilote de l'EOM. On voit que la valeur moyenne choisie était de $181 V$. Il faut noter que cette valeur diffère d'un laser à l'autre.

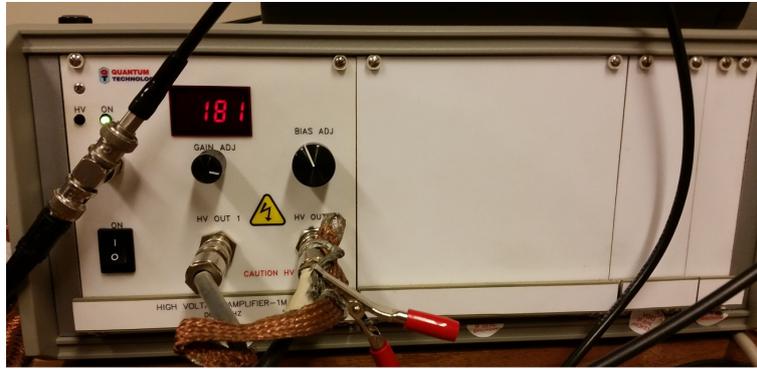


FIGURE 4.11 – Photo du pilote de l'EOM.

Dans ce qui suit nous allons négliger le léger décalage de $20 V$ et supposer que pour une polarisation $U = 0$ la lumière à la sortie de l'EOM est polarisée horizontalement et que pour $U = U_{max}$ la lumière est polarisée verticalement. Si nous revenons à l'expression du champ électrique de la lumière, voir l'équation 4.3.4, cela signifie que pour $U = 0$ alors $\psi = \pi$ et pour $U = U_{max}$, $\psi = 0$, et nous pouvons en déduire une expression de ψ en fonction de U :

$$\psi = \pi \frac{U_{max} - U}{U_{max}} \quad (4.3.6)$$

Avec cette expression, nous pouvons décrire le comportement du champ électrique de la lumière avec la polarisation appliquée au cristal de l'EOM :

- Si $U = U_{max}$, alors $\psi = 0$ et le champ est polarisé verticalement le long de l'axe Y .
- Si $U_{max}/2 \leq U \leq U_{max}$, alors $0 \leq \psi \leq \pi/2$ et le champ est polarisé elliptiquement avec une ellipse dont le grand axe est le long de l'axe Y .
- Si $U = U_{max}/2$, $\psi = \pi/2$ le champ est polarisé circulairement.
- Si $0 \leq U \leq U_{max}/2$ alors $\pi/2 \leq \psi \leq \pi$ et le champ est polarisé elliptiquement avec une ellipse dont le grand axe est le long de l'axe X .
- Si $U = 0$, $\psi = \pi$ le champ est polarisé horizontalement le long de l'axe X .

La figure 4.12 représente une photo du modulateur électro-optique, on voit, également, à sa sortie le polariseur rotatif.

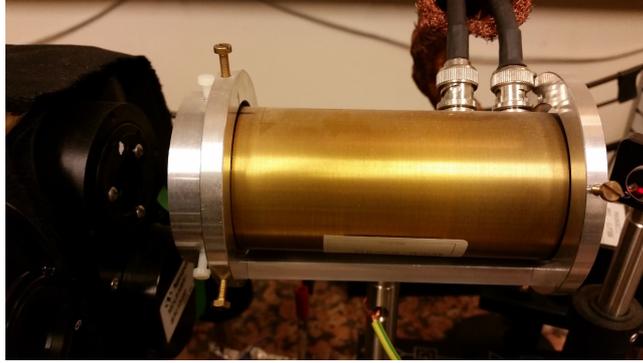


FIGURE 4.12 – Photo du système EOM + polariseur.

Remarque : Si on ajoute une lame $\lambda/4$ à la sortie de l'EOM avec l'axe rapide parallèle à X et l'axe lent parallèle à Y , on ajoute un déphasage de $\pi/2$ sur la composante suivant Y et le champ se transforme en :

$$\vec{E}_{XY} = \begin{bmatrix} E_M \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\Omega t + \frac{\psi}{2}\right) \\ E_M \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\Omega t + \frac{\psi}{2}\right) \end{bmatrix} \quad (4.3.7)$$

Cela signifie que le champ est polarisé linéairement en faisant un angle $\psi/2$ avec l'axe Y . Le système complet (EOM + $\lambda/4$) donne une lumière polarisée linéairement alternativement variant d'une polarisation verticale à une polarisation horizontale si la tension appliquée au cristal est modulée. Toutefois, l'ajout d'une lame $\lambda/4$ n'apporte pas plus de raffinement, et ainsi nous pouvons travailler sans elle.

Le pilote de l'EOM est relié à un générateur de fonction et l'expression finale de U appliquée au cristal est :

$$U = \frac{U_{max}}{2} + V_0 + V \sin(\omega t) \quad (4.3.8)$$

$U_{max}/2$ étant fixé par l'utilisateur sur le pilote de l'EOM et $V_0 + V \sin(\omega t)$ étant ajouté par le générateur de fonction après amplification. Une expression de ψ est donc :

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \pi \frac{V_0 + V \sin(\omega t)}{U_{max}} \quad (4.3.9)$$

Si nous supposons que le polariseur en sortie est positionné verticalement, laissant passer uniquement la composante verticale du champ électrique de la lumière, nous pouvons calculer l'intensité de la lumière qui atteint l'échantillon. On peut écrire :

$$E_Y = E_M/2 [\cos(\Omega t) + \cos(\Omega t + \psi)] = \Re(\bar{E}_Y) \quad (4.3.10)$$

avec

$$\bar{E}_Y = E_M/2 \exp(j\Omega t) [1 + \exp(j\psi)] \quad (4.3.11)$$

L'intensité sera :

$$I_{AC} = \frac{1}{2} \bar{E}_Y \bar{E}_Y^* \quad (4.3.12)$$

et on finit avec :

$$I_{AC} = \frac{E_0^2}{8} [1 + \cos(\psi)] = \frac{E_0^2}{8} \left[1 + \sin \left(\pi \frac{V_0 + V \sin(\omega t)}{U_{max}} \right) \right] \quad (4.3.13)$$

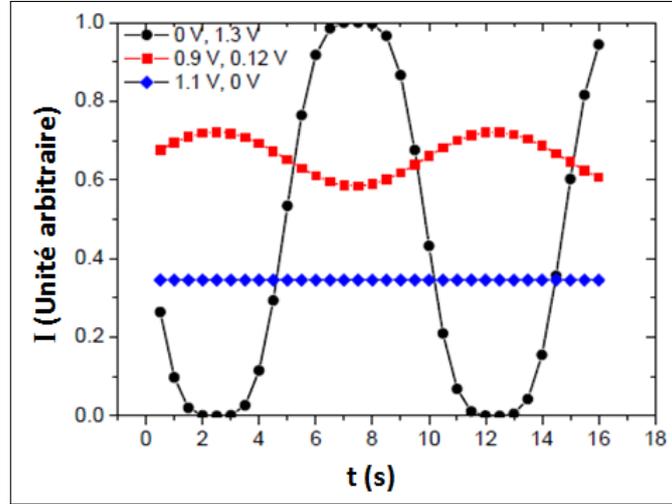


FIGURE 4.13 – Intensité en fonction du temps à la sortie d’un système EOM + polariseur pour différentes tensions appliquées au cristal de l’EOM.

Comme le montre la figure 4.13 l’EOM utilisé en combinaison avec un polariseur peut être utilisé comme un hacheur, mais il peut aussi fournir un flux continu ou modulé à des niveaux différents. Les tracés de cette figure illustrent ces possibilités en prenant $E_0 = 2$ et en supposant que U_{max} est atteinte pour $2.6 V$ à partir du générateur de fonction. Les couples de (V_0, V) sont $(1.1 V, 0 V)$; $(0.9 V, 0.12 V)$; $(0 V, 1.3 V)$ ce qui donne un flux de sortie : continu mais atténué (losanges), modulé (carrés) ou haché (ronds) respectivement.

Cela signifie que le système EOM + polariseur peut atténuer le flux (voir première courbe (losanges)), transformer un flux continu en un flux modulé comme dans l’expérience de photo-courant modulé (*MPC*) avec un choix approprié de V_0 et V (voir par exemple la deuxième courbe (carrés)). Ce système peut également être utilisé comme un hacheur comme dans l’expérience *SSPG* (voir troisième courbe (ronds)).

Avec ce système, nous pouvons aussi calculer l’évolution dans le temps des interférences que nous obtenons entre les deux faisceaux : un constant et un passant par le système EOM + polariseur.

La figure 4.14 résume la façon dont les deux faisceaux interfèrent. Si l’on prend l’origine de phase à zéro, le décalage de phase du faisceau *DC* par rapport au faisceaux *AC* en un point de coordonnée x est :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\Lambda} x \sin(\alpha) = \frac{2\pi}{\Lambda} x = kx \quad (4.3.14)$$

où $\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\alpha)}$ est le pas du réseau. A noter que les interférences ne sont possibles que si la polarisation des deux faisceaux est la même, dans ce cas perpendiculaire au plan de la figure. Ceci est réalisé par le polariseur à la sortie de l’EOM.

Le champ de la lumière du faisceau principal peut être écrit comme :

$$E_{DC} = E_1 \cos(\Omega t - kx) = \Re (E_1 \exp(j\Omega t - jkx)) \quad (4.3.15)$$

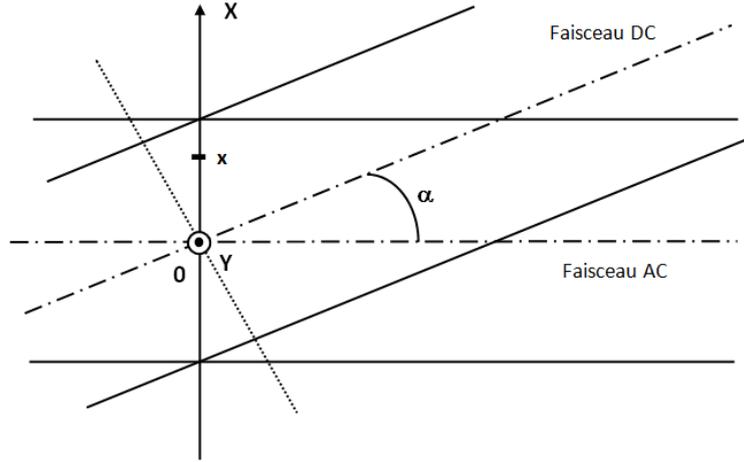


FIGURE 4.14 – Schéma simple des faisceaux interférents. L'axe Y est perpendiculaire à la figure sortant de celle-ci.

En gardant les notations ci-dessus, nous aurions eu $E_1 = E_M$ mais nous allons garder E_1 par la suite pour être plus général. Si on note E_2 l'amplitude de la lumière à la sortie du système EOM + polariseur (avec les notations ci-dessus que nous avons $E_2 = E_M/2$), le champ de la lumière frappant l'échantillon est donc, en complexe, :

$$\bar{E} = \exp(j\Omega t) [E_1 \exp(-jkx) + E_2 (1 + \exp(j\psi))] \quad (4.3.16)$$

et l'intensité est $I = \frac{1}{2} \bar{E} E^*$ ce qui conduit à :

$$I = \frac{E_1^2}{2} + E_2^2 (1 + \cos(\psi)) + E_1 E_2 (\cos(kx) + \cos(\psi + kx)) \quad (4.3.17)$$

Une expression qui peut être transformée en :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(kx + \psi/2) \quad (4.3.18)$$

avec $I_1 = \frac{E_1^2}{2}$ et $I_2 = E_2^2 \cos^2\left(\frac{\psi}{2}\right)$, une expression quasi identique à celle de RZW.

Au moyen du système EOM + polariseur, on peut réaliser une expérience de *SSPG* classique en mesurant le courant à travers l'échantillon lorsque les deux faisceaux interfèrent (polariseur vertical) ou sont juste superposés (polariseur horizontal). À noter que dans ce dernier cas nous travaillons à nouveau avec une lumière modulée frappant l'échantillon comme dans l'expérience *MPC*.

4.3.2 Roue à filtres

Pour accompagner le système EOM + polariseur, et afin de pouvoir contrôler le faisceau principal (I_1) nous avons ajouté sur son trajet une roue à filtres, figure (4.15). Ses 8 trous nous donnent la possibilité d'utiliser 8 filtres différents (ou lame $\lambda/2$ ou les deux) ou de laisser passer le faisceau sans modification.

Afin de pouvoir agir, aussi, sur le deuxième faisceau (I_2), nous avons fixé dans l'un des trous un obturateur constitué d'un morceau de papier qui coupe le trajet de ce faisceau. Ceci nous permet d'utiliser l'un des deux faisceaux ou les deux ensemble ou de les bloquer simultanément pour mettre l'échantillon à l'obscurité.

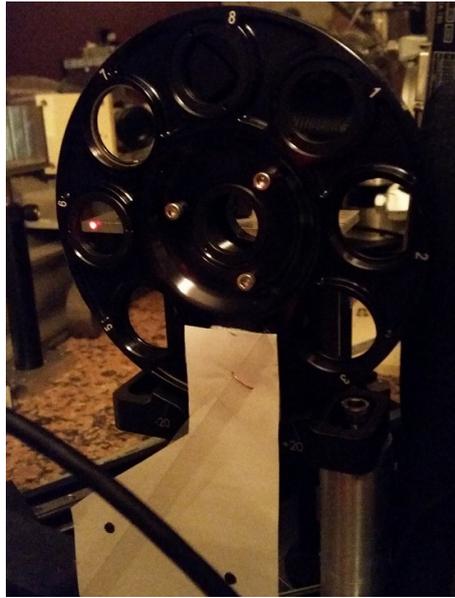


FIGURE 4.15 – Photo de la roue à filtres.

Actuellement, nous utilisons trois filtres neutres ($/2.6$, $/10$ et $/1000$), et l'association de la roue à filtres avec le modulateur électro-optique nous donnent les possibilités de flux suivantes :

- **Full Flux** : On laisse passer les deux faisceaux sans atténuation, ce qui donne $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ pour le laser rouge et $6.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ pour le laser bleu.
- **Division par 2.6** : On atténue le faisceau I_1 en utilisant le filtre $/2.6$ et comme I_2 est très petit devant I_1 le flux total sera atténué par 2.6.
- **Division par 10** : I_1 passe par le filtre $/10$.
- **Division par 100 ou wo I_1** : On bloque le faisceau (I_1) et on atténue le faisceau (I_2) en utilisant l'EOM.
- **Division par 1000** : On bloque le faisceau (I_2) et le faisceau (I_1) passe par le filtre division par 1000
- **Obscurité** : On bloque les deux faisceaux.

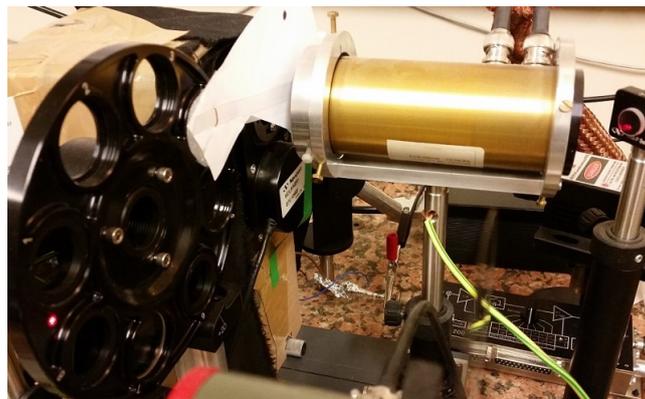


FIGURE 4.16 – Photo du système EOM + polariseur + roue à filtres en position obscurité.

A titre d'exemple la figure 4.16 montre le système EOM + polariseur + roue à filtres en position obscurité. On voit que le faisceau I_2 est bloqué par l'obturateur papier tandis que le faisceau I_1 frappe entre deux trous.

4.3.3 Instruments et programmes de contrôle

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le but du projet n'est pas seulement de regrouper les techniques, mais également, que le système soit complètement automatisé et pilotable par ordinateur. Ainsi, le passage d'une technique à l'autre doit être contrôlé par l'ordinateur.

En ce qui concerne le contrôle de flux, il fallait contrôler le polariseur, la roue à filtre et le modulateur électro-optique (EOM). Pour assurer cela nous utilisons plusieurs instruments et programmes :

a) Contrôle du polariseur et de la roue à filtres

– I) Le polariseur

Le polariseur rotatif, placé à la sortie de l'EOM, est contrôlé par un sous programme permettant de le tourner vers l'une des deux positions :

- **Vertical** : Où il laisse passer la partie de faisceau polarisée verticalement.
- **Horizontal** : Où il laisse passer la partie de faisceau polarisée horizontalement.

– II) La roue à filtres

Nous utilisons un sous-programme qui contrôle la position de la roue selon le flux lumineux choisi.

En plus, nous avons un programme qui regroupe les deux sous-programmes, permettant donc de contrôler la position de la roue et la polarisation du faisceau.

La figure 4.17 représente la face avant de ce programme appelé "Choix de technique". On voit qu'on était à la position "Full Flux" avec une polarisation verticale.



FIGURE 4.17 – Face avant du programme de contrôle de la roue à filtres.

b) Contrôle de l'EOM

Le contrôle de l'EOM commence par le choix de la haute tension moyenne appliquée sur la cellule (voir 4.3.1 (b)). Puis, il faut choisir le couple (V_0, V) , et pour cela la détection synchrone "lock-in" est utilisée comme générateur de fonction à l'aide d'un circuit additionneur. (Figure 4.18).

En effet, la détection-synchrone joue un rôle très important dans la réalisation des mesures. Elle nous permet, non seulement, de mesurer le signal alternatif circulant dans l'échantillon, mais également, de contrôler d'autres instruments. On mesure donc le module du courant alternatif ainsi que son déphasage, mesures nécessaires pour les techniques MPC et SSPG. D'autre part, en utilisant les sorties de la détection on arrive à contrôler :



FIGURE 4.18 – Photo de la détection-synchrone "Lock-in".

- **La source de tension** : et donc la valeur du champ électrique externe appliqué sur l'échantillon, car la source de tension est pilotable par application d'une tension externe.
- **Le pilote de l'EOM** : Grâce à un additionneur qui donne la somme d'une tension continue et d'une tension alternative provenant de la détection synchrone, on peut fixer le couple (Offset-Amplitude) ou (V_0, V) et la fréquence de travail.

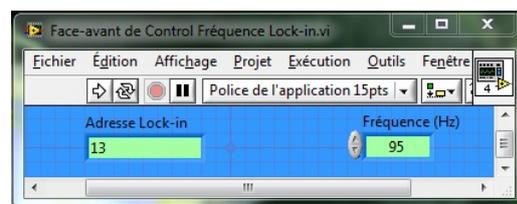
Il faut que toutes ses fonctionnalités soient pilotées par ordinateur. Pour l'acquisition des mesures nous utilisons deux sous-programmes, un pour lire le courant et l'autre pour le déphasage. D'un autre côté, afin de contrôler la source de tension et le pilote de l'EOM, nous utilisons quatre programmes. La figure 4.19 montre les faces avant de ces programmes dans l'ordre :

- (a) Contrôle de la tension appliquée sur l'échantillon.
- (b) Contrôle de la fréquence de travail.
- (c) Contrôle de l'offset (V_0) .
- (d) Contrôle de l'amplitude (V) .

Ces programmes peuvent, comme expliqué précédemment (voir § 4.1.1), être utilisés comme sous-programmes dans un programme de plus haut niveau.



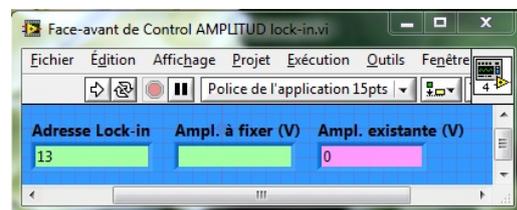
(a) Contrôle V échantillon



(b) Contrôle fréquence



(c) Contrôle offset



(d) Contrôle Amplitude

FIGURE 4.19 – Les programmes de contrôle de la détection-synchrone

4.4 L'expérience à l'état actuel

Maintenant que nous avons assuré le contrôle automatisé de toutes les parties nécessaires de l'expérience, nous pouvons procéder à la réalisation des techniques et à l'acquisition des données.

La figure 4.20 est un schéma représentatif de l'expérience à l'état actuel. Le faisceau laser passe, tout d'abord, par deux polariseurs pour assurer une polarisation verticale et contrôler le flux total, puis, il est séparé en deux :

- Le faisceau principal I_1 qui passe par la roue à filtre avant d'être envoyé, par le miroir mobile, vers l'un des miroirs fixes qui l'orientent à son tour vers l'échantillon.
- Le faisceau sonde I_2 qui passe par l'EOM puis le polariseur rotatif avant d'être séparé, par une lame séparatrice, en deux parties : l'une continue vers l'échantillon et l'autre est envoyée vers une photo-diode pour la mesure du flux lumineux.

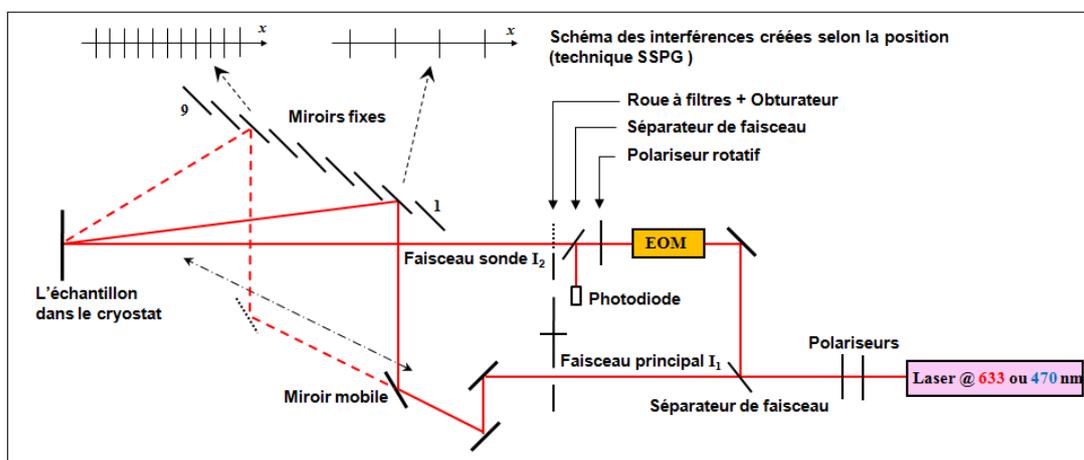


FIGURE 4.20 – Schéma représentatif de l'expérience à l'état actuel.

Après la mise en place de l'échantillon, nous procédons aux étapes de la mise sous vide, au réglage de la température, et d'alignement de l'échantillon avec le faisceau laser I_2 à l'aide d'une table micrométrique. Quand la température souhaitée est atteinte, nous utilisons le système de contrôle du flux pour modifier la configuration de l'expérience afin de réaliser la technique de caractérisation qu'on veut appliquer.

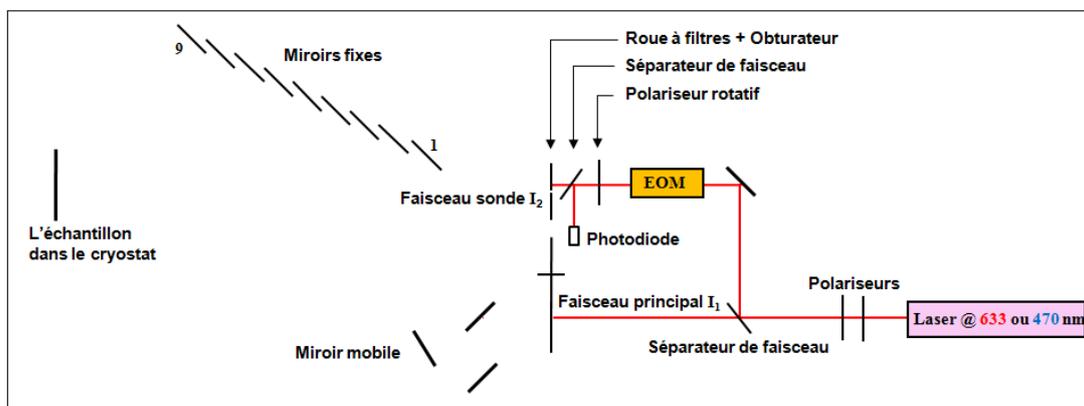


FIGURE 4.21 – Schéma représentatif de l'expérience lors de la mesure à l'obscurité.

4.4.1 Conductivité à l'obscurité

La figure 4.21 représente la configuration de l'expérience pour les mesures à l'obscurité. Évidemment, ce sont les mesures les plus simple à réaliser car il suffit de bloquer les deux faisceaux laser en utilisant la roue à filtres avec l'obturateur, et de mesurer le courant à l'obscurité I_{obs} à l'aide d'un picoampèremètre Keithley 6485 (Figure 4.22). Ces mesures sont enregistrées pour être, soit tracées en fonction de $1000/T$ (tracé d'Arrhenius) afin d'estimer l'énergie d'activation (voir section 3.2), soit utilisées avec les mesures réalisées par les autres techniques.

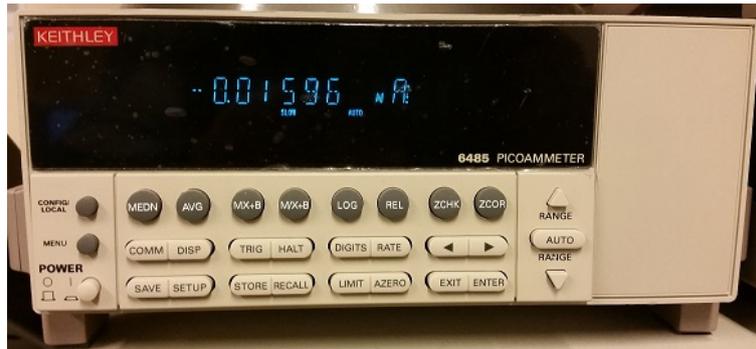


FIGURE 4.22 – Photo du picoampèremètre Keithley 6485.

4.4.2 SSPC

Pour mesurer la photo-conductivité en régime permanent SSPC, l'échantillon est illuminé, selon le choix de flux, par l'un des deux faisceaux ou les deux superposés avec des polarisations croisées pour ne pas avoir d'interférences. La figure 4.23 représente la configuration de l'expérience dans cette dernière situation. Le courant résultant est mesuré par le Keithley 6485, et le courant à l'obscurité est, ensuite, soustrait afin d'obtenir le photo-courant. À partir de ce dernier nous calculons le produit mobilité \times durée de vie des porteurs majoritaires $\mu\tau(maj)$ (voir section 3.3).

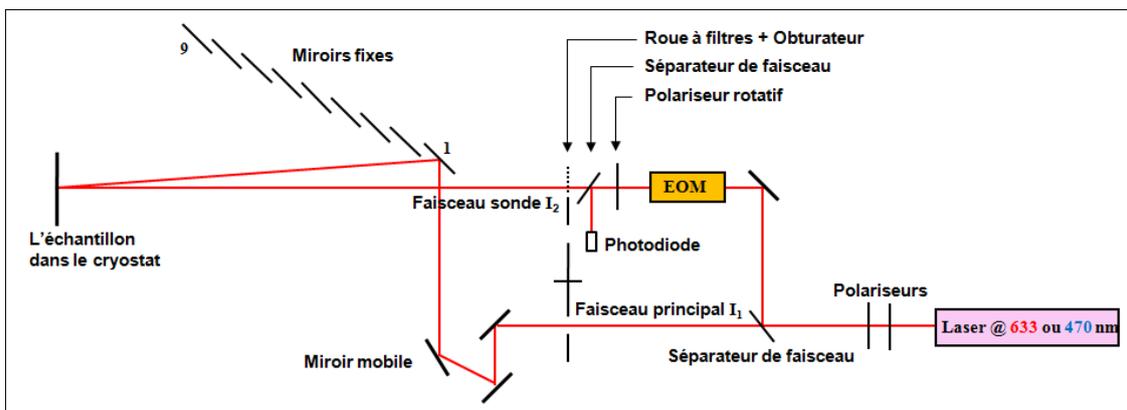


FIGURE 4.23 – Schéma représentatif de l'expérience lors de la mesure par les techniques SSPC, MPC et le calcul de γ en utilisant la superposition des deux faisceaux.

4.4.3 Calcul de γ

Nous utilisons, actuellement, deux méthodes différentes pour calculer γ . Une avec un flux continu, et l'autre avec un flux alternatif. Chacune des méthodes possède son propre programme. La figure 4.24 montre les faces utilisateur des programmes.



FIGURE 4.24 – Les deux programmes utilisés pour le calcul de γ .

Les deux programmes sont utilisés dans le programme principal de l'expérience avec deux choix de flux. Ce qui donne trois possibilités :

- γ **DC wo I_1** : La figure 4.25 montre la configuration utilisée dans ce cas. On voit que le faisceau principal I_1 est bloqué par la roue à filtres et on utilise l'EOM pour créer un petit changement de flux. Les photo-courants (DC) produits sont mesurés par le Keithley 6485, et sont utilisés avec les valeurs du flux lumineux mesurées par la photo-diode pour calculer γ .

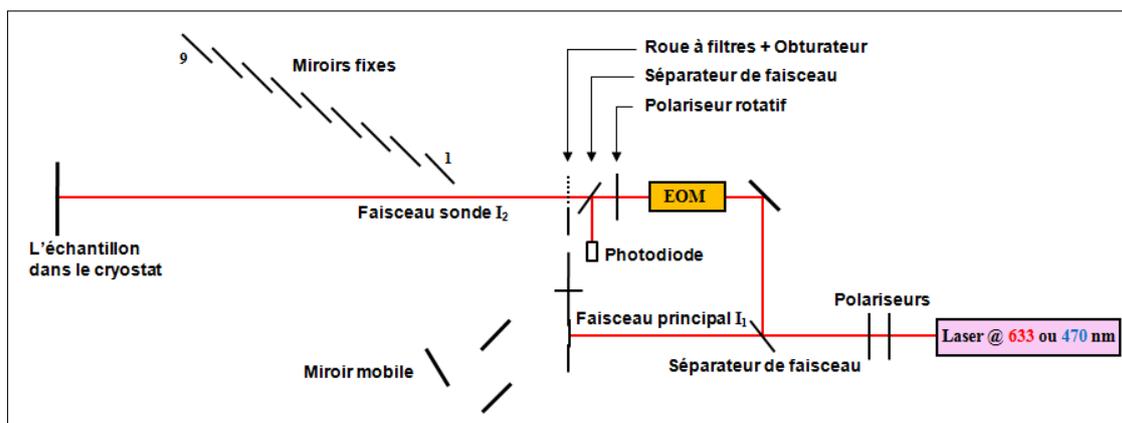


FIGURE 4.25 – Schéma représentatif de l'expérience lors de la mesure par les techniques SSPC, MPC et le calcul de γ en utilisant le faisceau I_2 seulement.

- γ **AC wo I_1** : Nous utilisons la même configuration (figure 4.25), mais, avec des mesures un peu plus sophistiquées. Toujours en utilisant l'EOM, on ajoute cette fois une composante alternative à basse fréquence. Le courant alternatif produit est mesuré à l'aide de la détection-synchrone, et avec les mesures du flux on calcule γ .
- γ **FF** : Nous utilisons la même méthode utilisée dans γ AC wo I_1 , mais, en illuminant l'échantillon avec la superposition des deux faisceaux (figure 4.23).

L'importance du facteur γ est qu'il permet d'avoir une estimation de la densité d'états dans le gap (voir section 3.4). Le fait d'utiliser plusieurs méthodes pour calculer γ nous permet de comparer les valeurs obtenues et de juger de la qualité des mesures.

4.4.4 MPC

Lorsqu'on veut appliquer la technique MPC, nous commençons par fixer le flux choisi. En utilisant la roue à filtres nous choisissons la configuration correspondante : soit d'éclairer l'échantillon avec la superposition des deux faisceaux sans interférences, ou avec le faisceau I_2 seulement. Ensuite, la détection synchrone fixe le couple (V_0, V) pour contrôler le flux et l'amplitude du signal alternatif. Le programme de la technique (figure 4.26) contrôle la fréquence du signal. Nous précisons la fréquence de départ, le nombre de fréquences et le multiplicateur pour passer d'une fréquence à la suivante. Le programme envoie donc les fréquences l'une après l'autre et enregistre le module et le déphasage mesurés par la détection synchrone.

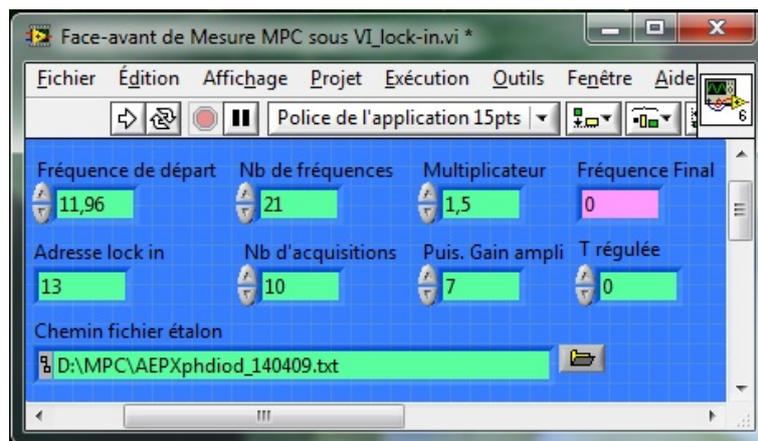


FIGURE 4.26 – Face avant du programme de contrôle de la technique MPC.

Ensuite, nous répétons ces mesures à chaque température et traçons les résultats côte à côte. L'enveloppe des courbes obtenues représente la densité d'état dans le gap (voir section 3.5).

Sachant que les mesures par cette technique sont différentes de celle utilisées pour le calcul de γ , la comparaison des résultats obtenus (DOS) par ces deux techniques nous permet de juger de la cohérence de nos mesures.

4.4.5 SSPG

Comme mentionné précédemment, les premières étapes du projet étaient de concevoir, fabriquer et assembler les pièces nécessaires pour la mise sous vide et le réglage de température. Parallèlement à la réalisation de ce système, les premiers mois de ma thèse ont été consacrés à l'amélioration de la technique SSPG. Cette dernière a été préalablement automatisée en remplaçant l'ancien système contrôlé manuellement [figure 4.27 (a)], où il fallait déplacer la plaque métallique qui porte différentes parties du système à chaque fois qu'on voulait changer le pas de réseau d'interférences, chaque déplacement nécessitant un réajustement des miroirs pour réorienter les faisceaux vers l'échantillon à nouveau, ce qui prenait énormément de temps. Ce système a donc été remplacé par un nouveau système [figure 4.27 (b)] qui consiste en un modulateur électro-optique EOM (à la place du hacheur + atténuateur) pour atténuer et hacher l'un des deux faisceaux qui représente la petite perturbation sinusoidale, un polariseur automatiquement contrôlé (à la sortie de l'EOM) pour que ce faisceau soit polarisé soit identiquement à l'autre (cas d'interférences) soit différemment (cas sans interférences) et un système de neuf miroirs fixes et un dixième qui peut se déplacer automatiquement pour orienter le deuxième faisceau vers l'un d'entre eux ce qui permet de changer l'angle incident et donc de changer le pas du réseau d'interférences créé sur l'échantillon.

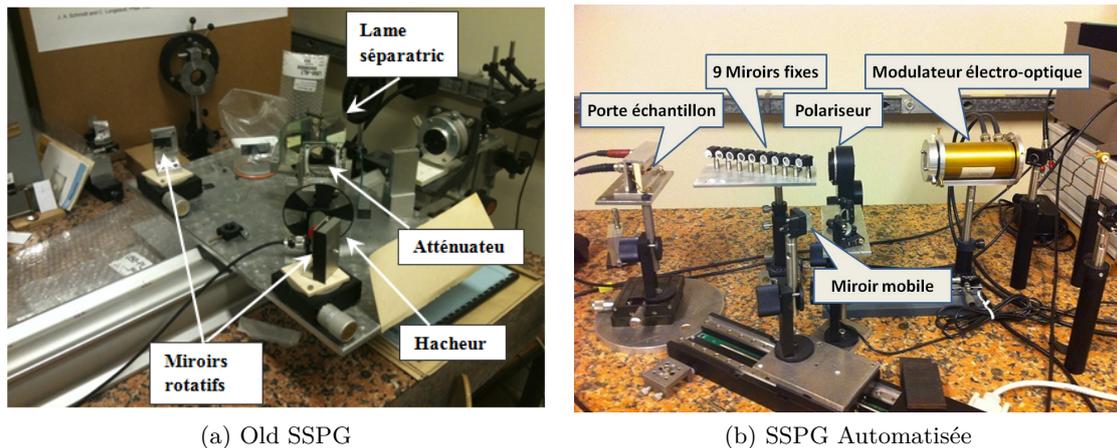


FIGURE 4.27 – L'automatisation de la technique SSPG.

Cependant, la technique fonctionnait à l'air, à la température ambiante et uniquement avec un laser Hélium Néon ($\lambda = 633 \text{ nm}$, $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$). Toutefois, les industriels, et certains laboratoires, sont intéressés par des matériaux photo-conducteurs qui nécessitent des mesures sous vide (les organiques par exemple) ou possèdent une large bande interdite. Dans ce cas, l'énergie des photons d'un laser rouge He-Ne sera insuffisante pour assurer des bonnes conditions de mesure. Nous avons donc décidé d'ajouter deux lasers supplémentaires :

- Un laser bleu ($\lambda = 470 \text{ nm}$, $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$).
- Un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $E_{ph} = 3.06 \text{ eV}$).

Pour assurer un passage facile et pratique d'une longueur d'onde à l'autre nous avons mis, pour chacun des deux lasers, un miroir amovible sur une table millimétrique, ce qui permet de venir couper le trajet de laser rouge et envoyer l'autre laser (violet ou bleu) à sa place sur la même chemin pour ne pas avoir besoin de réajuster le système des miroirs.

Le fait d'ajouter ces deux laser permet, non seulement, d'étudier des matériaux dont

- **Onglet calcul L_d** : Qu'on voit dans la figure 4.29, on l'utilise pour réaliser une mesure complète afin de calculer la longueur de diffusion L_d . On donne les paramètres d'enregistrement des résultats et les miroirs à utiliser et si on veut une mesure à aller simple ou aller retour. Avec l'option "aller simple" les mesures de courant avec et sans interférences sont faites l'une après l'autre à chaque position du miroir mobile face à un miroir de renvoi. Avec l'option "aller et retour" les courants avec interférences sont mesurés durant l'aller à chaque position du miroir mobile puis les courants sans interférences sont mesurés au retour du déplacement du miroir mobile. Cette dernière option, quoique maintenue dans le programme, n'est plus utilisée car le laser étant sujet à de lentes fluctuations de puissance nous avons constaté que les mesures étaient plus fiables lorsque les courants étaient mesurés l'un après l'autre lors d'un aller simple. A la fin le programme affiche les résultats et les deux courbes obtenues, $\beta(\Lambda)$ et "Balberg", qui permettent de vérifier la qualité de cette mesure.

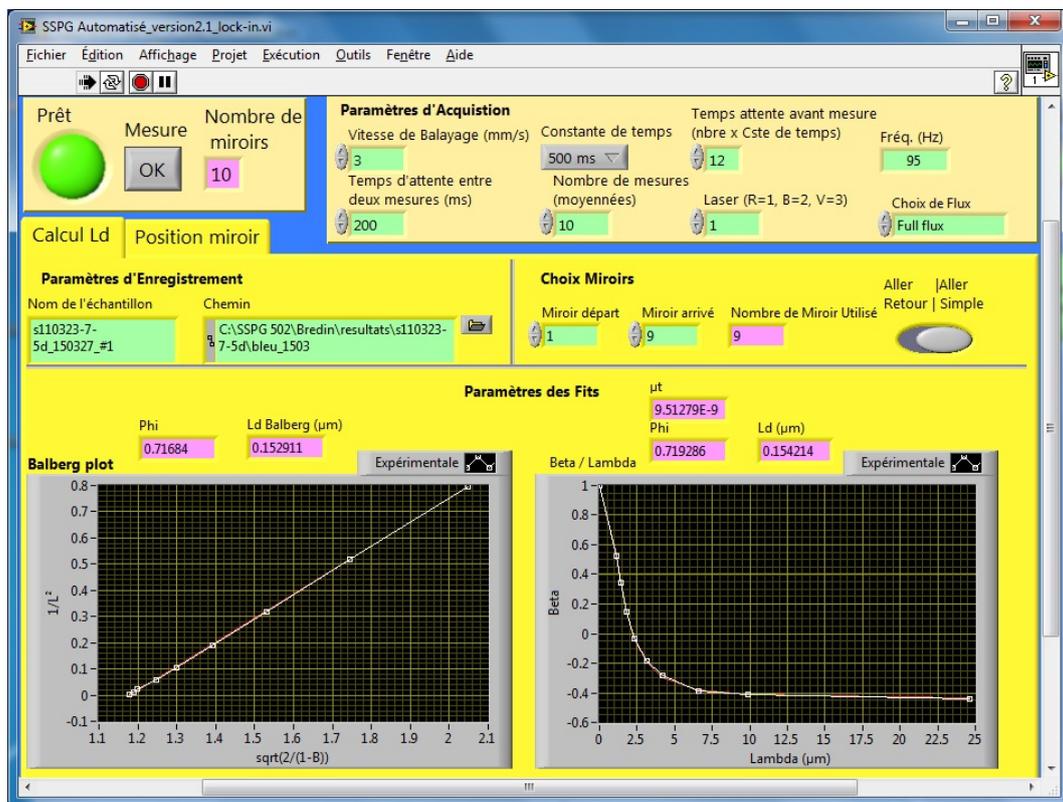


FIGURE 4.29 – Programme SSPG : Onglet calcul L_d .

- **Onglet position miroir** : Qu'on utilise pour déplacer le miroir amovible face à l'un des miroirs fixes ce qui permet d'ajuster les miroirs fixes un par un et de calculer le paramètre β à chaque position.

En plus, et à partir de ce programme, nous avons créé un sous-programme qui sera utilisé par le programme principal lors de l'application de cette technique.

4.5 Programme principal de contrôle (*All_in_one*)

All_in_one est le programme principal qui contrôle tous les instruments utilisés et réalise les mesures pour chacune des techniques en utilisant les sous-programmes précédemment mentionnés. Sur sa face-avant nous avons un grand bouton pour lancer les mesures (après avoir choisi les techniques souhaitées et leurs paramètres d'exécution), un voyant lumineux qui apparaît au lancement et s'allume en rouge pendant l'exécution du programme et devient vert pour indiquer la fin de mesure et une fenêtre qui contient quatre onglets (Choix des Techniques, Paramètres, Résultats et Résultats SSPG) pour préciser les choix et les paramètres d'exécution et afficher quelques résultats pour contrôler le bon déroulement de mesure. Ces quatre onglets sont présentées un peu plus en détail dans la suite :

- **Choix des Techniques** : Cet onglet permet de choisir lesquelles des techniques l'expérimentateur veut appliquer. Au démarrage du programme on ne voit que quatre boutons qui correspondent aux quatre choix de techniques (SSPG, SSPC, MPC et calcul de γ), et pour chaque technique et dès qu'on appuie sur son bouton on voit apparaître les choix du flux (ou de méthode de calcul pour γ). Nous avons 13 possibilités en tout : (2 pour la technique SSPG, 3 pour le calcul de γ , 4 pour la technique SSPC et 4 pour la technique MPC). Cet onglet apparaît dans la figure (4.30) : le petit voyant lumineux qu'on voit à coté de chaque bouton de choix de flux sert à indiquer, pendant les mesures, laquelle des techniques choisies est en train d'être réalisée. Par exemple,dans la figure (4.30) on voit qu'on a choisi de réaliser des mesures SSPG (FF), γ (FF et wo I1 DC et AC), SSPC (wo I1) et MPC (wo I1), on voit également que le programme était à l'étape SSPC (wo I1).



FIGURE 4.30 – All in one : Onglet choix des techniques.

- **Paramétrages** : Pour donner au programme les paramètres de l'exécution, ces paramètres sont séparés en 5 groupes (voir la figure (4.31)) :
 - Température : Pour préciser la température initiale et finale ainsi que ΔT et deux multiplicateurs pour les techniques SSPG et MPC qui nous donnent la possibilité d'appliquer ces techniques à une température sur deux (ou plus) pour gagner du temps. Si $T_{initiale} > T_{finale}$ les mesures sont réalisées avec une température décroissante. Si $T_{initiale} < T_{finale}$ les mesures sont réalisées avec une température croissante.
 - Fréquence : Pour préciser les fréquences initiales, le nombre de fréquences et le multiplicateur pour la technique MPC haute et basse fréquence, ainsi que la fréquence de travail et le rapport entre le flux des deux faisceaux pour le calcul du facteur γ quand les mesures se font au flux maximum.
 - Acquisition : Pour préciser le nombre de mesures moyennées et le temps d'attente avant et entre deux mesures.
 - Tension et Laser : Pour préciser la tension à appliquer, le laser utilisé et la puissance d'amplification du signal. On peut choisir d'appliquer des tension différentes pour la conductivité d'obscurité, la SSPC, γ , la MPC et la SSPG. En effet, cette dernière technique demande l'application d'une faible tension pour être réalisée dans de bonnes conditions.
 - Enregistrement : Pour donner le chemin et le nom du fichier d'étalonnage que le programme utilise dans les mesure de MPC, le chemin où le programme va enregistrer les résultats et le nom de fichier en sachant que le programme crée un fichier par technique et ajoute le nom de la technique après celui donné par l'utilisateur.

On trouve également, dans cet onglet, un bouton pour choisir si on veut arrêter (ou non) la pompe à azote pour le refroidissement et le laser à la fin de l'expérience.

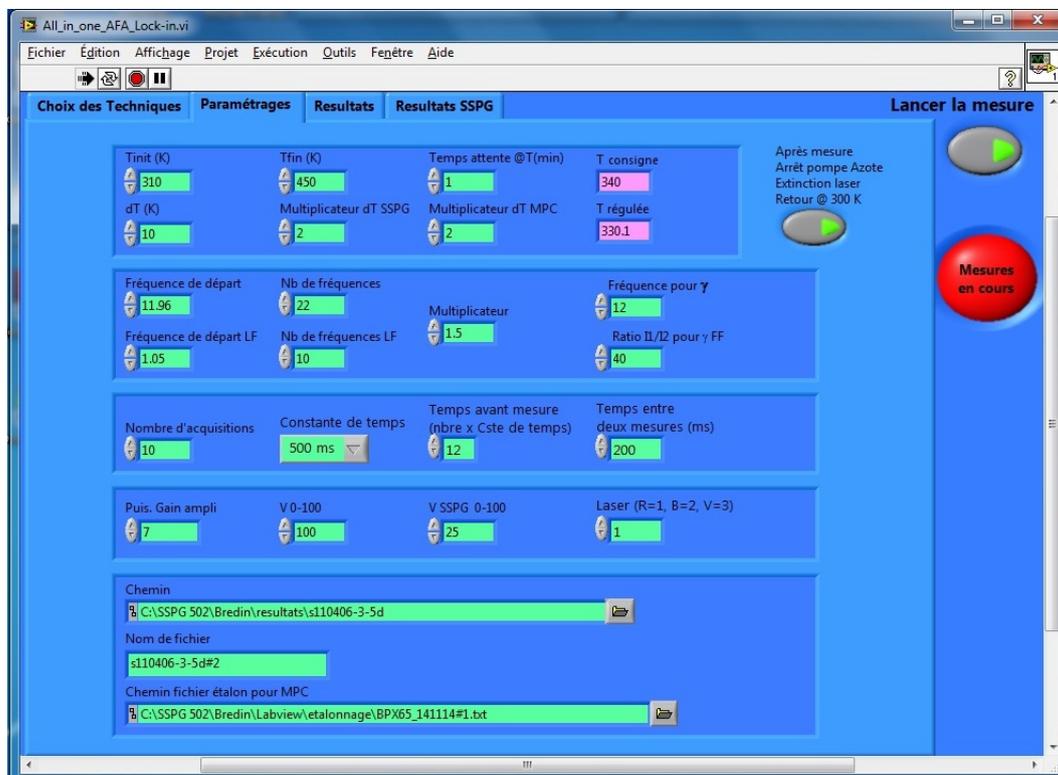


FIGURE 4.31 – All in one : Onglet paramètres.

- **Résultats** : Dans cet onglet on affiche les valeurs du courant obtenues pendant les mesures :
 - Le courant à l’obscurité.
 - Les courants continu et alternatif mesurés par la photo-diode et indiquant le flux lumineux.
 - Les courants continu et alternatif produits par l’échantillon.

On trouve aussi les valeurs calculées du facteur γ (voir la figure (4.32)).

L’espace restant dans cet onglet sera utilisé pour afficher des courbes de densité d’états (DOS) obtenues par des mesures MPC.

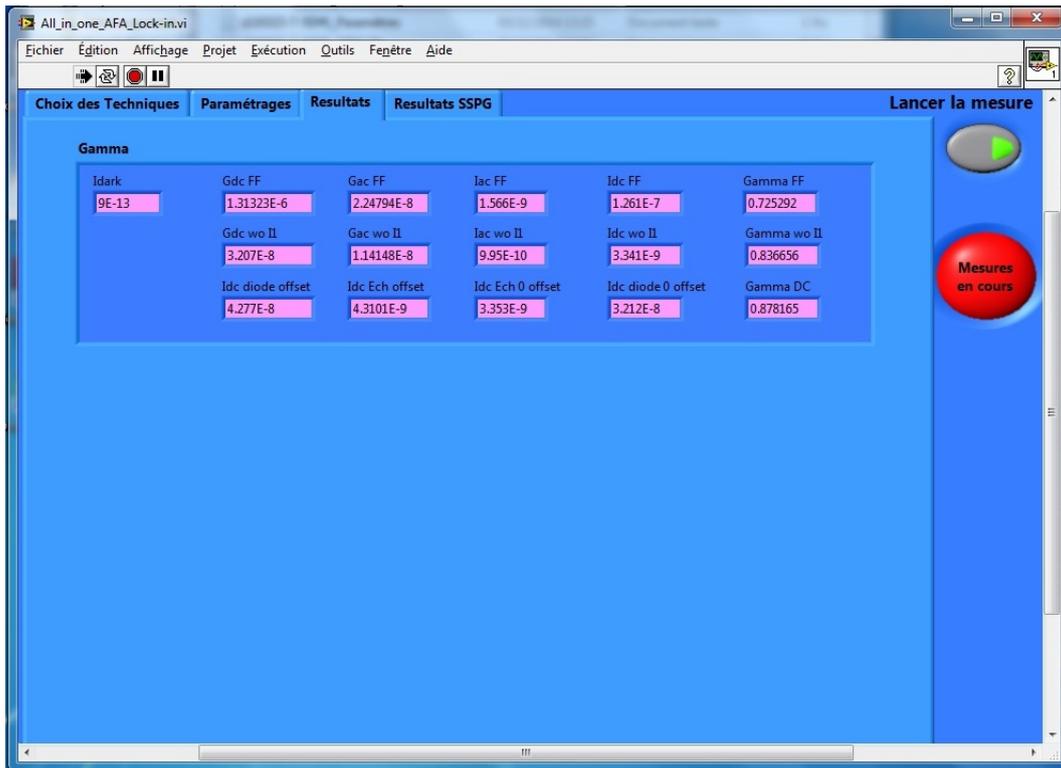


FIGURE 4.32 – All in one : Onglet résultats.

- **Résultats SSPG** : Dans cet onglet on affiche les courbes tracées à partir des mesures de SSPG (si elles sont faites bien sur!).
On voit dans la figure (4.33) en haut les deux courbes SSPG (Full Flux), $\beta(\Lambda)$ et Balberg, ainsi que les valeurs obtenus pour L_d , $\mu\tau$ et ϕ .
On voit, également, que dans cet exemple nous n’avons pas réalisé des mesures SSPG/10 (pas de courbe en bas).
L’affichage des résultat SSPG nous permet d’apercevoir d’éventuel problèmes dans le réglage des miroirs ou concernant la position de l’échantillon en face du faisceau. Ceci nous fait économiser beaucoup du temps que nous aurions perdu en laissant l’expérience se dérouler et prendre des mesures qui n’auraient servies à rien si l’échantillon n’est pas en bonne position.

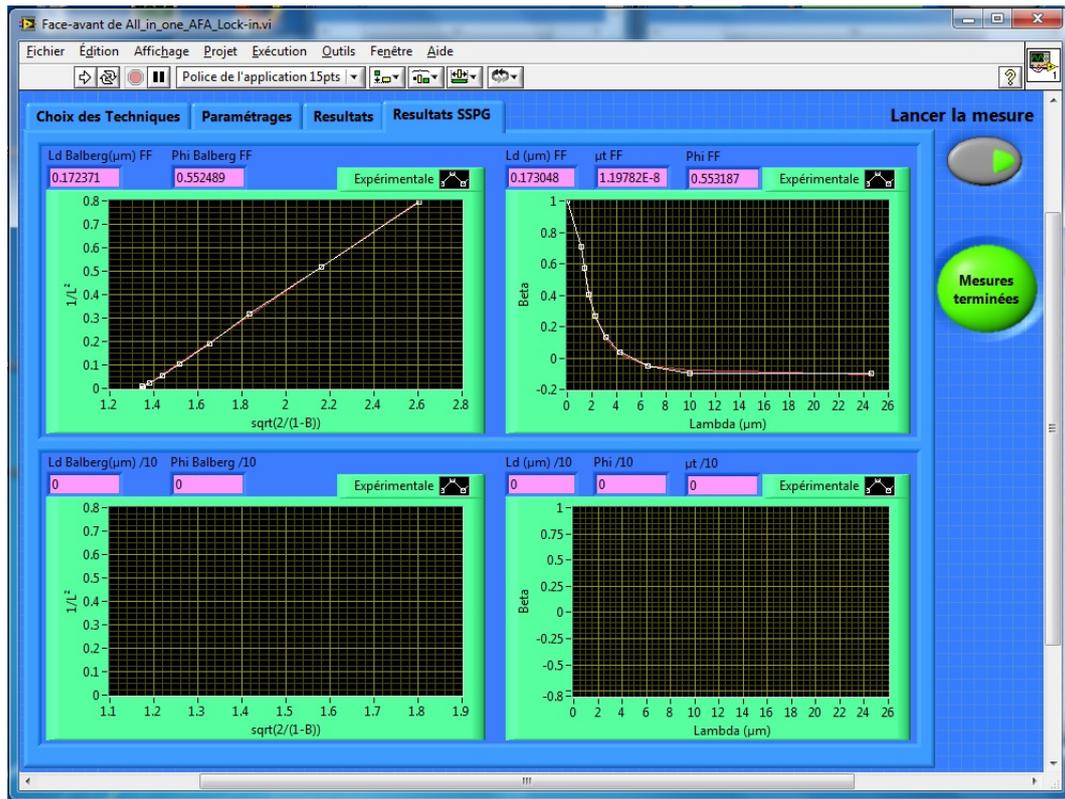


FIGURE 4.33 – All in one : Onglet résultats SSPG.

Le All_in_one réalise les mesures des expériences choisies à la même température, enregistre les résultats, puis change de température et recommence. Lorsque les expériences sont réalisées avec différents flux pour une même expérience les mesures commencent systématiquement par les flux les plus faibles. L'ordre d'exécution des techniques est : mesure du courant sous obscurité, puis SSPC, puis mesure de γ , puis SSPG et enfin MPC. Les paramètres de mesure (Tensions appliquées, nombre de mesures en fréquence, températures min et max, pas de température, etc...) sont sauvegardés dans un fichier nomdefichier_Paramètres.txt .

Chapitre 5

Analyse, Validation et Résultats

Sommaire

5.1	Introduction	96
5.2	Silicium Amorphe Hydrogéné <i>a-Si:H</i>	96
5.2.1	Introduction	96
5.2.2	Résultats SSPG	97
	a) SSPG en fonction du flux lumineux	97
	b) SSPG en fonction de la température	101
5.2.3	Résultats (<i>All_in_one</i>)	102
	a) Test de la cohérence des résultats	105
	b) Test de la reproductibilité	107
	c) L'influence de l'énergie des photons	107
5.2.4	Conclusion	110
5.3	Sb₂S₃	111
5.3.1	Introduction	111
5.3.2	Expérience et résultats	111
5.3.3	Conclusion	115
5.4	P3HT:PCBM	116
5.4.1	Introduction	116
5.4.2	Modèle de densité d'états	116
5.4.3	Expérience et résultats	118
5.4.4	Conclusion	120
5.5	Les pérovskites	121
5.5.1	Introduction	121
5.5.2	Expériences et résultats	122
5.5.3	Conclusion	126

5.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons des exemples de résultats et des études réalisés durant la thèse. Il sera divisé en plusieurs parties :

La première sera réservée au Silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si:H}$, qui nous a servi pour tester et valider notre système de mesure. Nous commencerons cette partie par des études et des mesures réalisées avec la technique SSPG avant et pendant la mise en place du système de la mise sous vide et de contrôle de la température. Ensuite, nous présenterons des tests et des comparaisons avec des anciens résultats qui ont servis à la validation du système global de mesure (cohérence des résultats, reproductibilité). Nous terminerons cette partie par une étude de l'influence de l'énergie des photons sur les mesures, une étude réalisée en utilisant les deux lasers : rouge ($E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$) et bleu ($E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$).

Après la validation du système en utilisant le $a\text{-Si:H}$, nous avons voulu le tester avec d'autres matériaux. Nous avons donc réalisé des études et des mesures sur différents matériaux comme Sb_2S_3 , P3HT:PCBM (organique), et des pérovskites. Bien que nous ayons étudié d'autres matériaux, comme CIGS et des alliages carbonés de le $a\text{-SiC:H}$, c'est sur ces trois matériaux que nous avons réalisés les études les plus complètes.

Nous présenterons tout d'abord une étude sur Sb_2S_3 , un matériau qui est utilisé comme absorbeur dans des dispositifs photovoltaïques mais dont les propriétés de transport ont été peu étudiées. Nous verrons que nous avons également retrouvé des résultats obtenus avec les anciens bancs de mesure.

Puis, nous présenterons des mesures réalisées sur des mélanges de composés organiques, P3HT:PCBM . Peu d'études sur les phénomènes de transport ont été réalisées sur ces mélanges et nous verrons que les techniques développées sur le nouveau banc peuvent s'appliquer à ces matériaux, ce qui nous a permis de retrouver certains résultats de la littérature.

Enfin, nous présenterons une courte étude sur des pérovskites, matériaux pour lesquels les études de phénomènes de transport sont quasi inexistantes.

5.2 Silicium Amorphe Hydrogéné $a\text{-Si:H}$

5.2.1 Introduction

Étant donné que le silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si:H}$ est un matériau qui a été très étudié par l'équipe SCM, c'est le matériau qui a été essentiellement utilisé pour la validation des techniques concernées par ce projet. Nous l'avons donc utilisé à chaque étape de la réalisation du système afin de valider (ou pas) les modifications effectuées. Cette section sera donc dédiée aux résultats obtenus sur des échantillons de silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) uniquement. Nous commencerons par présenter des résultats et des études réalisés en utilisant la technique SSPG (la technique fonctionnelle dès le départ du projet). Puis nous montrerons des exemples de résultats obtenus par le système complet, et qui regroupent donc toutes les techniques ciblées par ce projet.

Les échantillons de silicium amorphe hydrogéné ont été préparés par la société SOLSIA. Ils ont tous été déposés sur des substrats de verre de 1 mm d'épaisseur par décomposition chimique en phase vapeur assistée par plasma radio fréquence à 13.56 MHz (RF-PECVD). Les épaisseurs de dépôt varient entre 0.3 et $1 \mu\text{m}$. Durant le dépôt la puissance RF était de 30 W , le silane très dilué dans de l'hydrogène ($10\% \text{ SiH}_4$, $90\% \text{ H}_2$), une pression totale de

2 Torr et une température de substrat de 190 °C. Certains films ont reçu des traitements après dépôt : soit un recuit à 190 °C pendant 20 mn, soit un plasma d'hydrogène également pendant 20 mn. Les électrodes consistent en deux plots de 1 cm de long et séparées de 1 mm réalisés avec de la laque d'argent. Elles se sont révélées ohmiques jusqu'à 140 V appliqués.

5.2.2 Résultats SSPG

a) SSPG en fonction du flux lumineux

Comme mentionné précédemment, parallèlement à la réalisation du système du contrôle de température, les premiers mois du projet ont été consacrés à l'amélioration de la technique SSPG. Cette technique fonctionnait uniquement avec un laser Hélium Néon ($\lambda = 633 \text{ nm}$, $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$). Toutefois, cela limitait son utilisation à des matériaux dont la bande interdite ne dépasse pas l'énergie de photon de ce laser rouge. Pourtant, les industriels, et certains laboratoires, utilisent et/ou développent des matériaux qui possèdent des bandes interdites plus larges. Cela nécessite des photons plus énergétiques pour pouvoir les étudier. Nous avons donc décidé d'ajouter deux lasers supplémentaires plus énergétiques :

- Un laser bleu ($\lambda = 470 \text{ nm}$, $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$).
- Un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $E_{ph} = 3.06 \text{ eV}$).

L'idée principale était d'ajouter la possibilité d'étudier des matériaux à large gap. Néanmoins, le fait d'éclairer un échantillon avec des photons d'énergies différentes permet d'étudier ses propriétés à plusieurs profondeurs de pénétration.

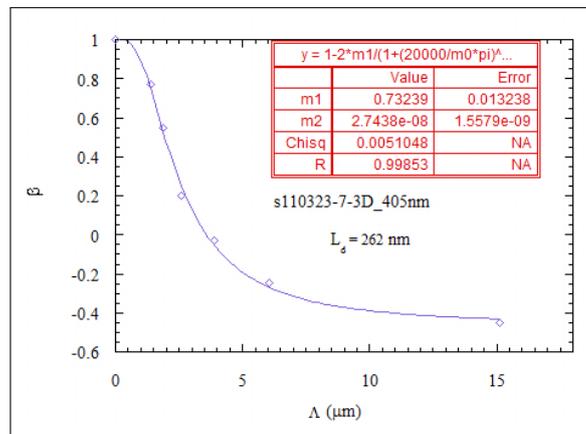


FIGURE 5.1 – Tracé de $\beta(\Lambda)$ réalisée en utilisant un laser violet (3.06 eV).

Nous avons commencé par l'addition du laser violet. La figure 5.1 montre un exemple d'une courbe L_d obtenue en utilisant ce laser. On peut remarquer que la longueur de diffusion est relativement élevée (260 nm) pour du *a-Si:H*.

L'une des premières études que nous avons réalisée en utilisant ces deux laser était d'étudier l'influence du changement de flux sur la longueur de diffusion L_d . Nous avons donc appliqué la technique SSPG sur deux échantillons dont les épaisseurs sont identiques. L'un des deux a été soumis à un plasma d'hydrogène durant 20 min tandis que l'autre a été recuit à 190°C durant 20 min aussi. Nous avons utilisé les deux lasers (Violet et rouge) en variant le flux à l'aide d'un polariseur.

Le tableau 5.1 montre les résultats obtenus pour ces deux échantillons différents en utilisant le laser violet avec une variation de flux lumineux entre 9×10^{14} ($cm^{-2}s^{-1}$) et 1.5×10^{17} ($cm^{-2}s^{-1}$).

$\lambda = 405 \text{ nm}$	Plasma H_2		Recuit $190^\circ C$	
$F(cm^{-2}s^{-1})$	$L_d \times 10^{-4} (cm)$	$\mu\tau \times 10^{-9}(cm^2V^{-1})$	$L_d \times 10^{-4} (cm)$	$\mu\tau \times 10^{-9}(cm^2V^{-1})$
9×10^{14}	0.137	3.75	0.213	9.07
1.8×10^{15}	0.127	3.23	0.169	5.71
7×10^{15}	0.118	2.78	0.157	4.93
2×10^{16}	0.113	2.55	0.141	3.98
7×10^{16}	0.108	2.33	0.133	3.54
1.5×10^{17}	0.107	2.29	0.113	2.55

TABLE 5.1 – L_d et $(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$).

Ces résultats sont représentés dans la figure 5.2. On voit que le produit $(\mu\tau)_{min}$ diminue avec l'augmentation du flux. On remarque aussi que ce produit est plus grand dans l'échantillon recuit que dans celui soumis au plasma H_2 .

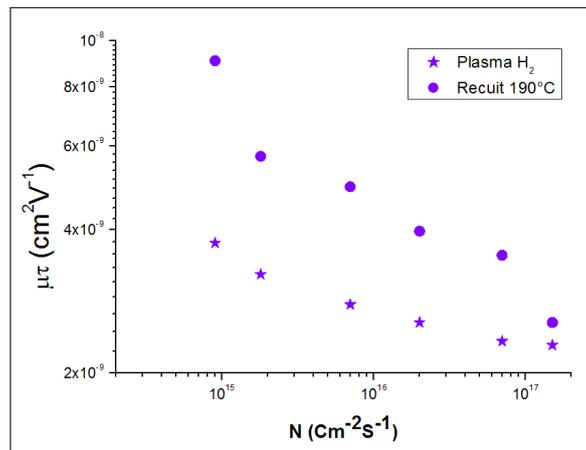


FIGURE 5.2 – $(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$).

Le tableau 5.2 montre les résultats obtenus en utilisant le laser rouge cette fois avec une variation de flux lumineux entre 4×10^{14} ($cm^{-2}s^{-1}$) et 1.8×10^{16} ($cm^{-2}s^{-1}$).

Les résultats sont également représentés dans la figure 5.3. On voit que $(\mu\tau)_{min}$ diminue aussi avec l'augmentation de flux. Mais, contrairement aux résultats obtenus avec le laser violet, le produit $(\mu\tau)_{min}$ est plus grand dans l'échantillon soumis au plasma H_2 que dans celui recuit. Cependant, la différence est moins significative et s'inverse à bas flux.

Si on trace les deux résultats dans le même graphe (figure 5.4) on peut noter que :

- Pour l'échantillon recuit à $190^\circ C$: les valeurs du produit $(\mu\tau)_{min}$ sont très proches à la surface et en profondeur, et ce sont même un peu meilleures à la surface.

$\lambda = 633 \text{ nm}$	Plasma H_2		Recuit $190^\circ C$	
	$F(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$	$L_d \times 10^{-4} (\text{cm})$	$\mu\tau \times 10^{-9} (\text{cm}^2\text{V}^{-1})$	$L_d \times 10^{-4} (\text{cm})$
4×10^{14}	0.177	6.27	0.182	6.62
9×10^{14}	0.173	5.99	0.162	5.25
1.8×10^{15}	0.160	5.12	0.154	4.74
4×10^{15}	0.155	4.80	0.149	4.44
9×10^{15}	0.150	4.50	0.144	4.15
1.8×10^{16}	0.143	4.09	0.138	3.81

TABLE 5.2 – L_d et $(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

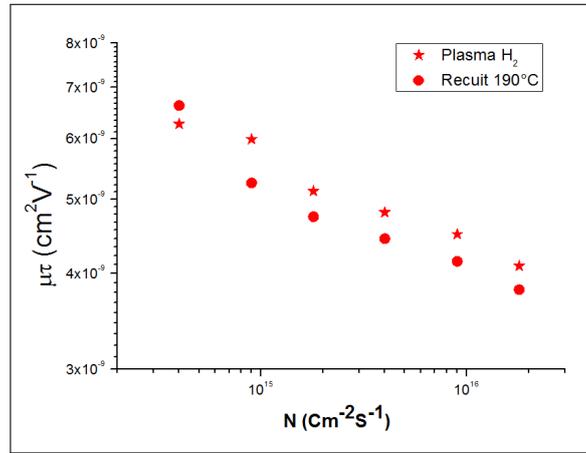


FIGURE 5.3 – $\mu\tau_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser rouge 633 nm .

- Pour l'échantillon soumis au plasma H_2 : $(\mu\tau)_{min}$ est meilleur en profondeur qu'à la surface.
- Pour les deux échantillons : $(\mu\tau)_{min}$ diminue en augmentant le flux lumineux. Cela est probablement dû au fait que la création de plus de porteurs augmente la possibilité de recombinaison et diminue donc la distance parcourue par le porteur avant qu'il soit recombiné ou piégé. On retrouve ici un comportement déjà rapporté dans la littérature (Voir R.Brüggemann, [38]).

Il faut noter qu'en baissant le flux le signal résultant devient de plus en plus petit, et le rapport signal bruit diminue ce qui influence la qualité des mesures et les rendent moins précises.

Les courbes de la figure 5.4 montrent que contrairement à ce nous aurions pu attendre certains matériaux sont de meilleure qualité près de la surface, en tout cas en ce qui concerne les trous, que dans le volume. En effet, il est en général supposé que les états de surface rajoutent un chemin de recombinaison entraînant une diminution des produits mobilité-durée de vie des deux types de porteurs. La figure 5.4 contredit cette affirmation puisqu'on observe à flux constant des produits $(\mu\tau)_{min}$ plus importants dans le violet que dans le rouge pour lequel l'absorption est moindre. Pour être parfaitement rigoureux nous aurions dû tracer ces courbes en fonction de la génération lumineuse et non du flux puisque, le coefficient d'absorption augmentant aux courtes longueurs d'ondes, la

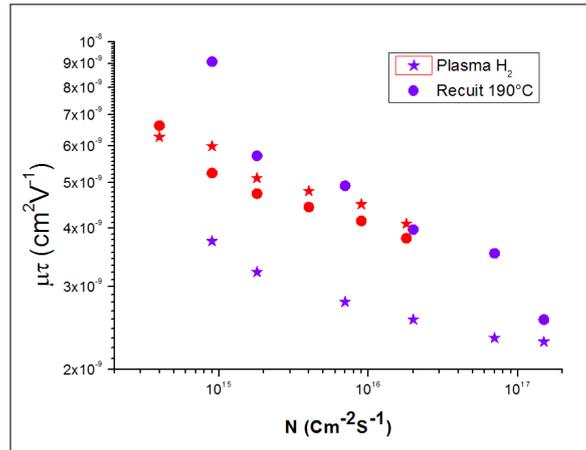


FIGURE 5.4 – $(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec deux lasers : un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$) et un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

génération lumineuse est plus importante localement à courte longueur d'onde qu'à grande longueur d'onde pour un même flux. Néanmoins, comme pour un traitement (recuit à 190°C) nous mesurons des produits $(\mu\tau)_{min}$ plus importants dans le violet que dans le rouge pour le même flux, cela indique bien que le matériau possède un meilleur transport de trous près de la surface.

Malheureusement, après une courte durée, nous avons choisi d'abandonner l'utilisation du laser violet car il s'est révélé instable, sa propriété mono-mode se dégradant au fil du temps, entraînant une dégradation du réseau d'interférences et donc une mauvaise qualité des mesures, et surtout le rendant impropre à une utilisation continue et longue puisque qu'une expérience complète impliquant des mesures de SSPC, SSPG et MPC à plusieurs températures dure plusieurs heures.

Quand nous avons commencé à rencontrer les problèmes de stabilité avec le laser violet, et parallèlement à nos tentatives de les régler, nous avons décidé d'essayer un troisième laser (un laser bleu $\lambda = 470 \text{ nm}$). Cela devait servir, soit comme troisième option de longueur d'onde, soit pour remplacer le laser violet et c'est ce qui est passé. La figure 5.5 montre deux courbes L_d résultant de l'application de la technique SSPG sur le même échantillon, en utilisant les deux lasers : Bleu (a) et rouge (b). On voit que la longueur de diffusion obtenue avec le laser bleu ($L_d = 135 \text{ nm}$) est inférieure à celle obtenue avec le rouge ($L_d = 220 \text{ nm}$), ce qui peut être expliqué par la différence dans la profondeur de pénétration entre les deux laser. Mais, pour confirmer cette explication il aurait fallu que les deux mesures soient réalisées avec des valeurs identiques de flux lumineux. Car, une autre explication possible est le fait que le flux du laser bleu est beaucoup plus important que celui du rouge. Cet exemple montre bien que les mesures de produits $\mu\tau$ doivent être faites avec beaucoup de précautions avant de pouvoir en tirer des conclusions importantes.

Cela nous a amené à rechercher un moyen pour mesurer et enregistrer le flux lumineux en permanence. Ce qui permet de mieux comprendre et analyser nos résultats. Nous avons donc ajouté une lame séparatrice à la sortie de l'EOM qui envoie une partie de faisceau vers une photo-diode pour assurer ces mesures (voir section 4.4).

Nous avons également essayé d'appliquer la technique SSPG avec des valeurs différentes du champ électrique externe ξ . Le but de cela était de confirmer le fait que cette technique doit être réalisée avec un champ externe faible afin de pouvoir observer l'influence du champ

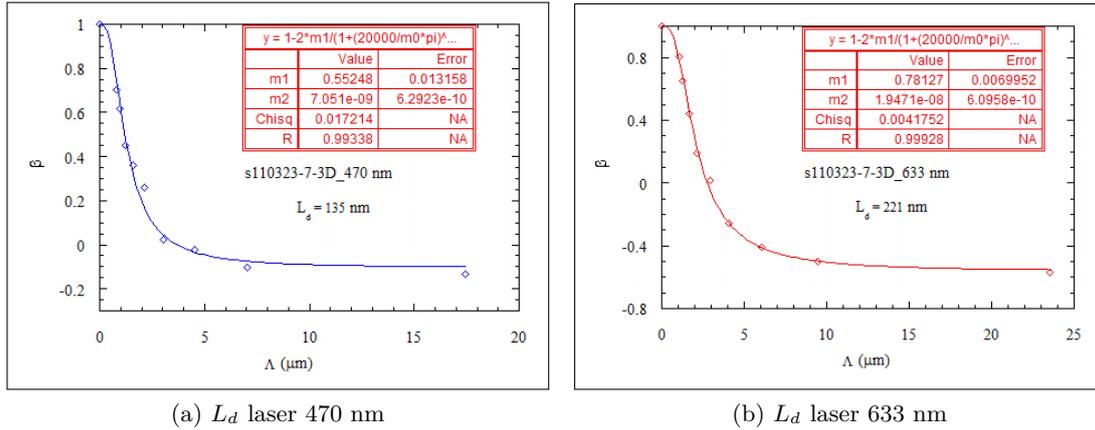
(a) L_d laser 470 nm(b) L_d laser 633 nm

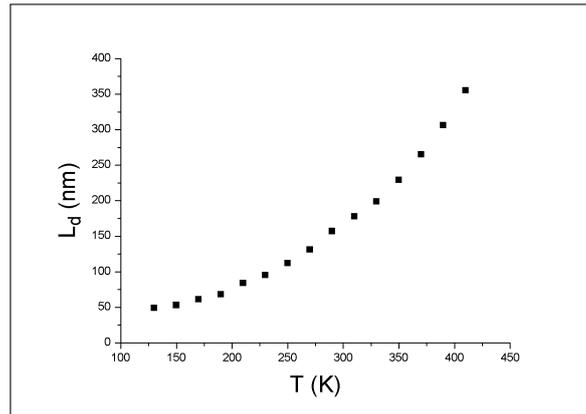
FIGURE 5.5 – Tracés de $\beta(\Lambda)$ en utilisant deux lasers différents : Bleu (2.64 eV) et Rouge (1.96 eV), Les courbes en trait plein représentent les fits des données expérimentales (symboles) desquels on déduit L_d et ϕ .

interne du aux interférences (voir § 3.6.2). Nous avons donc réalisé des mesures SSPG en appliquant un champ externe $\xi = 10$ V/cm, puis, répété les mesures en augmentant le champ de 10 V/cm à chaque fois. Nous avons remarqué qu'à $\xi = 10$ V/cm le rapport signal bruit était un peu juste, ce qui peut rendre l'obtention de mesures de bonne qualité difficile pour certains échantillons. D'un autre coté, quand on augmente ce champ externe au-dessus d'une certaine valeur, dépendant de l'échantillon, la valeur de ϕ commence à diminuer, ce qui signifie que la qualité des interférences se dégrade. Il faut donc trouver un compromis entre les deux cas. C'est pour cette raison que nous avons créé une commande indépendante dans l'onglet paramétrage du programme de contrôle (section 4.5). Cette commande permet de choisir le champ externe à appliquer lors de la réalisation de la technique SSPG, et qu'il soit différent de celui appliqué pour les autres techniques.

b) SSPG en fonction de la température

Après la mise en place du système de réglage de la température (§ 4.2.2), nous avons commencé par la réalisation d'une simple étude de l'évolution de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires avec la température $L_d(T)$. La figure 5.6 représente un exemple obtenu en appliquant la technique SSPG sur un échantillon de *a-Si:H* sous un flux constant et des températures variantes de 130 jusqu'à 410 K. On peut observer l'augmentation "attendue" de L_d avec l'augmentation de la température et donc de la photo-conductivité.

Nous voudrions commenter le terme "attendue" concernant l'augmentation de L_d avec la température. La technique SSPG utilise un faisceau laser principal pour fixer l'état de l'échantillon, en particulier le trafic de recombinaison. Le faisceau sonde, plus faible, ne sert qu'à tester cet état. A flux fixé, lorsque l'on augmente la température de l'échantillon, le déséquilibre de génération de porteurs par rapport à la situation d'obscurité diminue. Par conséquent, pour compenser ce moindre déséquilibre il n'est pas nécessaire de conserver le même trafic de recombinaison qu'à une température inférieure. C'est ce qui se constate en ce qui concerne la durée de vie des porteurs majoritaires qui augmente avec la température, et donc le produit $\mu\tau$, sauf dans des cas particuliers comme la "sensibilisation" du matériau qui conduit à des valeurs de γ plus grandes que 1 (voir section 3.4). Une diminution du trafic de recombinaison des porteurs majoritaires entraîne aussi une diminution du trafic de recombinaison des porteurs minoritaires puisque les deux se recombinent ensemble. C'est

FIGURE 5.6 – L_d en fonction de la température.

pourquoi on s'attend à une augmentation de L_d avec la température. Il faut noter que ce phénomène explique aussi l'observation de l'augmentation de L_d avec des flux décroissants à température fixée. Diminuer le flux à température fixée revient à diminuer le déséquilibre entre obscurité et éclaircissement tout comme quand on augmente la température à flux fixé.

5.2.3 Résultats (*All_in_one*)

Nous avons indiqué à plusieurs reprises que le but de ce projet de thèse est de regrouper les techniques de caractérisation concernées sur un seul banc de mesure. L'avantage principal est de pouvoir réaliser ces techniques sous des conditions identiques. Cela permet de comparer et de corréler leur résultats pour en déduire une spectroscopie assez complète du semi-conducteur étudié. La figure 5.7 montre un exemple de cette spectroscopie.

Sur la figure 5.7 sont représentés de gauche à droite et de haut en bas : les variations de NC/μ déduites des mesures de γ soit au flux maximum (FF) soit avec un seul faisceau (woI_1) les mesures étant faites en (ac) ; les tracés d'Arrhénus du courant d'obscurité (I_{obs}) et du photo-courant mesuré avec un seul faisceau ($I_{dc}woI_1$) ; les variations des différents coefficients γ en fonction de $1000/T$ obtenues avec le flux maximum (γFF), un seul faisceau en (ac) (γwoI_1) ou un seul faisceau en (dc) (γDC) ; l'énergie d'activation de l'échantillon mesurée à haute température ; le tracé d'Arrhénus des produits $\mu\tau$ des porteurs majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$ et minoritaires $(\mu\tau)_{min}$; et enfin les spectres de NC/μ tirés de l'expérience de MPC (carrés) et tirés des mesures de γ à deux flux différents (étoiles). On observe bien que la densité d'états du *a-Si:H* est constituée d'une queue de bande de conduction décroissant exponentiellement à basse énergie et d'états dits profonds parce que situés à plus grande énergie.

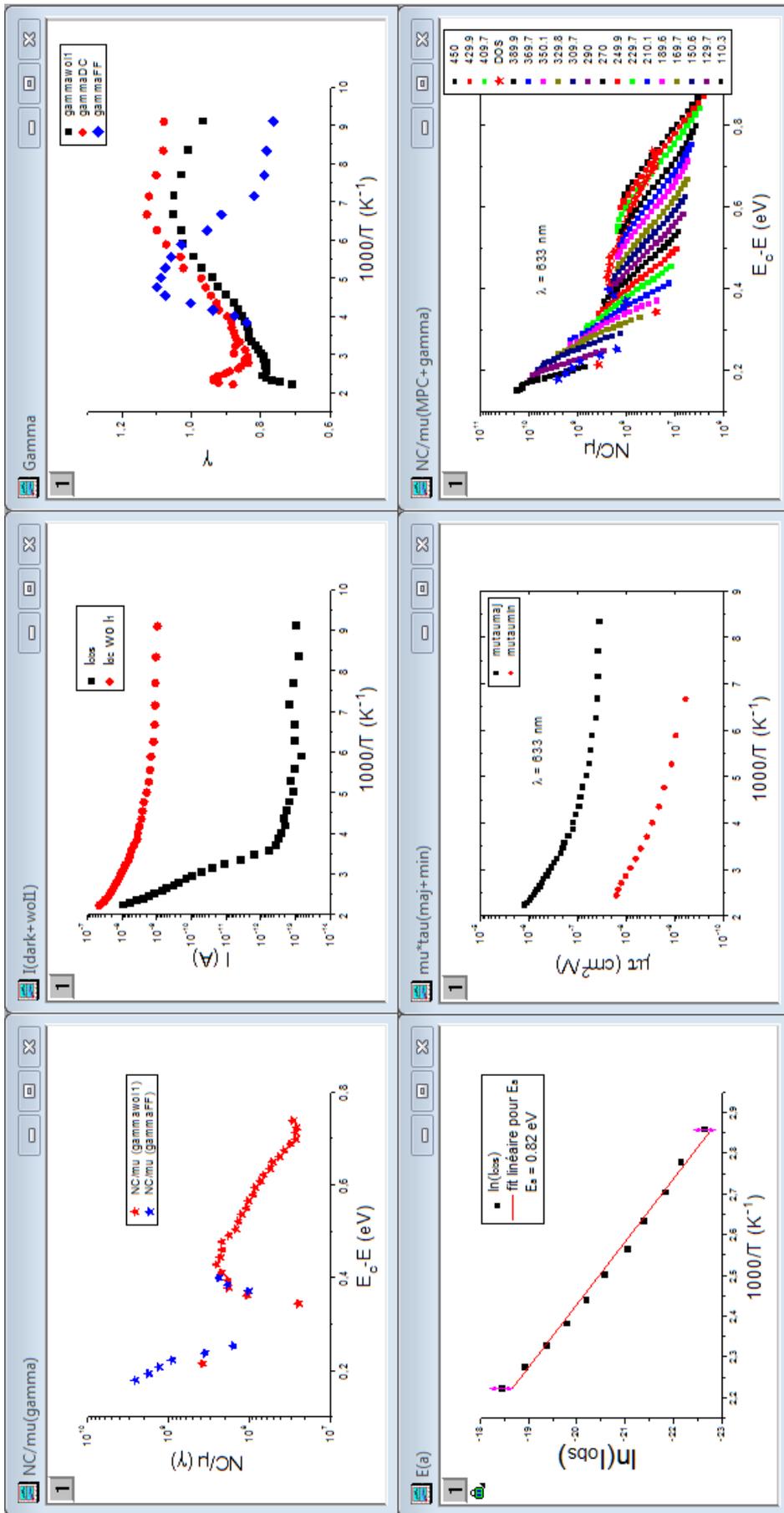


FIGURE 5.7 – All in one : Résultats regroupés.

On voit que le fait de réaliser les techniques simultanément (ou quasi) sous les mêmes conditions nous permet de tracer des résultats qui se correspondent sur le même graphe comme le montre la figure 5.8 où nous traçons l'évolution des produits $(\mu\tau)_{maj}$ obtenue par des mesures SSPC et $(\mu\tau)_{min}$ obtenue par des mesures SSPG avec la température. L'absence des derniers points dans la courbe de $(\mu\tau)_{min}$ est due au fait qu'à très basse température il n'y a pas assez de signal pour avoir des bonnes mesures avec la technique SSPG.

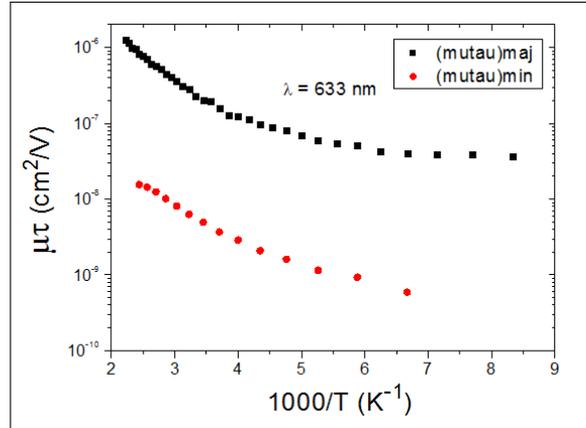


FIGURE 5.8 – L'évolution des produits $(\mu\tau)_{maj}$ obtenue par des mesures SSPC (carrés noirs) et $(\mu\tau)_{min}$ obtenue par des mesures SSPG (ronds rouges) avec la température.

On peut constater que les valeurs de γ obtenues en (ac) ou (dc) avec un seul faisceau sont très proches comme attendu d'après les résultats de Longeaud et al. [18], alors que ce n'est absolument pas le cas pour les valeurs de γ obtenues au flux maximum. On peut aussi observer sur cette même figure que les valeurs de γ dépassent l'unité pour certaines plages de température différentes suivant les conditions de mesure. On observe ainsi le phénomène classique de "sensibilisation" souvent observé avec le *a-Si:H*.

La figure 5.9 (a) montre le tracé de NC/μ calculé à partir des équations 3.4.11 et 3.4.12 dans lesquelles nous avons introduit les valeurs du coefficient γ obtenues au flux maximum (Etoiles bleues) et avec un seul faisceau (Etoiles rouges). Les deux coefficients γ conduisent à des points qui se superposent mais aussi à des valeurs de NC/μ indéfinissables lorsqu'ils sont plus grands que 1. D'où le "trou" dans la courbe autour de 0.3 eV. La figure 5.9(b) montre la superposition des spectres de NC/μ calculés à partir des résultats de la technique MPC (Carrés) et ceux calculés à partir des mesures de γ (Etoiles). Rappelons que pour le tracé de NC/μ à partir des courbes de MPC chaque couleur représente une température et pour une même température chaque symbole représente une fréquence, les fréquences les plus faibles donnant les points les plus profonds en énergie. A haute fréquence les points se regroupent sur une même enveloppe qui constitue la densité d'états. L'écart constaté avec l'enveloppe pour les points mesurés à basse fréquence est du à l'influence du flux (dc) : plus ce flux est important plus l'écart l'est aussi. Pour plus de détails voir la référence [23]. En ce qui concerne les NC/μ déterminés par MPC ou par γ on constate une bonne superposition des NC/μ respectifs pour les états profonds. Cette superposition a été obtenue en choisissant $C_n = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ pour caler l'échelle des énergies en MPC (Voir équation 3.5.15) et en choisissant une mobilité de $20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour l'échelle des énergies de $NC/\mu(\gamma)$ (Voir équation 3.4.12). Dans les deux cas, N_c a été choisie, de façon arbitraire, égale à la valeur du silicium cristallin ($2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^3$). On voit ainsi que la superposition de ces courbes permet d'estimer certains paramètres de transport (C_n et

μ_n), moyennant quelques hypothèses, comme cela a été démontré dans la référence [18]. Cette même référence [18] explique aussi pourquoi il n'y a pas de correspondance entre les $NC/\mu(MPC)$ et $NC/\mu(\gamma)$ aux basses énergies, i.e. dans la queue de bande, si ce n'est une pente identique. Il a été montré que le C dans le $NC/\mu(\gamma)$ correspondait à la densité d'états qui offre le principal chemin de recombinaison tandis que le N correspond bien à la densité d'états où se trouve le quasi niveau de Fermi des porteurs majoritaires. Les deux courbes sont donc parallèles (même N) mais le $NC/\mu(\gamma)$ est situé dix fois plus bas que le $NC/\mu(MPC)$, ce qui indique que le C des états principalement recombinants est plus faible, ici un facteur 8 à 10, que le C de la queue de bande de conduction. Or, à basse température, le chemin de recombinaison principal est la queue de bande de valence qui aurait donc un coefficient de capture électronique 10 fois plus petit que celui de la queue de bande de conduction. On retrouve ici des résultats déjà obtenus sur d'autres échantillons de *a-Si:H* il y a quelques années [18].

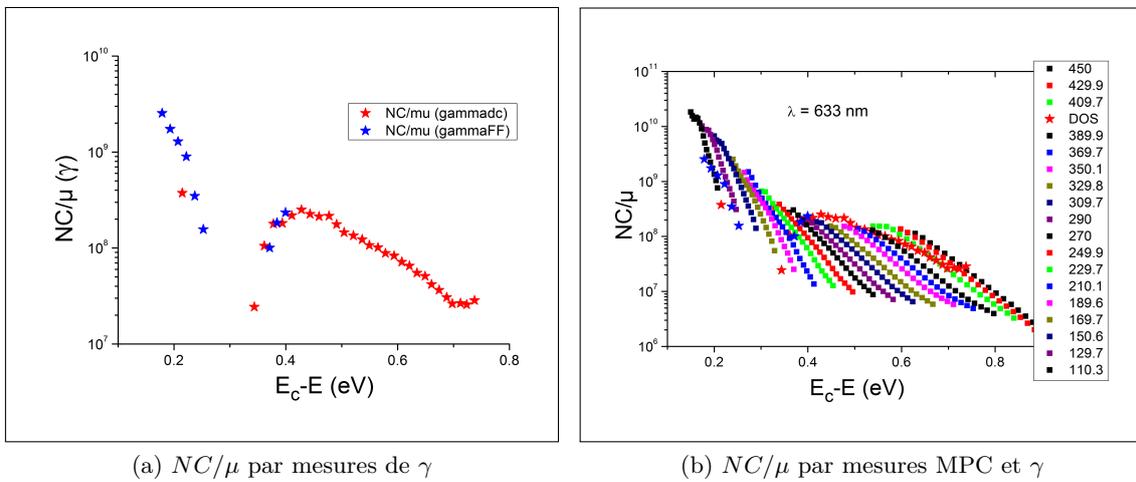


FIGURE 5.9 – Spectroscopie de la quantité NC/μ obtenue à partir des mesures : (a) du coefficient γ à deux flux différents, et (b) de la technique MPC et du γ . Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.

a) Test de la cohérence des résultats

L'une des étapes indispensables pour valider notre nouveau système de mesure est de tester la cohérence des résultats obtenus en les comparant avec des anciens résultats obtenus en utilisant les anciens bancs. C'est d'ailleurs ce test qui nous a révélé l'écart important que nous avons au départ entre la température de l'échantillon et sa valeur lue par la sonde de mesure. L'allure des résultats avec nouveau banc était tout à fait correcte et sans la comparaison on serait peut être passé à coté de ce problème. Cela nous a permis de régler ce problème en ajoutant l'écran thermique (voir § 4.2.2). La figure 5.10 montre une autre comparaison assez récente. On voit cette fois qu'il n'y a quasiment plus de décalage au niveau des températures. En revanche, on peut remarquer que les nouvelles mesures donnent des valeurs de NC/μ légèrement plus importantes que les anciennes. Mais cela ne signifie pas forcément que les mesures ne correspondent pas car cette augmentation de NC/μ peut être due au vieillissement de l'échantillon.

En effet, il faut mentionner que l'échantillon dont les résultats sont présentés ici a été très utilisé pour valider les procédures de mesures. Il a donc subi plusieurs fois des éclaircissements intenses en particulier lors de mesures de SSPG. Il n'est donc pas impossible

qu'un début de vieillissement apparaisse avec une légère augmentation de la densité d'états profonds malgré les recuits à haute température systématiquement entrepris avant toute mesure. Cette légère évolution nous a conduit à essayer de minimiser les durées des éclaircissements intenses durant les mesures avec le nouveau banc en obturant systématiquement les faisceaux hors des périodes de mesure.

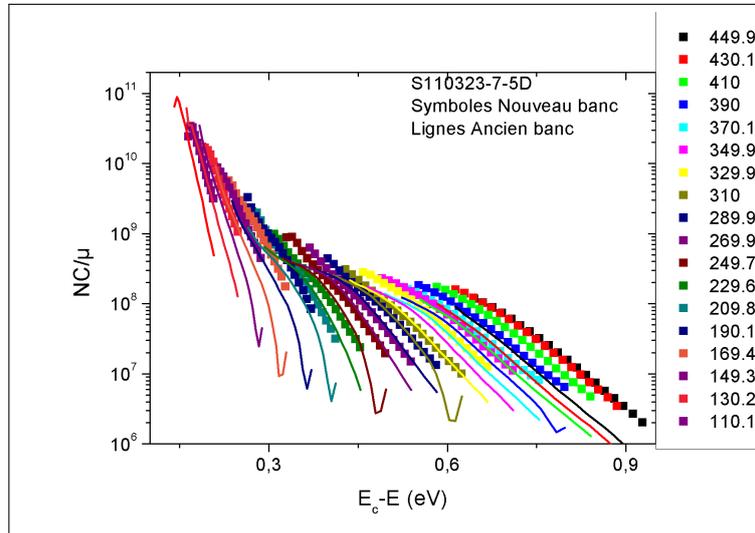
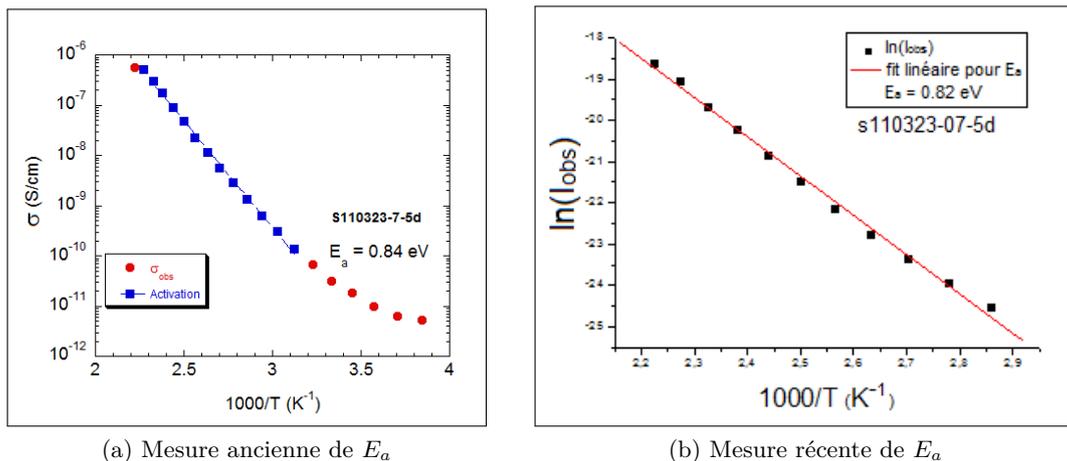


FIGURE 5.10 – Comparaison des résultats MPC obtenus en utilisant le nouveau banc de mesure (symboles) avec d'anciens résultats obtenus avec l'ancien banc de mesure (lignes). Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.

La figure 5.11 représente une comparaison entre la valeur de l'énergie d'activation obtenue pour cet échantillon en utilisant le nouveau système $E_a = 0.82 \text{ eV}$ et celle obtenue précédemment avec un ancien banc de mesure $E_a = 0.84 \text{ eV}$. On voit bien que les deux valeurs sont quasiment identiques. Nous avons réalisé ce genre de test pour plusieurs échantillons et les résultats sont très satisfaisants.



(a) Mesure ancienne de E_a

(b) Mesure récente de E_a

FIGURE 5.11 – Comparaison entre des valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour le même échantillon (a) avec un ancien banc (b) avec le nouveau.

b) Test de la reproductibilité

La reproductibilité est un critère très important pour juger la fiabilité des mesures. Afin de vérifier ce critère sur notre banc de mesure, nous avons effectué des mesures sur le même échantillon avec les mêmes paramètres à plusieurs reprises. Ensuite, Nous avons comparé les résultats obtenus. À titre d'exemple, on voit dans la figure 5.12 l'un de ces tests. Comme on peut le voir les valeurs obtenues pour les produit $(\mu\tau)_{maj}$ et $(\mu\tau)_{min}$ (partie (a)) se superposent parfaitement. C'est également le cas pour celles du coefficient γ mesuré avec un seul faisceau (woI_1, dc) que cela soit en (ac) ou en (dc). Par contre, on peut remarquer un léger décalage dans les valeurs du γ mesuré au flux maximum (FF). En plus, on voit qu'il y a quatre points où ce décalage est très grand. Ces points nous ont révélé un problème très gênant que nous avons eu beaucoup de difficulté à résoudre. Ce problème était que le générateur de fonction que nous utilisons envoyait des impulsions très puissantes lors du changement de couple (V, V_0). Ceci ne convenait pas au pilote de haute tension de l'EOM. Ce dernier répondait parfois en changeant la valeur de la haute tension moyenne ce qui a comme conséquence de changer le flux lumineux. Nous avons essayé de régler ce problème avec plusieurs moyens mais sans réussir. Finalement, nous avons décidé d'abandonner l'utilisation de ce générateur et d'utiliser la détection synchrone à sa place pour le contrôle de flux. (Pour plus de détails voir section 4.3).

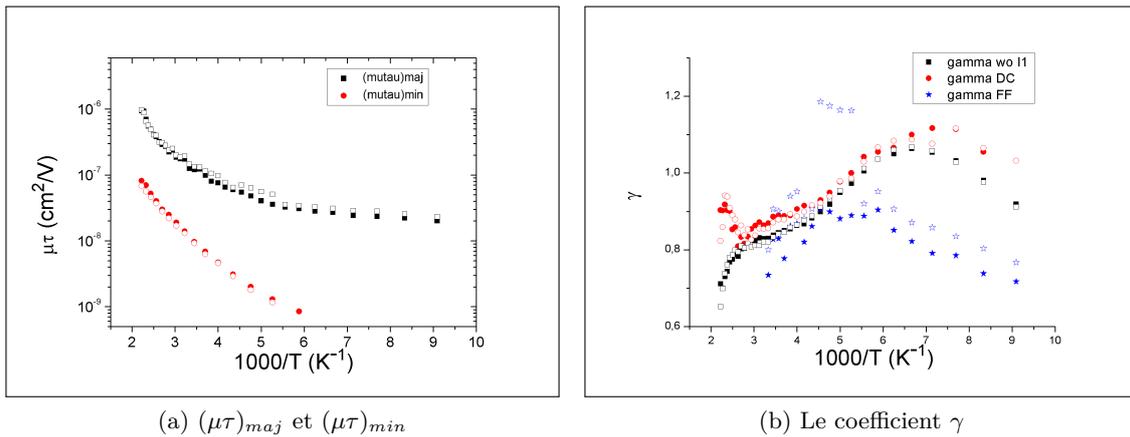


FIGURE 5.12 – Exemple d'un test de la reproductibilité des mesures.

c) L'influence de l'énergie des photons

Après les tests de validation du système, et vu que nous possédons maintenant la possibilité de mesurer le flux en permanence, nous avons voulu étudier l'influence de l'énergie des photons sur les paramètres de transport. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs séries de mesures en appliquant les trois techniques (SSPC, SSPG et MPC) et en utilisant les deux lasers :

- Rouge $\lambda = 633 \text{ nm}$, $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$ avec un flux $FF \simeq 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Bleu $\lambda = 470 \text{ nm}$, $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$ avec un flux $FF \simeq 6.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Les mesures ont été réalisées avec des températures qui vont de 450 K à 110 K avec un pas de 10 K pour les mesures de la SSPC et du γ et de 20 K pour celles de la SSPG et de la MPC. Le champ externe appliqué est de 25 V pour la SSPG et de 100 V pour les autres techniques.

La figure 5.13 montre deux spectroscopies de la quantité NC/μ obtenues suite aux mesures MPC en utilisant : 5.14(a) le laser rouge avec un flux (ωI_1) qui correspond à ($\sim 7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) et 5.14(b) le laser bleu également avec un flux (ωI_1) qui correspond à ($\sim 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). On voit que les mesures réalisées avec le laser bleu ont conduit à des valeurs de NC/μ plus élevées avec une queue de bande plus large. Cela signifie que nous avons beaucoup plus d'états dans le bleu (à la surface) que dans le rouge (en profondeur). Donc, les paramètres de transport des porteurs devrait être meilleurs en profondeur qu'à la surface, ce qui est logiquement attendu parce qu'on a, en principe, beaucoup plus de défauts à la surface.

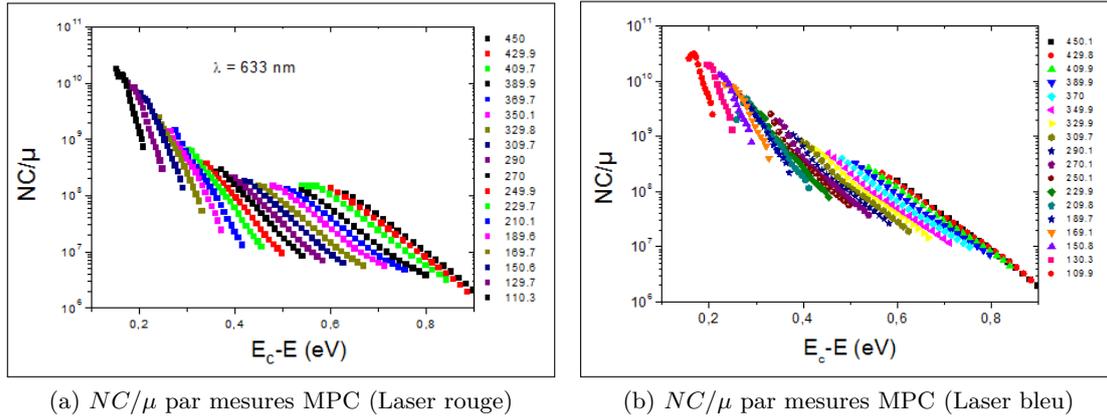
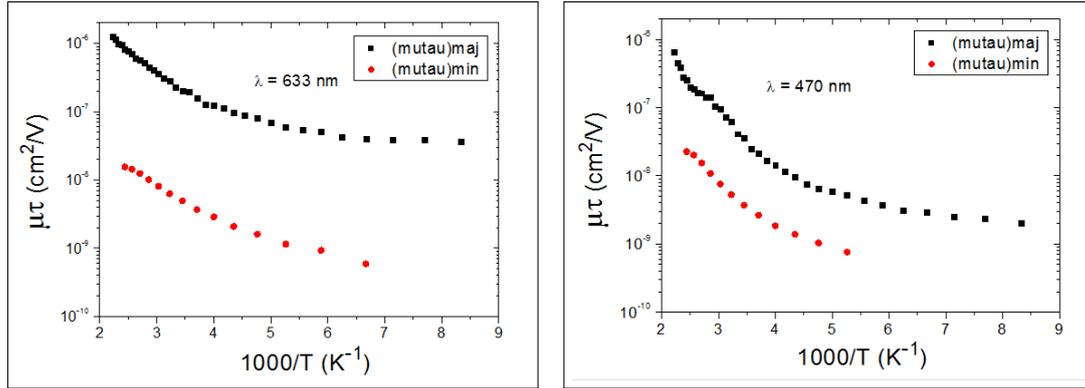


FIGURE 5.13 – Spectroscopie de la quantité NC/μ obtenue à partir des mesures MPC : (a) avec le laser rouge $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$, (b) avec le laser bleu $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$. Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.

Pour confirmer cette constatation, la figure 5.14 montre l'évolution en fonction de la température de $(\mu\tau)_{maj}$ (carrés noirs) établi avec les mesures SSPC et de $(\mu\tau)_{min}$ (ronds rouges) obtenu à partir des mesures SSPG. On voit bien que les valeurs obtenues pour le produit $(\mu\tau)_{maj}$ avec le laser bleu sont beaucoup plus petites que celles obtenues avec le rouge ce qui est toute à fait normal, car nous avons plus de flux et donc plus de porteurs. En plus, si on prend en compte la génération qui est encore plus grande pour le bleu qui a un coefficient d'absorption dix fois plus important, nous avons donc une concentration beaucoup plus importante, même si on peut imaginer une diffusion vers l'arrière mais qui ne peut pas compenser la différence. Un autre facteur important est le fait qu'on est près de la surface et donc en principe avec plus de défauts.

En revanche, si on s'intéresse maintenant au produit $(\mu\tau)_{min}$ sur la même figure 5.14 (ronds rouges), on peut constater que les valeurs obtenues avec la technique SSPG en utilisant le laser bleu sont comparables voir meilleures que celles obtenues avec le laser rouge. Ce qui signifie que les paramètres de transport des porteurs minoritaire sont, contrairement à ce qu'on attendait, bien meilleures à la surface qu'en profondeur.

Cette constatation rejoint celle que nous avons obtenue lors de l'étude similaire réalisée en utilisant les lasers rouge et violet (voir § 5.2.2(a)). Cette étude a été réalisée à l'air et à la température ambiante, tandis que les séries récentes de mesures sont appliquées en fonction de la température. La dégradation de la qualité de mesure SSPG à basse température, à cause de la diminution du rapport signal sur bruit, nous a amené à choisir de travailler à "Full Flux" lors de l'application de la technique SSPG afin d'aller le plus bas possible en température tout en ayant des belles courbes $\beta(\Lambda)$. La figure 5.15 montre un exemple des tracés de $\beta(\Lambda)$ obtenues à $T = 310 \text{ K}$ avec le laser rouge 5.15(a) et bleu



(a) Mesure avec laser rouge

(b) Mesure avec laser bleu

FIGURE 5.14 – L'évolution des produits $(\mu\tau)_{maj}$ (carrés noirs) et $(\mu\tau)_{min}$ (ronds rouges) obtenus des mesures réalisées avec : (a) laser rouge, (b) laser bleu.

5.15(b) à "Full Flux" (i.e. $\simeq 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ en rouge, et $\simeq 6.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ en bleu). On peut remarquer que les valeurs de L_d sont voisines (160 nm dans le rouge et 155 nm dans le bleu). On constate que malgré un flux deux fois plus important avec le laser bleu, les longueurs de diffusion dans le bleu et le rouge sont très voisines. Si on prend en compte le fait que la génération lumineuse est plus intense dans le bleu que dans le rouge, à cause d'un coefficient d'absorption beaucoup plus grand, on aurait du observer une longueur de diffusion beaucoup plus petite dans le bleu que dans le rouge si le matériau était homogène. On peut donc penser que pour ce film mince les propriétés de transport des porteurs minoritaires sont meilleures près de la surface que dans le volume.

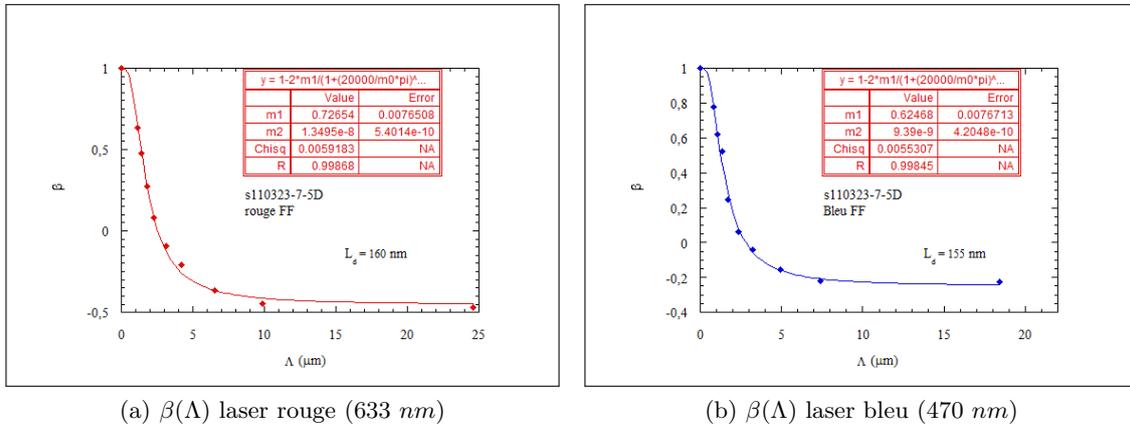
(a) $\beta(\Lambda)$ laser rouge (633 nm)(b) $\beta(\Lambda)$ laser bleu (470 nm)

FIGURE 5.15 – Tracés de $\beta(\Lambda)$ en utilisant les deux lasers au flux maximum : (a) rouge $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$, (b) bleu $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$. Les courbes en trait plein représentent les fits des données expérimentales (losanges pleins) desquels on déduit L_d et ϕ .

Afin de confirmer cela, nous avons réalisé des mesures SSPG sur le même échantillon à la même température (310 K) avec le laser bleu, mais cette fois en diminuant son flux lumineux par 2.6, ce qui donne $\sim 2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ une valeur très proche du "Full Flux" en rouge. La figure 5.16 montre le résultat obtenu. On voit bien que $L_d = 185 \text{ nm}$ est plus grande que celle obtenue avec le laser rouge, ce qui confirme, une fois de plus, notre constatation que certains matériaux sont de meilleure qualité près de la surface, au moins en ce qui concerne les porteurs minoritaire, que dans le volume.

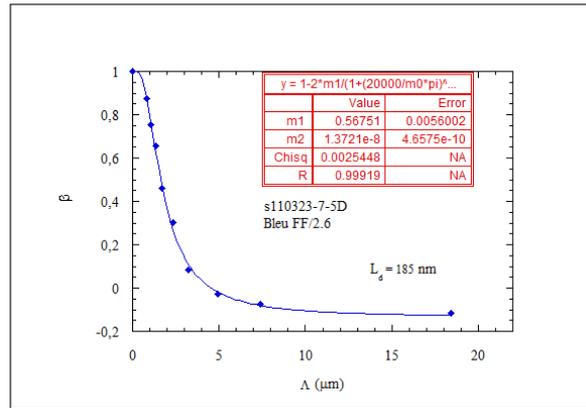


FIGURE 5.16 – Tracé de $\beta(\lambda)$ réalisée en utilisant le laser bleu avec un flux $FF/2.6$ comparable à celui du laser rouge.

Comme pour l'étude avec le laser violet, et pour être plus rigoureux, nous aurions dû essayer de travailler à taux de génération égal. Toutefois, cela aurait conduit à une baisse encore plus importante du flux du laser bleu, ce qui, compte tenu de notre étude sur l'influence du flux, aurait conduit à des valeurs de L_d encore plus importantes. Les mesures ci-dessus révèlent donc bien que certains films présentent de meilleures propriétés de transport des porteurs minoritaires près de la surface.

5.2.4 Conclusion

Étant donné que le silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si:H}$ est un matériau très étudié et sur lequel les techniques concernées par cette thèse ont été largement appliquées, il a joué un rôle essentiel tout au long la réalisation du projet. Nous avons utilisé des échantillons de $a\text{-Si:H}$ comme des référents pour notre nouveau système de mesures.

Le fait de posséder une belle quantité de résultats, obtenus en appliquant les techniques dans leurs anciens bancs sur les mêmes échantillons, nous a permis de comparer les résultats obtenus par ce nouveau système avec ceux précédemment établis. Cette comparaison nous a révélé quelques problèmes que nous avons, comme celui de l'écart important qui existait entre la température de l'échantillon et sa valeur lue par la sonde de mesure [voir § 5.2.3(a)]. L'étude exhaustive réalisées sur ce matériau nous a permis de résoudre ces problèmes avant de passer à de nouvelles études sur ce même matériau : SSPG en fonction de la température [5.2.2(b)] et influence de l'énergie des photons [5.2.3(c)]. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une propriété jusqu'alors inconnue : certains films de $a\text{-Si:H}$ présentent de meilleures propriétés de transport des porteurs minoritaires près de la surface des films alors que d'évidence les propriétés des porteurs majoritaires se dégradent dans la même région. Cette observation étant totalement nouvelle nous n'avons pas à l'heure actuelle d'explication satisfaisante à fournir mais cela montre que le nouveau banc de mesure permet des investigations plus poussées que les anciens. Dans les sections qui suivent nous avons utilisé ce banc pour des investigations sur des matériaux encore peu étudiés : Sb_2S_3 , $P3HT:PCBM$ et des pérovskites.

5.3 Sb_2S_3

5.3.1 Introduction

Le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) a été envisagé comme absorbeur dans des dispositifs photovoltaïques depuis le début des années 90 [41]. C'est un matériau qui présente a priori toutes les qualités requises. En effet, c'est un semi-conducteur à gap direct dont la valeur, entre 1.7 et 2 eV [42], permet une bonne absorption dans le visible avec un fort coefficient d'absorption ($\alpha > 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [43]. De plus, les éléments entrant dans sa composition sont abondants et non toxiques. Toutefois, bien que plusieurs architectures de cellules solaires aient été testées dans un but d'optimisation des performances [44–47], il n'a guère été possible de dépasser un rendement de conversion de 6.5% principalement à cause d'une faible tension de circuit ouvert V_{OC} . Une des causes de ce faible V_{OC} serait une recombinaison excessive des porteurs libres engendrés dans le matériau [48]. Néanmoins, d'une façon générale, il existe peu de références sur les mécanismes de recombinaison intervenant dans ces matériaux. Cependant, dans un article récent ont été présentés des résultats d'investigations menées au laboratoire qui ont mis en évidence que ces matériaux possédaient une large queue de bande de conduction expliquant les mécanismes de recombinaison observés dans l'absorbeur, en particulier le fait que le coefficient γ était proche de 0.5 [49].

Les expériences qui ont été menées au laboratoire sur des échantillons de (Sb_2S_3) l'ont été sur les différents bancs de mesure à notre disposition à cette époque. En particulier, les mesures de SSPG ont été faites à l'air et à température ambiante, le banc de mesure développé durant cette thèse n'étant pas opérationnel. Nous présentons ci-dessous des résultats récents de mesures réalisées sur des échantillons de (Sb_2S_3) à l'aide de notre nouveau banc de mesure.

5.3.2 Expérience et résultats

Les échantillons étudiés ont été préparés à l'IMRA (Sophia Antipolis) par dépôt sur verre en bain chimique en suivant la procédure suivante. Des sels de $SbCl_3$ et de $Na_2S_2O_3$ ont été dissous dans de l'eau déminéralisée. Les substrats de verre ont été trempés dans cette solution acide refroidie à 10 °C pour une meilleure adhésion et un meilleur contrôle des cinétiques jusqu'à obtenir des couches de 100 à 200 nm d'épaisseur. Après retrait de cette solution, les couches ont été rincées à l'eau déminéralisée et séchées sous un flux d'azote avant d'être recuites à 300 – 320 °C durant 15 à 30 minutes dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote. D'une teinte orangée à la sortie de la solution acide les couches deviennent d'une couleur brun foncé après le recuit, indiquant la formation d'un film cristallin de Sb_2S_3 [50].

Ces couches ont été testées sur les anciens bancs de mesure avant la rédaction de notre communication sur les propriétés de Sb_2S_3 , puis, étant restées à l'air durant un certain temps avant d'être mesurées sur le nouveau banc, des mesures de SSPC et de MPC ont à nouveau été réalisées sur les bancs habituels disponibles au laboratoire afin d'obtenir des mesures de comparaisons avec celles qui ont été réalisées avec le nouveau banc.

Dans une gamme de température allant de 350 K à 110 K, nous avons effectué des mesures de conductivité à l'obscurité et de photo-conductivité avec un flux de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ chaque 10 K avec un laser He-Ne. Nous avons également mesuré les variations du paramètre γ avec la température chaque 10 K également. Les mesures de MPC ont été réalisées chaque 20 K avec un flux (dc) de $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et un flux (ac)

de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et des fréquences de modulation compris entre 12 Hz et 40 kHz . Enfin, des mesures de SSPG ont été faites chaque 20 K en utilisant le flux maximum ($\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). L'échantillon étudié ici présente une épaisseur de 100 nm et un comportement ohmique jusqu'à 140 V appliqués entre les électrodes.

La figure 5.17 montre les tracés d'Arrhénus des variations de $(\mu\tau)_{maj}$ tirées des mesures de SSPC et de $(\mu\tau)_{min}$ obtenues des mesures de SSPG réalisées avec une tension appliquée de 25 V . Nous avons restreint la présentation des résultats à des températures supérieures à 200 K car avec l'abaissement de la température les mesures de SSPG se sont révélées de plus en plus bruitées avec une diminution du rapport signal sur bruit, l'échantillon n'étant pas très photoconducteur. Nous avons considéré que les mesures de SSPG n'étaient plus fiables pour des températures inférieures à 250 K . On constate que les valeurs de $(\mu\tau)_{min}$ sont largement inférieures à celle de $(\mu\tau)_{maj}$ et on peut donc en conclure qu'il s'agit bien des produits mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires. On peut noter aussi que, comme dans le cas du $a\text{-Si:H}$, les deux produits $\mu\tau$ décroissent avec la température, probablement pour des raisons identiques à celles exposées dans la partie dédiée aux résultats expérimentaux du $a\text{-Si:H}$.

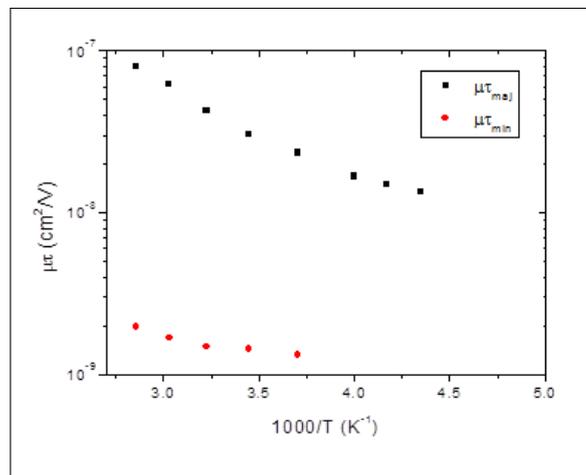


FIGURE 5.17 – Tracés d'Arrhénus des variations de $(\mu\tau)_{maj}$ (carrés noirs) et de $(\mu\tau)_{min}$.

La figure 5.18 montre les tracés d'Arrhénus des variations de la conductivité d'obscurité mesurée pour le même échantillon sur deux bancs différents. Les résultats de la figure 5.18(a) ont été obtenus sur l'ancien banc de mesure et ceux de la figure 5.18(b) sur le nouveau banc. Les énergies d'activation déduites de ces variations sont également indiquées sur la figure. On peut voir que les valeurs obtenues bien que différentes sont très voisines. On observe également une légère augmentation de la conductivité mesurée avec le nouveau banc. Ces différences sont vraisemblablement dues au fait que, dans le nouveau banc, nous avons recuit l'échantillon à 350 K relativement longtemps ce qui a eu pour effet de modifier légèrement sa conductivité.

Sur la même figure nous avons tracé les photo-conductivités pour chaque banc calculées à partir de la différence entre courant d'obscurité et courant d'éclairement. Pour l'ancien banc le flux était de $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, le flux maximal applicable avec des LED, et pour le nouveau banc le flux était de $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. On voit que jusque vers 280 K la photo-conductivité est plus faible que la conductivité d'obscurité ce qui indique que le matériau n'est pas très photoconducteur.

La figure 5.19 montre les variations en fonction de $1000/T$ des coefficients γ mesurés en (dc) et en (ac). On observe des évolutions identiques avec la température et des valeurs

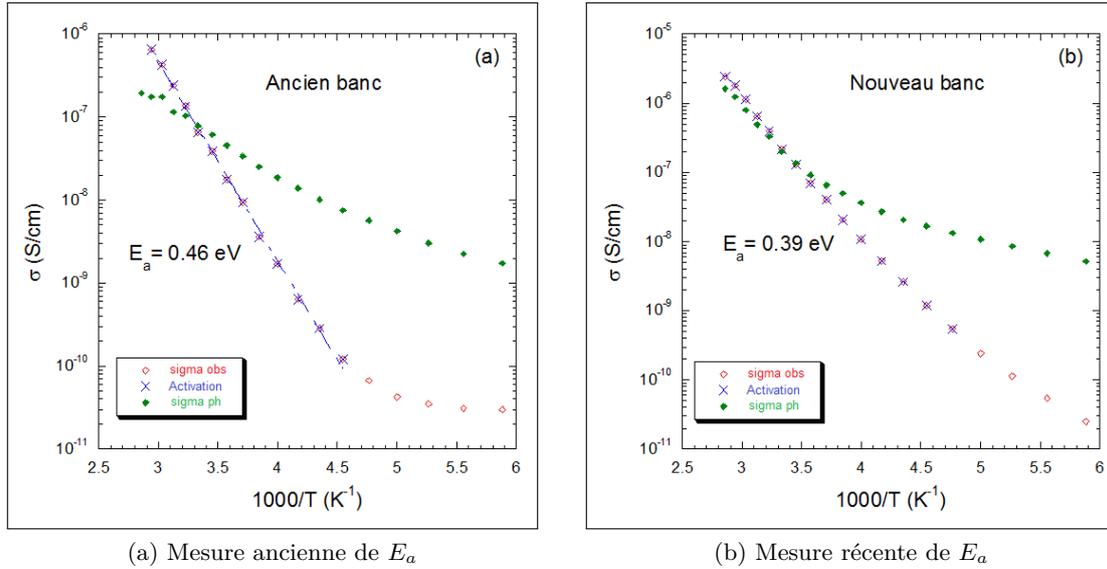


FIGURE 5.18 – Tracés d'Arrhénius des conductivités d'obscurité mesurées pour le même échantillon sur deux bancs différents. Les énergies d'activation que l'on peut en déduire sont indiquées sur les figures. Les conductivités sous éclaircissement (losanges) pour des flux de $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (ancien banc) ou de $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (nouveau banc) sont aussi tracées sur la figure.

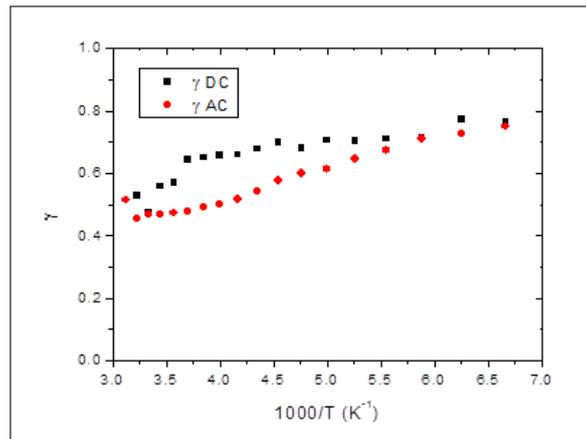


FIGURE 5.19 – Tracé d'Arrhénius des variations des coefficients γ mesurés en (dc) (carrés noirs) et en (ac) (ronds rouges).

relativement voisines. Toutefois, il existe un écart de 20 % pour les valeurs trouvées aux plus hautes températures entre les deux méthodes d'évaluation des coefficients γ tandis que les valeurs deviennent identiques aux plus basses températures. Une première explication serait que cet écart est du à la faible photo-conductivité du matériau ce qui entraîne des erreurs de mesures importantes dans le calcul du photo-courant et du δI pour l'estimation de γ en (dc). En effet, les écarts de photo-courant avec le courant d'obscurité restent très faibles jusqu'à une température de 250 K et une faible erreur de mesure conduit alors à des variations importantes du coefficient γ . De tels écarts n'apparaissent pas dans le cas du *a-Si:H* pour lequel le courant d'obscurité est toujours inférieur au photo-courant. Cette explication n'est pas très satisfaisante parce qu'elle implique des erreurs de mesures qui seraient préjudiciables à la qualité du banc de mesure. Nous avons donc entrepris des mesures manuelles à température ambiante pour vérifier la précision des mesures. Il faut noter également une caractéristique troublante des mesures à savoir l'obtention de valeurs de γ en (ac) inférieures à 0.5 pour des températures supérieures à 200 K alors que l'on

s'attend, compte tenu des résultats déjà trouvés sur ce matériau [49], à des valeurs de γ supérieures à 0.5. En effet, nous avons établi que la densité d'états interagissant avec les porteurs majoritaires était essentiellement constituée d'une large queue de bande [49] et dans ce cas la valeur minimale attendue de γ est de 0.5 [13]. Nous avons pu constater que l'estimation de γ en (ac) évoluait avec le temps d'illumination de l'échantillon, passant d'une valeur de 0.46 si les mesures étaient faites sitôt après la mise sous lumière à des valeurs supérieures à 0.5 après un temps d'attente de quelques minutes. Il semblerait donc que des états du gap induisent une évolution lente de l'équilibre de l'échantillon lorsqu'il est éclairé et l'équivalence entre les mesures (dc) et les mesures (ac) ne serait plus aussi juste que prévue par la théorie [18] puisque l'état de l'échantillon évolue lentement. Cela signifie aussi que l'estimation de γ en (dc) est peut être entachée d'erreur.

Néanmoins, à partir de ces deux mesures en (ac) et en (dc) on peut noter que l'estimation de γ à température ambiante (~ 0.5) est malgré tout en très bon accord avec la valeur trouvée par des études de l'influence du flux lumineux réalisées sur un des anciens bancs de mesure (~ 0.56) [49], l'éclairement lumineux ayant été maintenu plusieurs minutes avant chaque mesure. Cependant, compte tenu des erreurs éventuelles, nous n'avons pas essayé de déterminer une spectroscopie de la densité d'états à partir des mesures de γ .

La figure 5.20 montre différentes spectroscopies de la quantité NC/μ réalisées soit sur l'ancien banc de mesure (symboles) soit sur le nouveau banc de mesure (lignes) par la technique MPC. Comme pour le *a-Si:H* chaque couleur de symbole correspond à une température et pour chaque température les symboles les plus profonds en énergie correspondent aux mesures réalisées aux plus basses fréquences. L'échelle des énergies a été calculée à partir de l'équation 3.5.15 en utilisant une valeur de C égale à $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et une valeur de N_c de $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^3$, ce qui correspond à une fréquence d'échappement "classique" de $\nu = 2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Avec une telle valeur de ce paramètre les différents spectres obtenus aux différentes températures se rassemblent correctement pour décrire une densité d'états à l'allure d'une queue de bande relativement large. Cette valeur de ν doit être prise comme un ordre de grandeur, car, cette quantité intervenant dans un logarithme, une variation d'un facteur 2 ne conduira pas à des modifications considérables de l'échelle des énergies et de l'allure générale de l'enveloppe supérieure des spectres. On peut remarquer en particulier qu'il ne semble pas y avoir d'états profonds comme dans le cas du *a-Si:H* et une légère modification de ν ne modifiera pas cette propriété.

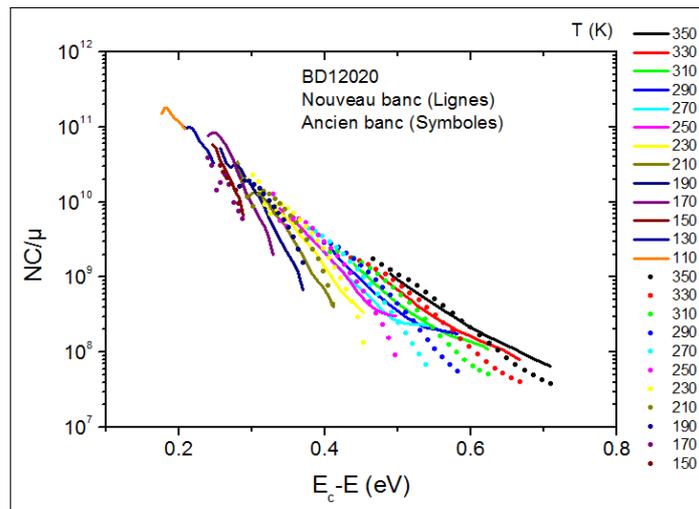


FIGURE 5.20 – Spectroscopie de NC/μ réalisées avec le nouveau banc (lignes continues) comparée avec la spectroscopie faites avec un des anciens bancs de mesure (symboles).

On pourra noter qu'il existe un très bon accord entre les mesures réalisées sur l'ancien banc et celles faites sur le nouveau banc de mesure. On voit aussi sur la figure 5.20 que pour des énergies proches du bord de bande les données ne conduisent pas à des spectres aussi bien définis que ceux tracés pour des énergies plus profondes. Ceci correspond au fait que les spectres situés aux énergies profondes sont mesurés à haute température avec un très bon rapport signal sur bruit. Ce n'est plus le cas pour les spectres mesurés à basse température, donc situés aux faibles énergies, pour lesquels le rapport signal sur bruit devient médiocre. Ceci est dû au fait que lorsque la température diminue les états sondés sont ceux les plus proches du bord de bande. Comme la densité d'états près du bord de bande augmente de quatre ordres de grandeurs par rapport aux grandes énergies, le photo-courant modulé diminue considérablement et donc le rapport signal sur bruit devient médiocre conduisant à des spectres bruités voire indéfinissables. C'est pourquoi nous ne sommes pas descendu à des températures plus faibles que 150 K pour réaliser ces mesures car en dessous de cette température les mesures ne donnent plus qu'un nuage de points inexploitable.

5.3.3 Conclusion

On voit donc que le nouveau banc de mesure que nous avons mis au point donne des résultats en accord avec les bancs de mesure existants au laboratoire avec le grand avantage de réaliser toutes les mesures avec un échantillon dans les mêmes conditions de température et de vide. En outre, et comme dans le cas du $a\text{-Si:H}$, nous disposons de la possibilité de réaliser des mesures de SSPG sous vide et à différentes températures ainsi que des mesures du coefficient γ également à différentes températures ce qui n'était pas le cas avant la réalisation de ce prototype. Les mesures du coefficient γ ont révélé un comportement du matériau que nous n'avions pas pu constater sur les anciens bancs de mesure, à savoir une éventuelle contribution d'états du gap à la cinétique extrêmement lente durant la mise en équilibre de l'échantillon. On voit donc que des études doivent encore être menées sur ce matériau pour en comprendre tous les mécanismes de transport ce que nous n'avons pas eu le temps d'entreprendre durant cette thèse.

5.4 P3HT:PCBM

5.4.1 Introduction

Durant la dernière décennie des films minces à base de mélange de polymères réalisant des hétérojonctions dans l'épaisseur de la couche (BHJ, pour "bulk hetero-junction") ont fait l'objet de recherches intensives afin d'être incorporés comme absorbeur dans des dispositifs de conversion de l'énergie solaire. Des cellules solaires atteignant des rendements de conversion supérieurs à 12 % ont pu être réalisées et leur stabilité a été grandement améliorée [51]. L'intérêt de tels matériaux réside dans la facilité à les synthétiser et leur faible coût de fabrication, deux atouts qui permettraient de faire encore baisser le prix du watt-crête solaire. Néanmoins, les recherches sur les propriétés de transport de ce type de matériaux ont jusqu'à présent été extrêmement limitées. En effet, les propriétés de transport ont été essentiellement investiguées à partir de la technique de temps de vol (TOF, pour "time of flight") qui donne accès à la mobilité de dérive des porteurs tandis que ceux-ci traversent un échantillon. De ces résultats un modèle de densité d'états et de transport dans les polymères conducteurs a été proposé par H. Bässler [52] et amélioré par S. V. Novikov [53]. Il serait trop long de détailler complètement ce modèle ici mais on peut en proposer un résumé.

5.4.2 Modèle de densité d'états

La densité d'états d'un polymère conducteur serait essentiellement composée d'une distribution gaussienne dans laquelle les porteurs se déplacent par saut. Lors d'une expérience de temps de vol les porteurs sautent d'un état à l'autre en perdant de l'énergie. La forme particulière de la densité d'états, une gaussienne, permet de prévoir que les porteurs se condensent autour d'une énergie particulière sans pouvoir descendre plus bas en énergie. Bässler avait rejeté la possibilité d'un transport par piégeage multiple (ou multi-piégeage), comme c'est le cas dans les semi-conducteurs inorganiques et que les porteurs se déplacent par piégeage-dépiégeage, entre les états étendus et des états localisés, mais l'excellente revue récente des mécanismes de transport dans les polymères par S. Baranovski [54] contredit cette affirmation. En particulier, il a montré que la notion d'un niveau d'énergie de transport au dessus de laquelle les porteurs se déplacent librement en se piégeant régulièrement dans des états situés en dessous de ce niveau reste valable dans une distribution gaussienne d'états. L'image que l'on peut avoir du transport dans un polymère conducteur est donc devenue proche de celle que l'on peut avoir du transport d'un type de porteur dans des matériaux désordonnés comme le *a-Si:H* où l'énergie de transport des électrons, par exemple, correspond à l'énergie E_c du bas de la bande de conduction.

Dans le cas de mélanges à hétéro-jonction deux polymères, chacun dopé différemment, sont intimement mis en contact et des hétéro-jonctions apparaissent à la frontière séparant ces deux matériaux. Le terme dopage utilisé ici est impropre puisqu'aucune impureté dopante n'est introduite volontairement. Le mélange est plutôt constitué d'un polymère dont la conduction s'effectue par des charges positives (des trous) et d'un polymère dont la conduction s'effectue essentiellement par des électrons. Un des mélanges donnant les résultats les plus prometteurs en terme de conversion de l'énergie solaire est le mélange d'un polymère *P3HT* (poly[3-hexylthiophene]) et de *PCBM* ([6,6]-phenyl *C60* butyric acid methyl ester) comportant une unité fullerène (*C60*).

Le *P3HT* est un polymère dont la conduction se fait essentiellement par des trous et dont la densité d'états constitue le niveau le plus haut occupé par des électrons (bande

HOMO, "Highest Occupied Molecular Orbital") tandis que le *PCBM* est un matériau dont la conduction est plutôt électronique et sa densité d'états constitue le niveau le plus bas libre d'électrons (Bande LUMO, "Lowest Unoccupied Molecular Orbital"). La génération de porteurs dans ces bandes fait intervenir un exciton dont l'énergie de liaison est trop importante pour être brisée thermiquement. L'énergie de liaison d'un exciton est en effet de l'ordre de 0.2 à 1 eV [55]. Cependant ces excitons peuvent être brisés par le champ interne qui existe à l'hétéro-jonction entre chaque domaine et les porteurs issus de cette rupture sont injectés dans le matériau approprié, *P3HT* pour les trous et *PCBM* pour les électrons. Chaque porteurs se déplace ensuite par saut dans sa bande respective en suivant un mécanisme proche de celui du multi-piégeage. Enfin, la recombinaison de ces porteurs de charge opposée s'effectue au voisinage des jonctions.

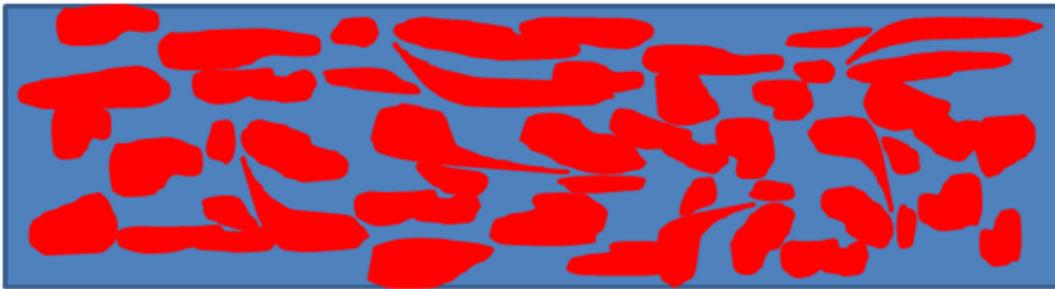


FIGURE 5.21 – Représentation (très imagée) d'une couche d'un mélange *P3HT:PCBM*.

La figure 5.21 donne une représentation possible d'un mélange de *P3HT:PCBM* où les composants sont intimement liés dans des domaines de quelques dizaines de nanomètres. Il a été montré que ces dimensions constituaient un optimum quant à la dissociation des excitons compte tenu de l'estimation de la longueur de diffusion d'un exciton [55]. Par conséquent, bien que le mélange soit constitué de différents domaines, la taille de ces derniers est telle que, du point de vue des expériences que nous avons pratiquées, le matériau peut être considéré comme quasi homogène et isotrope. En effet, la plus petite résolution spatiale que nous avons utilisée est celle de la SSPG avec un pas de 1 μm , une dimension qui est en principe bien supérieure à la taille des différents domaines présents dans le mélange.

Cette description du transport dans des mélanges à hétéro-jonctions a été confirmée par des résultats expérimentaux de photo-conductivité stationnaire et transitoire obtenus par R. A. Street et al. [56, 57] sur des films minces de *P3HT:PCBM*. Ces résultats leur ont permis de proposer un modèle de densité d'états légèrement différent d'une simple gaussienne. De plus, ils ont pu mettre en évidence qu'un modèle de transport similaire au multi-piégeage observé dans les matériaux inorganiques amorphes rendait bien compte des phénomènes observés. En conclusion, l'image générale décrivant le transport de porteurs dans des mélanges à hétéro-jonction semble très proche de l'image que l'on a du transport dans des matériaux inorganiques désordonnés.

C'est pourquoi nous avons appliqué quelques unes des techniques du nouveau banc de mesure à des couches de *P3HT:PCBM* bien que dans ce mélange plusieurs mécanismes soient différents de ceux rencontrés dans les matériaux inorganiques amorphes. Il est clair que la génération lumineuse est différente puisqu'elle fait intervenir des excitons plutôt qu'une génération bande à bande mais dans les deux cas des électrons sont injectés dans une bande (LUMO) et les trous dans une autre (HOMO) comme dans les semi-conducteurs inorganiques (Bande de conduction et de valence respectivement). De plus, la notion de

porteurs majoritaires et minoritaires est sensiblement différente puisqu'il n'est pas raisonnable de parler de dopage. Néanmoins, comme dans des semi-conducteurs inorganiques amorphes intrinsèques, comme le *a-Si:H*, un type de porteur peut dominer en terme de conduction simplement parce ces porteurs sont soit plus nombreux, soit plus mobiles ou les deux. Par extension, nous continuerons à utiliser les termes de porteurs majoritaires et minoritaires.

5.4.3 Expérience et résultats

Les films ont été préparés au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'École Polytechnique à partir d'un mélange de poudre de *P3HT* et de *PCBM* dans un ratio massique de 1 : 1. Ce mélange a été dissous dans du dichlorobenzène et déposé à la tournette sur un substrat de verre à une vitesse de 500 ou 700 tours par minute pour atteindre une épaisseur de l'ordre de 200 nm. Après un recuit de 30 mn à 75 °C, deux électrodes parallèles d'aluminium ont été déposées avec un espacement de 0.5 mm. Ces électrodes se sont révélées ohmiques jusqu'à une tension appliquée de 30 V et toutes les mesures ont été réalisées à une tension de 20 V. Enfin, il faut préciser que les échantillons ont été maintenus sous un vide secondaire de l'ordre de 2×10^{-6} mbar dès leur réception pour éviter toute contamination par l'air ambiant.

Les mesures de conductivité et photo-conductivité (SSPC) ont été réalisées dans une plage de température de 120 K à 380 K chaque 10 K avec deux flux différents : 2×10^{15} et 6×10^{16} $cm^{-2}s^{-1}$. Pour les techniques de SSPG et MPC les mesures n'ont été faites que chaque 20 K. Nous avons utilisé un flux de 6×10^{16} $cm^{-2}s^{-1}$ pour la technique SSPG tandis que l'expérience de MPC a été réalisée avec un flux DC de 2×10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$ et un flux AC quatre fois plus petit. Les fréquences de modulation ont été choisies dans la plage 12 Hz – 8 kHz.

Parmi tous les films testés, un film déposé à 500 tours par minute présentait des propriétés particulièrement intéressantes avec une grande longueur de diffusion. Les résultats des différentes techniques appliquées à cet échantillon sont présentés sur la figure 5.22. La figure 5.22(a) présente les variations de β en fonction de Λ obtenues à 280 K par la technique SSPG. Les symboles représentent les données expérimentales et la ligne représente le fit obtenu à partir de l'équation 3.6.4. On peut constater un excellent accord entre les données expérimentales et le fit conduisant à une longueur de diffusion $L_d = 160$ nm. Sur la figure 5.22(b) sont représentées en un tracé d'Arrhénius les variations du courant d'obscurité et des photo-courants obtenus avec deux flux différents. Des variations du courant d'obscurité on déduit une énergie d'activation $E_a = 0.26$ eV. Il n'est pas certain que cette énergie d'activation corresponde effectivement à la position du niveau de Fermi. En effet, dans ce type de matériau il n'est pas exclu que la mobilité présente une certaine énergie d'activation [52]. Par conséquent, l'énergie d'activation mesurée serait la somme des énergies d'activation de la mobilité et de l'énergie d'activation correspondant à la position du niveau de Fermi.

Sur la figure 5.22(c) sont présentés les tracés d'Arrhénius des produits mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires $(\mu\tau)_{min}$ déduit de l'équation 3.6.8 et des porteurs majoritaires déduit de l'équation 3.3.7 pour différents flux. On peut constater que les $\mu\tau$ déduits des mesures de longueur de diffusion ambipolaire sont beaucoup plus petits que ceux des porteurs majoritaires. C'est pourquoi nous avons supposé que ces $\mu\tau$ correspondaient bien à ceux de porteurs minoritaires. On pourra noter aussi la plage de température limitée dans laquelle nous avons tracé les produits $(\mu\tau)_{min}$. En effet, bien que les mesures de SSPG

ont été faites dans une large plage de température, l'analyse des données par des tracés de "Balberg" montre que les estimations de L_d ne sont plus fiables en dessous de 220 K, les tracés de "Balberg" s'éloignant des variations linéaires attendues [58]. Enfin, il semblerait que les variations de $(\mu\tau)_{min}$ soient activées avec la température mais ce comportement peut être du à la faible plage de température dans laquelle nous avons tracé ces données. En effet, nous aurions pu également trouver une activation avec la température de la quantité $(\mu\tau)_{maj}$ en restreignant la plage d'étude à 160 K – 260 K. On constate que sur une plage plus large ce n'est absolument pas le cas. Il est donc clair qu'il n'est pas possible d'affirmer de façon certaine que le produit $(\mu\tau)_{min}$ est bien activé avec la température et d'autres mesures seront nécessaires pour établir un diagnostic cohérent.

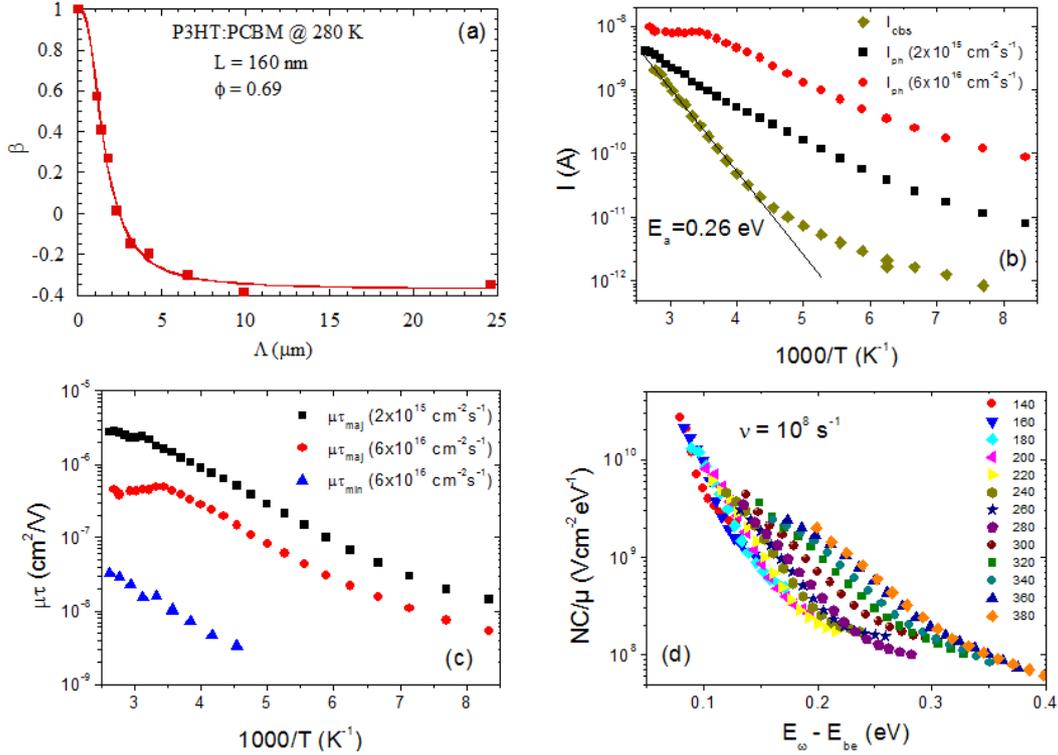


FIGURE 5.22 – Résultats obtenus avec le nouveau banc de mesure sur un film de *P3HT : PCBM* ; (a) Variations de $\beta(\Lambda)$ obtenues par SSPG à 280 K, (b) Tracés d'Arrhénius du courant d'obscurité et de photo-courants mesurés avec deux flux différents, (c) Tracés d'Arrhénius des produits mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires $(\mu\tau)_{min}$ et majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$ pour deux flux différents, (d) Spectroscopie de la quantité NC/μ par la technique MPC. Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.

La figure 5.22(d) montre la spectroscopie de la quantité NC/μ réalisée sur cet échantillon à l'aide de la technique MPC. Chaque ensemble de symboles correspond à une température à laquelle les mesures ont été réalisées et chaque symbole correspond à une fréquence de la modulation. L'échelle des énergies a été calculée à partir de l'équation 3.5.15 dans laquelle la fréquence d'échappement $\nu (= C_n N_c)$ a été prise égale à 10^8 s^{-1} . Il est à souligner que l'égalité $\nu = C_n N_c$ employée dans l'expression 3.5.15 n'est plus valable ici puisque la notion de densité équivalente d'états N_c n'a pas de sens ici. La fréquence d'échappement est à considérer comme une fréquence de phonon permettant la ré-émission du porteur piégé au dessus du niveau de transport. De la même façon, l'écart énergétique à considérer est celui entre l'énergie où le porteur est piégé et le niveau de transport. Nous

avons noté cet écart $E_\omega - E_{be}$ puisqu'il n'est pas possible ici de parler d'une énergie de bas de bande de conduction E_c . Il faut noter aussi que la valeur de la fréquence d'échappement est relativement faible comparée à celle attendue dans des semi-conducteurs inorganiques ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$). Cependant c'est avec cette estimation de ν que les différents spectres de MPC obtenus à différentes températures se regroupent pour décrire au mieux à la fois une partie de la DOS qui correspondrait à une queue de bande pour des énergies inférieures à 0.15 eV ainsi que la partie qui correspondrait à des états profonds pour les énergies supérieures à 0.15 eV . De plus, la densité d'états obtenue est en bon accord avec celle proposée par R. A. Street et al. à partir de mesures de photo-conductivité transitoire [56,57]. Enfin, cette faible valeur de ν pourrait expliquer les temps relativement longs observés lors de la stabilisation des photo-courants ou bien observés lors d'un retour à l'équilibre d'obscurité. En effet, une faible fréquence d'échappement implique un long trafic de piégeage et de dépiégeage de porteurs, en particulier d'émission de porteurs, lorsque le film passe d'un état d'équilibre à un autre, une propriété qui a déjà été observée pour le *P3HT* [59].

5.4.4 Conclusion

En conclusion nous avons réalisé quelques investigations sur les propriétés de transport d'un mélange de *P3HT : PCBM* à l'aide de notre nouveau banc de mesure. Ceci n'a été possible que parce que les expériences peuvent se réaliser sous vide évitant ainsi la contamination et la dégradation de ce mélange par l'air ambiant. De plus, les expériences pouvant être réalisées simultanément les paramètres obtenus l'ont été l'échantillon étant dans un même état. Les résultats que nous avons obtenus étant totalement inédits il convient de les considérer avec précaution. Nous avons trouvé une énergie d'activation de 0.26 eV mais nous ne pouvons pas affirmer qu'il s'agit bien de l'écart énergétique entre le niveau de transport et le niveau de Fermi car la mobilité des porteurs peut être activée avec la température. Nous sommes plus confiants dans nos mesures de SSPG. En effet, le pas des interférences est toujours considérablement plus important que la taille des domaines créés par le mélange. On peut donc considérer ce mélange comme homogène et isotrope pour ce type d'expérience et supposer que la création de charges d'espace se produit d'une façon similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques désordonnés. En ce qui concerne les résultats de photo-courant modulé nous avons trouvé une densité d'états en bon accord avec celle déjà trouvée par d'autres auteurs à partir d'un autre type d'expérience. Néanmoins, le tracé des spectres de MPC suppose que le niveau de transport dans le mélange reste le même à toutes les températures de mesure, une hypothèse qu'il conviendrait de vérifier à l'avenir.

Il est donc clair que de nouvelles investigations sont encore nécessaires pour mieux comprendre le transport dans ce type de matériau, ce qui constituerait un nouvel atout dans l'optimisation des dispositifs solaires l'utilisant comme absorbeur.

5.5 Les pérovskites

5.5.1 Introduction

Les pérovskites sont des composés cristallins organique-inorganiques sur une base de triméthylammonium associée en général à du plomb et un halogène. Leur formule chimique est $CH_3NH_3PbX_3$ où X est un ion halogénure (I^- , Br^- ou Cl^-). La figure 5.23 montre une cellule unitaire d'un tel cristal.

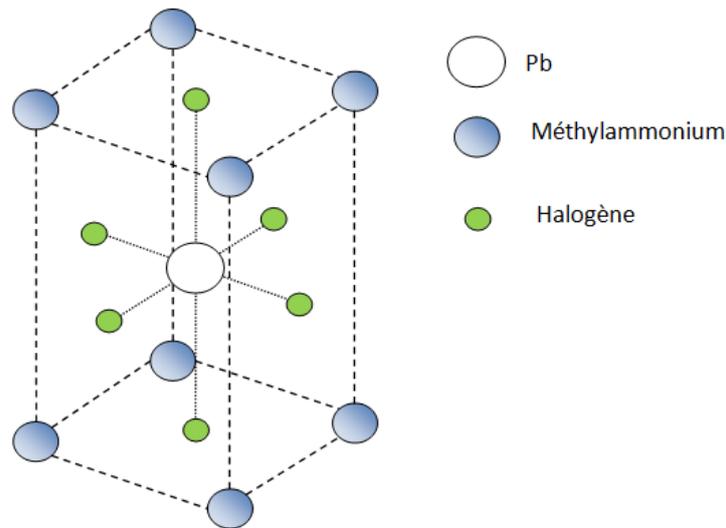


FIGURE 5.23 – Cellule unitaire d'un cristal de pérovskite.

La synthèse d'une couche de pérovskite est relativement aisée et très bon marché et depuis qu'il a été montré par Kojima et al. qu'il était possible d'intégrer une telle couche comme absorbeur d'un dispositif solaire [60], les cellules solaires à base de pérovskites ont connu la progression la plus rapide du rendement de conversion de toutes les technologies solaires. Les rendements sont passés de quelques % (4 %) en 2009 à des valeurs supérieures à 20 % en 2014. Les recherches se sont essentiellement concentrées sur les architectures de cellules, sur la reproductibilité des performances et sur la stabilité des dispositifs. Dans le même temps, il a été montré que les pérovskites pouvaient conduire aussi bien les électrons que les trous [61], ce qui a permis de grandement simplifier la structure des électrodes de collecte pour aboutir à une simple structure "planar" transverse. Une revue de l'évolution des structures des dispositifs solaires a été faite par M. Grätzel [62]. Dans ce même article M. Grätzel a mis en avant quelques uns des problèmes restant à résoudre pour faire des cellules à base de pérovskites des concurrents sérieux de filières plus matures comme celle du silicium cristallin. Outre les problèmes de stabilité à long terme, qui doivent être résolus pour que ces dispositifs puissent être viables pendant de nombreuses années en utilisation en extérieur, se pose le problème de la toxicité puisque ce matériau contient du plomb. Des tentatives de remplacement du plomb par de l'étain ont été faites mais, à ce jour, avec des rendements de conversion bien moindre ($\sim 6\%$) [63]. Enfin, les mesures de caractéristiques $I(V)$ présentent souvent des hystérésis dépendant du sens et de la vitesse de balayage de la courbe $I(V)$. Ces hystérésis semblent aussi dépendant de la structure de la cellule, les structures "planar" simples présentant plus d'hystérésis que les structures mésoscopiques dans lesquelles la pérovskite et l'électrode de collecte des électrons sont imbriquées à l'échelle nanométrique.

Une interprétation possible réside dans la valeur de la longueur de diffusion des porteurs qui, si elle est courte pourrait limiter la collecte des porteurs dans les structures "planar". Néanmoins, des estimations récentes de longueur de diffusion par mesures d'absorption transitoire et de photoluminescence ont donné des valeurs de l'ordre du micromètre aussi bien pour les trous que les électrons [64]. Il semblerait donc que l'argument de la longueur de diffusion limitant la collecte ne soit pas suffisant.

Il est clair que les études sur la structure interne et les mécanismes de transport sont restées extrêmement limitées jusqu'à présent. Toutefois, nous possédons certaines informations sur quelques caractéristiques de ces matériaux. Les pérovskites sont considérées comme un matériau semi-conducteur à gap direct avec une largeur de bande interdite comprise entre 1.6 eV et 2.3 eV. Ce matériau peut conduire aussi bien les trous que les électrons avec des mobilités de l'ordre de quelques $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les électrons et jusqu'à quelques dizaines de $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les trous et des durées de vie de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes [61, 62]. Une autre caractéristique importante de ces matériaux est le mécanisme de génération de porteurs par les photons. Cette génération fait intervenir des excitons engendrés par les photons absorbés et leur dissociation ultérieure donne naissance aux porteurs de charge, électron et trous. L'énergie de liaison de ces excitons est de l'ordre de 30 meV ce qui leur permet d'être dissociés thermiquement à température ambiante. Un tel matériau présente donc des caractéristiques proches de celles d'un semi-conducteur inorganique comme le silicium amorphe hydrogéné et il était tentant d'essayer de lui appliquer certaines de nos techniques de caractérisation, en particulier les mesures de la conductivité d'obscurité, de la photo-conductivité et la SSPG.

5.5.2 Expériences et résultats

Les couches de pérovskites étudiées durant cette thèse ont été déposées sur verre au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'école Polytechnique. Une couche de PbI_2 est déposée à la tournette sur un substrat de verre pour atteindre une épaisseur de l'ordre de 200 nm. L'ensemble est ensuite trempé de 5 à 10 s dans une solution de CH_3NH_3I et recuit à 70 °C pendant 45 mn. Enfin, deux électrodes d'or de 500 nm d'épaisseur et séparées par 1 mm ont été déposées sur la couche mince de pérovskite. Une fois reçus, les films ont été maintenus sous vide secondaire ($\sim 2 \times 10^{-6}$ mbar) pour éviter toute contamination par l'air ambiant. Nous avons testé l'ohmicité des contacts entre 0 et 40 V et les mesures ont été effectuées avec une polarisation de 20 V.

La figure 5.24 montre les résultats de mesure du courant d'obscurité pour une plage de température allant de 150 K à 300 K. Les mesures ont été réalisées tous les 10 K avec une température décroissante puis une température croissante.

On peut constater que pour des températures inférieures à 220 K le courant d'obscurité est devenu inférieur à la sensibilité de l'électromètre, de l'ordre de 0.1 picoampère, d'où ce nuage de points qui n'ont probablement aucun lien avec les qualités intrinsèques du matériau. Dans la partie où les mesures ont été possibles, on observe une bonne reproductibilité des mesures à la montée et à la descente en température. De plus, on obtient une courbe linéaire en échelles semi logarithmiques de laquelle nous avons déduit une énergie d'activation de l'ordre de 0.4 eV. Bien que les films ne soient pas dopés, il semble donc qu'un type de porteur puisse être considéré comme majoritaire puisque cette valeur d'énergie d'activation est inférieure à la moitié de la largeur de bande interdite.

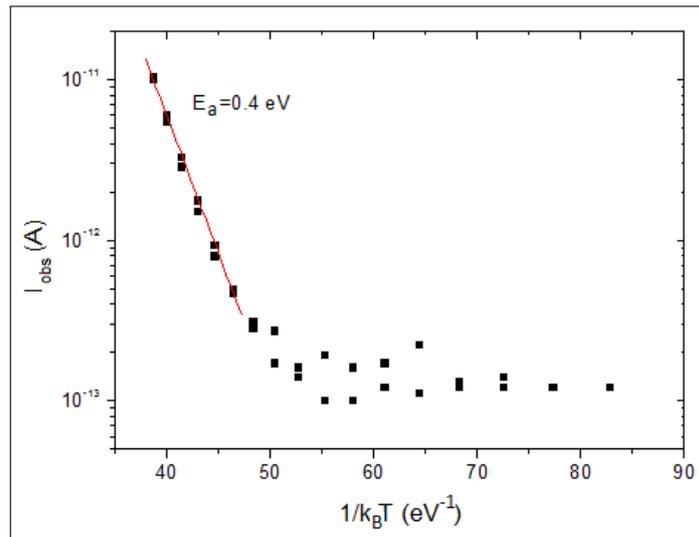


FIGURE 5.24 – Tracé d'Arrhenius des variations du courant d'obscurité pour un film de pérovskite. La ligne continue est un guide pour les yeux montrant l'excellente linéarité dans une certaine plage de température de la courbe tracée en échelles semi-logarithmiques.

La figure 5.25 montre le tracé d'Arrhénius des variations du produit mobilité-durée de vie des porteurs majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$. Ces valeurs ont été obtenues à partir de l'équation 3.3.7 et des mesures de photo-courant réalisées avec un flux de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. On peut constater une assez bonne reproductibilité des mesures entre celles effectuées à température croissante et celles effectuées à température décroissante. On note aussi que sur cette plage de température les variations de $(\mu\tau)_{maj}$ sont relativement faibles puisqu'on observe une décroissance d'un facteur 2 entre la température maximale et la température minimale alors que pour le *a-Si:H* cette décroissance est plutôt d'un facteur 8 à 10 dans la même plage de température.

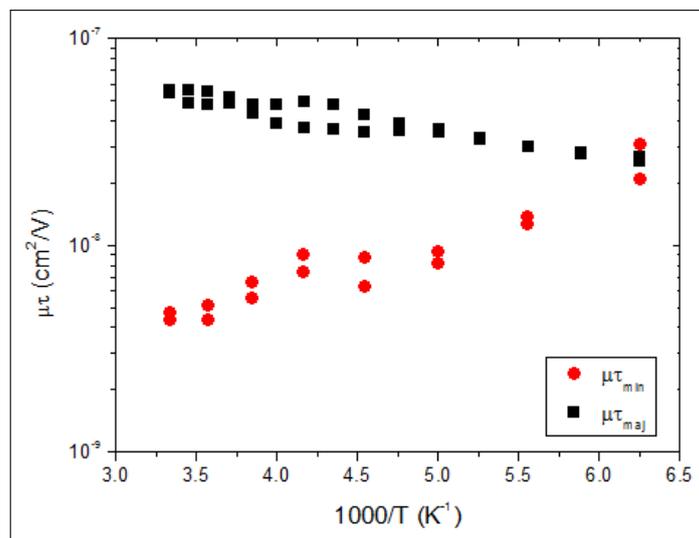


FIGURE 5.25 – Tracés d'Arrhénius des variations des produits mobilité-durée de vie des porteurs majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$ et des porteurs minoritaires $(\mu\tau)_{min}$.

Cependant, les résultats les plus surprenants ont été obtenus avec la technique SSPG réalisées avec le même flux de mesure que pour la photoconductivité. La figure 5.26 montre

les tracés de $\beta(\Lambda)$ pour deux températures de mesure, 280 K et 180 K. On peut voir que les longueurs de diffusion trouvées sont de l'ordre de 220 nm, un peu plus faibles que celles rapportées dans la littérature pour du $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ un peu supérieures au μm mais plus grandes que celles rapportées par les mêmes auteurs pour du $CH_3NH_3PbI_3$ de l'ordre de 130 nm [64]. On peut noter également que, contrairement à ce que l'on observe généralement, la longueur de diffusion mesurée augmente très légèrement avec la décroissance de la température passant de 215 nm à 280 K à 220 nm à 180 K. Bien que cet accroissement soit minime cela signifie que le produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires, déduit de l'équation 3.6.8, augmente de façon beaucoup plus importante, puisque le lien entre L_d et $\mu\tau_{min}$ fait intervenir la valeur de la température ($k_B T/q$, voir équation 3.6.8).

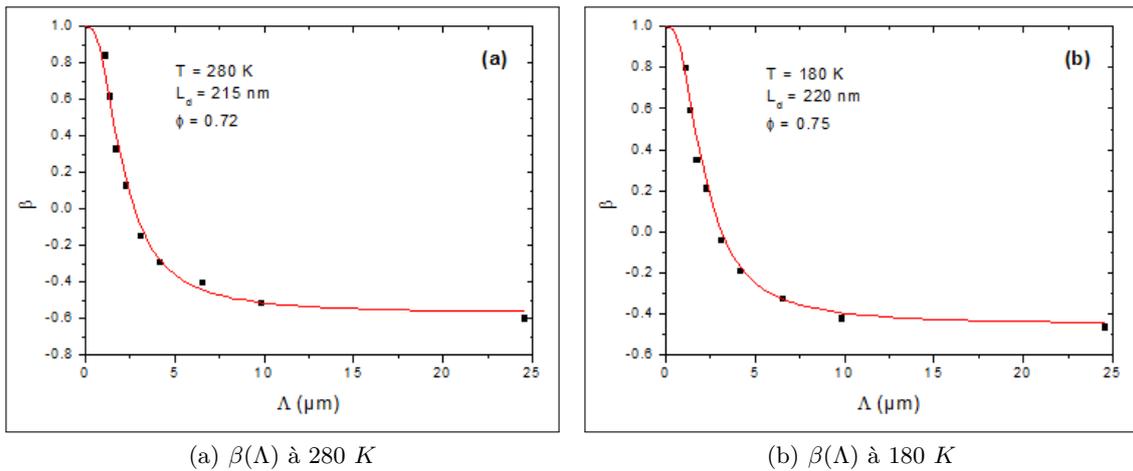


FIGURE 5.26 – Tracés de $\beta(\Lambda)$ pour deux températures de mesure : (a) 280 K, (b) 180 K. Les courbes en trait plein représentent les fits des données expérimentales (carrés pleins) desquels on déduit L_d et ϕ .

La figure 5.25 montre le tracé d'Arrhénius du produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires $(\mu\tau)_{min}$ déduit de l'équation 3.6.8. On peut constater que les mesures sont bien reproductibles entre la montée et la descente en température mais, contrairement à ce qui était attendu parce qu'observé sur d'autres matériaux, la quantité $(\mu\tau)_{min}$ augmente avec la décroissance de la température. De plus, à basse température nous avons obtenu des valeurs de $(\mu\tau)_{min}$ comparables à celles de $(\mu\tau)_{maj}$.

La première idée qui vient naturellement est que la technique SSPG ne serait pas applicable à ce type de matériau et donc conduirait à des résultats non représentatifs. Cependant, cette technique ayant été appliquée avec succès à de nombreux autres semi-conducteurs, les pérovskites constitueraient alors une des rares exceptions. De plus, aucune des caractéristiques du matériau ne s'oppose a priori au développement de charges d'espace créées durant l'éclairement laser interférométrique et les courbes $\beta(\Lambda)$ obtenues ne présentent aucune anomalie particulière.

Néanmoins, une autre explication est possible en prenant en compte le mécanisme de génération lumineuse des paires électron-trou. En effet, ce mécanisme fait intervenir un exciton dont l'énergie de liaison est de l'ordre de 30 meV [61]. A température ambiante on peut donc supposer que la majorité des excitons engendrés par les photons donnent naissance à des paires électron-trou mais lorsque la température décroît la génération lumineuse peut également décroître si l'énergie thermique nécessaire à la dissociation des

excitons vient à diminuer. Dans ce dernier cas tout se passerait comme si on étudiait un matériau inorganique "classique" en diminuant la génération lumineuse en même temps que la température. Nous avons vu que la longueur de diffusion augmente lorsque le flux et donc la génération lumineuse diminue, la plus faible dissociation des excitons avec la décroissance en température pourrait donc expliquer le tracé d'Arrhénius de l'évolution de $(\mu\tau)_{min}$. Ce même phénomène pourrait également expliquer la faible variation de $(\mu\tau)_{maj}$ avec la température. En effet, dans la plupart des semi-conducteurs le photo-courant varie comme G^γ avec γ compris entre 0.5 et 1. Cela signifie que, si G décroît, la décroissance du photo-courant est moins rapide que la décroissance de la génération lumineuse, ou encore, que le produit $(\mu\tau)_{maj}$ est plus important à faible génération lumineuse. Ainsi, la décroissance attendue du produit $(\mu\tau)_{maj}$ avec la température serait ici compensée en partie par une génération lumineuse décroissante avec la température et le calcul de $(\mu\tau)_{maj}$ par l'équation 3.3.7 devrait faire intervenir des valeurs de flux variables plutôt qu'une valeur constante de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Le fait de trouver des valeurs identiques pour $(\mu\tau)_{maj}$ et $(\mu\tau)_{min}$ à basse température ne serait qu'une coïncidence fortuite. Malheureusement, on ne connaît pas l'évolution du taux de dissociation des excitons avec la température et nous ne pouvons pas corriger les courbes de la figure 5.25.

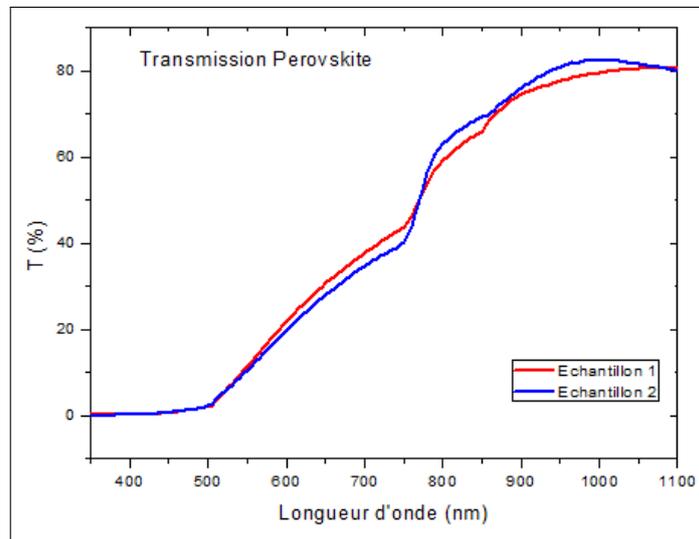


FIGURE 5.27 – Courbes de transmission mesurées avec un spectromètre UV-Visible sur des échantillons de pérovskite.

Une autre explication possible est liée à l'absorption de la lumière des couches de pérovskites. La figure 5.27 montre une courbe de transmission réalisée à température ambiante avec un spectromètre UV-Visible sur les deux échantillons à notre disposition. On peut constater que la transmission devient significative pour des longueurs d'ondes supérieures à 520 nm mais qu'elle reste faible pour la longueur d'onde que nous avons utilisée (633 nm). L'absorption de lumière à cette dernière longueur d'onde nous a d'ailleurs permis de réaliser des mesures de photo-courant et de SSPG. La définition de gap reste flou pour ce type de matériau et il n'est pas exclu que l'absorption évolue avec la température. C'est un phénomène que l'on peut observer pour des matériaux inorganiques : un élargissement de la bande interdite avec la décroissance de la température entraînant une diminution de l'absorption à une longueur d'onde fixée en particulier quand l'énergie des photons est proche de largeur de bande interdite. A l'époque où nous avons réalisé ces mesures nous n'avions pas encore réglé le laser bleu à l'optimum de son fonctionnement. C'est pourquoi

nous avons travaillé avec le laser Hélium-Néon. Il se peut donc que l'absorption diminuant avec la température la génération lumineuse décroît également ce qui produirait les mêmes effets que dans l'hypothèse précédente faisant intervenir l'énergie de liaison des excitons.

Il est encore trop tôt pour trancher entre chacune des hypothèses précédentes. Des investigations s'avèrent encore nécessaires pour mieux appréhender les mécanismes de transport et de génération dans des matériaux comme les pérovskites. On pourrait imaginer refaire les mêmes mesures avec une longueur d'onde plus courte pour éliminer, ou non, l'hypothèse sur l'influence de l'absorption.

Après avoir constaté ces problèmes nous avons essayé de réaliser des mesures de MPC sur ce même échantillon. Les résultats se sont avérés décevants et il n'a pas été possible de regrouper les spectres obtenus à différentes températures pour définir une enveloppe caractéristique d'une densité d'états. Les raisons de ce problème restent encore inconnues mais si nous sommes confrontés à une évolution de la génération lumineuse avec la température il n'est pas surprenant de rencontrer des difficultés à regrouper les spectres sur une même enveloppe. En effet, pour tracer ces derniers il nous faut connaître la génération alternative des porteurs. Si cette dernière évolue avec la température comme nous le supposons, il est bien évident que les spectres ne peuvent pas se correspondre d'une température à l'autre lorsqu'ils sont tracés avec la même génération lumineuse. Ceci souligne encore qu'il est nécessaire d'entreprendre plus d'investigations pour mieux comprendre ces matériaux.

5.5.3 Conclusion

En conclusion, nous avons pu appliquer quelques unes des techniques regroupées sur un même banc de mesure et mettre en évidence que la génération lumineuse dépendait de la température. Ceci n'a été possible que parce que les films étudiés l'ont été dans les mêmes conditions de température et de flux. Ceci souligne à nouveau l'intérêt de ce banc de mesure. En ce qui concerne les pérovskites nous avons trouvé des longueurs de diffusion de l'ordre de 200 *nm* à température ambiante lorsqu'on peut supposer que la dissociation des excitons est quasi-totale. Cette valeur de L_d est en assez bon accord avec les valeurs attendues et trouvées dans la littérature. Toutefois, nous n'avons pas pu fournir d'explication solide quant à l'évolution avec la température de cette longueur de diffusion et nous n'avons pu que proposer quelques pistes de recherche pour élucider ce phénomène.

Chapitre 6

Perspectives et conclusions

Sommaire

6.1	Introduction	128
6.2	Améliorations techniques	128
6.3	Améliorations informatiques	130
6.4	Étude de matériaux	131
6.5	Conclusion	132

6.1 Introduction

Nous n'avons pas parlé dans ce manuscrit de tous les problèmes que nous avons rencontrés durant la mise au point de ce nouveau banc de mesure. Les problèmes d'étanchéité au niveau des soudures entre les tubes d'entrée d'azote et les parois du cryostat n'ont pas beaucoup d'intérêt. La réparation complète du pilote de l'EOM n'est pas non plus captivante et la liste serait longue de tous les ennuis qui sont apparus au fur et à mesure de la mise au point. Cependant, un certain nombre de problèmes ont été résolus puisque l'ensemble fonctionne correctement, et ces problèmes pourraient être évités dans une version future de ce système. De plus, des améliorations de l'ensemble sont encore possibles. Rappelons que la réalisation d'un même banc de mesure destiné à la communauté scientifique fait partie du sous projet 1 du projet H financé par l'IPVF. Si un tel banc doit être dupliqué nous espérons pouvoir éviter les écueils rencontrés dans la réalisation du prototype mis au point durant cette thèse.

Dans cette partie nous allons donc donner quelques indications sur les améliorations techniques et informatiques que l'on peut encore apporter au nouveau banc ainsi que quelques pistes de recherches sur les matériaux susceptibles d'être étudiés avec ce banc, avant de conclure.

6.2 Améliorations techniques

Le premier point à revoir est le cryostat lui-même. Comme nous n'avons pas trouvé de cryostats convenables dans le commerce nous avons fabriqué le nôtre. Celui que nous avons réalisé est volumineux et lourd et il serait bon de réduire à la fois le poids et le volume pour réduire l'encombrement de l'expérience.

Un des problèmes rencontrés, directement lié à l'architecture du système, est le maintien de l'échantillon à une position fixe face au faisceau laser quelque soit la température. En effet, les deux tubes d'amenée et de sortie d'azote sont relativement longs et leur température est différente. Il s'ensuit une contraction différente de chacun d'eux et un déplacement minime ($\sim 0.5 \text{ mm}$) de l'échantillon mais suffisant pour modifier son éclairage lors de mesures en fonction de la température. Ce problème a été résolu en mettant en contact thermique les deux tuyaux pour homogénéiser leur température et en fixant le porte échantillon aux parois du cryostat avec un système minimisant les échanges thermiques (contacts à pointes) pour éviter le déplacement du porte substrat. Le prochain cryostat devra donc éviter ce problème en raccourcissant les tubes de transfert d'azote.

Un autre problème est lié à la vitre à travers laquelle on éclaire l'échantillon. Compte tenu de la taille du cryostat cette vitre est relativement épaisse ($\sim 1 \text{ cm}$) et le trajet du faisceau lumineux arrivant avec un angle sur l'échantillon subit donc deux réfractions au passage à travers ce hublot. Les réglages des petits miroirs de renvoi ne sont donc valables qu'avec la vitre en position alors qu'il serait plus confortable quelques fois de pouvoir faire des tests sans la vitre. Il faudra donc concevoir un cryostat avec une fenêtre d'entrée plus petite, ce qui est largement possible, et donc beaucoup plus mince pour minimiser les problèmes liés à la réfraction.

Un autre point modifiable est la position de l'EOM. Actuellement il se trouve au voisinage de l'ensemble des miroirs qui permettent la réalisation de l'expérience de SSPG. Comme nous voulions un faisceau laser relativement large ($\sim 3 - 4 \text{ mm}$ de diamètre) nous avons du choisir une cellule de Pockels avec une ouverture importante. De plus, le faisceau

laser incident sur l'EOM doit être déjà polarisé verticalement ce qui entraîne une perte de puissance du laser (au moins une division par 2 pour un laser non polarisé) et donc implique l'utilisation de lasers puissants donc plus coûteux. Enfin, comme le laser est situé relativement loin de l'EOM pour profiter de la divergence du faisceau afin d'atteindre le diamètre de tâche voulu, cela entraîne des possibilités de dérèglement de l'alignement de l'ensemble. La figure 6.1 montre comment ce système peut être amélioré dans l'avenir.

À la sortie du laser non polarisé la lumière est séparée en deux faisceaux à l'aide d'un cube séparateur de faisceaux polarisés. Un des rayons, polarisé verticalement, passe à travers l'EOM et la lumière est traitée par la polarisation appliquée au cristal pour ressortir avec la ou les polarisations désirées (continues, modulées ou hachées) par l'utilisateur. À la sortie de l'EOM on place un polariseur ne conservant que la polarisation verticale de la lumière.

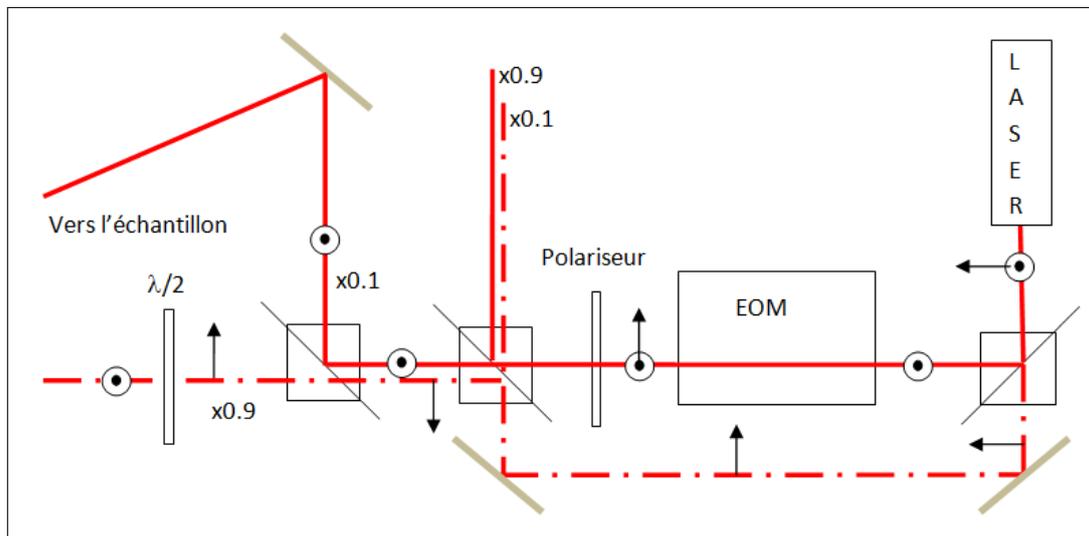


FIGURE 6.1 – Un nouveau schéma de montage pour les techniques SSPC, MPC, SSPG. Pour des raisons de clarté de figure les deux faisceaux sortant du deuxième séparateur de faisceau ont été écartés. Dans la pratique ils peuvent se réunir en un seul et même faisceau.

L'autre faisceau, polarisé horizontalement passe autour de l'EOM. Ainsi, le chemin optique de ce faisceau peut être choisi de façon à ce qu'il soit égal au chemin optique du faisceau passant à travers de l'EOM. Les deux faisceaux sont ensuite envoyés sur un cube séparateur avec des coefficients de 0.1 en transmission et 0.9 en réflexion, respectivement, et sont ainsi regroupés en un faisceau sortant vers la gauche de la figure 6.1 avec une polarisation verticale contrôlée par l'EOM et une atténuation de 0.1 et une polarisation horizontale atténuée de 0.9 qui constituera par la suite le faisceau principal de la SSPG. Il faut noter qu'en fait le faisceau modulé par l'EOM passant par l'EOM, un polariseur et le cube séparateur, également atténuateur d'un facteur 10, sera atténué d'un facteur beaucoup plus grand (entre 20 et 30, atténuation constatée sur le banc actuel). Il pourra donc faire office de faisceau sonde sans nécessiter un filtre neutre. Après le second cube séparateur les faisceaux, regroupés en un seul, pourront être traités de la même façon (atténués, agrandis, etc.), pour finalement arriver sur un dernier cube séparateur et polariseur qui permettra de séparer à nouveau le faisceau unique en deux faisceaux indépendants. Après ce dernier cube séparateur, on peut ajouter sur le trajet du faisceau polarisé horizontalement une lame $\lambda/2$, afin d'obtenir une polarisation verticale et réaliser des mesures de

SSPG avec interférences, ou non pour réaliser des mesures de SSPG sans interférence ou des mesure de SSPC ou encore de MPC.

Il y a plusieurs avantages à ce montage par rapport au montage actuel. Tout d'abord il utilise toute la puissance du laser au lieu de la moitié comme dans le montage actuel. On pourra donc utiliser un laser moins puissant (donc moins cher) ou bien disposer de plus de flux que dans le banc actuel ce qui pourrait permettre de travailler avec des faisceaux un peu plus larges après expansion (à flux constant). Le montage laser+cube séparateur+EOM+polariseur+cube séparateur peut être regroupé sur une partie de la table optique et les réglages réalisés de façon quasi définitive. La somme des deux faisceaux sortant de ce système peut être traitée, et déviée comme un simple faisceau sur le reste de la table optique. Il n'est pas nécessaire de disposer d'un EOM avec une large ouverture d'entrée puisque le faisceau est traité immédiatement après la sortie du laser. Une ouverture de 2 mm de diamètre devrait donc être amplement suffisante. Enfin, en face des faisceaux regroupés en un seul et sortants du deuxième cube séparateur vers le haut de la figure 6.1 on pourra placer une photo-diode afin d'obtenir une estimation des flux respectifs de chacun des faisceaux alternatif et continu en prenant évidemment en compte les coefficients d'atténuation.

6.3 Améliorations informatiques

À l'usage nous avons constaté quelques défauts aux programmes informatiques que nous avons développés pour automatiser totalement l'expérience. Certaines améliorations sont relativement simples et relèvent surtout du confort d'expérience, d'autres nécessitent une refonte plus globale du programme All-in-One.

Le programme complet a été pensé pour être utilisé par des chercheurs qui ne sont pas nécessairement au fait de toutes les subtilités et pièges de chacune des expériences. Le confort d'utilisation est donc aussi un paramètre important pour un usage futur. Il est particulièrement important, au moins au début d'une expérience de pouvoir suivre son bon déroulement avant de laisser le système se débrouiller seul durant les quelques heures que dure une expérience complète. C'est pourquoi nous avons créé des onglets de résultats. Un de ces onglets donne toute satisfaction en affichant les résultats de SSPG ce qui permet de vérifier qu'il n'y a pas de dérèglement de la position des miroirs de renvoi ou de celle de l'échantillon en cours d'expérience. Cependant, comme nous avons ajouté un capot sur l'ensemble de l'expérience afin de maintenir une obscurité la plus complète possible il n'est plus possible de suivre le déplacement du miroir de renvoi en face de chacun des miroirs faisant varier l'angle entre les faisceaux. L'ajout d'un indicateur dans le programme serait donc une amélioration envisageable.

De plus, les mesures de SSPG pourront ne pas être faites systématiquement, et aucune information sur le déroulement de la technique MPC n'est disponible actuellement. Nous pensons donc qu'à l'avenir il faudra rajouter un tracé des spectres de MPC au fur et à mesure de leur acquisition afin de vérifier le bon déroulement de l'expérience de MPC. Une place a été prévue à cet effet dans un des onglets mais nous n'avons pas encore développé le programme correspondant. Ce point constitue donc une possibilité de futur développement.

Enfin, le point le plus délicat est l'ordre dans lequel les expériences sont effectuées pour une température fixée. Actuellement, les techniques sont appliquées les unes après les autres en démarrant systématiquement pour chacune d'entre elle au flux lumineux le

plus bas. Ce qui signifie que le passage d'une technique à une autre peut impliquer un fort changement d'intensité. Nous n'avons pas constaté d'influence importante de cet effet sur les résultats expérimentaux présentés dans ce travail mais nous ne pouvons pas exclure que pour certains films minces des problèmes se posent à l'avenir. On peut imaginer d'étudier des matériaux ayant un temps de réponse particulièrement long, ce qui est déjà quasi le cas pour les polymères, et dans ce cas le passage d'une mesure de SSPG au flux maximum ($\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) à une mesure de MPC avec un flux 100 fois plus faible pourrait induire des résultats erronés. Il conviendra donc à l'avenir de réorganiser le programme pour que le choix des flux pour toutes les techniques conditionne l'ordre de leur réalisation. Par exemple, à une température donnée la conductivité d'obscurité resterait la première technique appliquée, suivi par la SSPC avec un flux divisé par 1000, etc, la SSPG au flux maximum étant la dernière technique employée avant de changer de température. Ces modifications sont particulièrement lourdes parce qu'elles nécessitent la réorganisation complète du programme actuel. Elles n'ont donc pas pu être envisagées durant cette thèse mais c'est un travail qu'il faudra éventuellement entreprendre si des échantillons à très grands temps de réponse viennent à être étudiés.

6.4 Étude de matériaux

Nous avons vu que les techniques de ce nouveau banc de mesure semblaient être applicables à de nombreux types de films minces. Pour certains, leurs propriétés de transport sont relativement bien connues et nous pouvons être confiants dans les résultats obtenus. Ce n'est évidemment pas le cas pour des matériaux nouveaux comme les pérovskites ou les mélanges de polymères pour lesquels très peu de caractérisations avancées du transport ont été pratiquées jusqu'à présent.

Il est clair que les nouveaux matériaux comme les pérovskites et les mélanges de polymères demandent encore des études exhaustives sur de nouveaux échantillons pour dans un premier temps valider la "signature" du transport que nous avons observé sur les premiers films. Cela assurerait au moins la reproductibilité des films et des mesures. De plus, dans un second temps de nouvelles expériences sont à prévoir pour comprendre certains phénomènes inattendus comme l'augmentation de L_d avec la diminution de la température observée sur les pérovskites. En ce qui concerne ce matériau il serait intéressant de réaliser des mesures complémentaires avec des longueurs d'onde courtes, bleu à $\lambda = 470 \text{ nm}$ ou mieux encore violet à $\lambda = 405 \text{ nm}$. Enfin, un lien entre les paramètres de transport et les qualités du dispositif final reste à faire pour certains matériaux. Nous avons entrepris une étude dans ce sens pour des mélanges *P3HT:PCBM* et les dispositifs associés qui seront déposés et fabriqués à l'INES dans le Département des technologies solaires. Ce travail a fait l'objet d'une soumission d'une communication à la 26^{ième} conférence internationale sur les semi-conducteurs amorphes et nano-cristallins [65].

La possibilité de caractériser d'autres matériaux sera aussi à envisager dans le futur. Nous avons déjà entrepris quelques tests sur du CIGS mais nous nous sommes restreints à des mesure de SSPG sous vide plutôt qu'à l'air avec l'ancien banc de mesure. Une caractérisation complète pourrait être envisagée avec mesure de L_d en fonction de la température ou mesures de MPC. Nous avons également fait quelques caractérisations d'alliages *a-SiC:H* mais pas aussi exhaustives que celles présentées dans ce manuscrit. C'est pourquoi nous n'avons pas présenté de résultats pour ces deux matériaux.

Enfin, le lecteur aura pu constater que nous n'avons jamais réalisé de mesures de MPC

dans des conditions LF, c'est-à-dire basse fréquence et/ou fort flux. Ceci est essentiellement dû à un manque de temps car la mise au point de toutes les techniques simultanément a été longue et délicate compte tenu de tous les problèmes que nous avons rencontrés, et heureusement résolus pour la plupart, lors de la mise au point du système complet. La mise au point de cette dernière technique qui apportera encore des renseignements supplémentaires est donc un travail futur à prévoir.

À un niveau moins complexe, car ne nécessitant pas de mise au point particulière, il faudra envisager aussi de calculer les densités d'états à partir des mesures du coefficient β par la technique SSPG afin de les comparer de façon systématique avec les résultats obtenus à partir des mesures du coefficient γ .

6.5 Conclusion

Pour conclure on voit que ce banc de mesure regroupant plusieurs techniques de caractérisation nous a permis d'ouvrir des perspectives sur l'étude de matériaux nouveaux, et devrait permettre des études complémentaires sur des matériaux plus connus. À notre connaissance aucune investigations du type de celles que nous avons faites n'avaient encore été menées sur des matériaux comme le Sb_2S_3 , les pérovskites ou les mélanges de polymères. Certaines de ces études soulèvent d'ailleurs des questions assez fondamentales comme le mécanisme de génération lumineuse dans certains matériaux. L'étude de ces matériaux nous a conduit à apporter des améliorations constantes lors de la mise au point de ce nouveau banc de mesure. Cependant, beaucoup de travail reste encore à faire pour obtenir plus de souplesse et de confort d'utilisation mais aussi sur le développement de quelques techniques de caractérisation que nous n'avons pas eu le temps de mettre au point. Nous espérons qu'à terme ce prototype pourra donner naissance à un banc plus compact et plus souple d'emploi qui deviendra un précieux outil de caractérisation des films minces destinés à l'industrie solaire. Il serait alors possible d'étudier de nombreux types de films minces comme les films CIGS, des alliages silicium carbone amorphe ou silicium germanium amorphe, ou encore des films de silicium micro ou poly-cristallins. Le champ des possibilités d'étude est donc vaste et nous espérons que ce banc ouvrira de larges possibilités d'optimisation des films minces et des dispositifs de conversion de l'énergie solaire associés.

Bibliographie

- [1] "BP Statistical Review of World Energy", BP Global, (2014).
- [2] "Global Market Outlook for photovoltaics 2014-2018", European Photovoltaic Industry Association (2014).
- [3] "World Energy Outlook 2013", International Energy Agency (IEA), (2013).
- [4] "Snapshot of Global PV Markets 2014", International Energy Agency (IEA), (2014)
- [5] "Panorama de l'électricité renouvelable 2014", Collaboration entre RTE, SER, ERDF et l'ADEEF, (2015).
- [6] R. LACHAUME, "Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction", Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2014).
- [7] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, *Solar cell efficiency chart*, <http://www.nrel.gov/ncpv/> (2015).
- [8] G. SCHUMM, C. D. ABEL ET G. H. BAUER, "Photoconductivity and $\mu\tau$ products in *a-Si:H* compatibility with various models", J. Non-Cryst. solids. **352-354**, 137-138 (1991).
- [9] W. E. SPEAR ET P. G. LECOMBER, "Substitutional doping of amorphous silicon", Solid State Commun. **17**, 1193 (1975).
- [10] N. F. MOTT ET E. A. DAVIS, "Electronic processes in non-crystalline materials", Phil. Mag. B **41**, 419 (1980).
- [11] W. E. SPEAR, D. ALLAN, P. G. LECOMBER ET A. GAITH, "New approche to the interpretation of transport results in *a-Si*", Philos. Mag. B **41**, 419 (1980).
- [12] F. CARASCO ET W.E. SPEAR, "Photogeneration and geminate recombination in amorphous silicon", Philos. Mag. B**47**,495 (1983).
- [13] A. ROSE, "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems",Wiley and Sons, New York, (1966).
- [14] J. Z. LIU ET S. WAGNER, "Thermal activation energy of steady-state photoconductivity in undoped amorphous silicon and silicon-germanium alloys",Phys. Rev. B **39**, 11156 (1989).
- [15] D. MENDOZA ET W. PICKIN, "Density of states and temperature dependence of the exponent in the light-intensity behavior of *a-Si:H* photoconductivity",Phys. Rev. B **40**, 3914 (1989).
- [16] M. Q. TRAN, "On thermal quenching of the photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon",Philos. Mag. B **72**, 35 (1995).
- [17] D. S. SHEN ET S. WAGNER, "Numerical modeling of the dependence of the steady state photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon on the rate of carrier generation", J. Appl. Phys. **78**, 278 (1995).

- [18] C. LONGEAUD, J. A. SCHMIDT ET J.P. KLEIDER, "*Determination of semiconductor band gap state parameters from photoconductivity measurements. I. Theoretical developments*", Phys. Rev. B **73**, 235316 (2006).
- [19] J. G. SIMMONS ET G. W. TAYLOR, "*Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulators and Semiconductors Containing an Arbitrary Distribution of Traps*", Phys. Rev. B **4**, 502 (1972).
- [20] G. W. TAYLOR ET J. G. SIMMONS, "*Theory of steady state photoconductivity in amorphous semiconductors*", J. Non-Cryst. Solids **8-10**, 947 (1972).
- [21] H. OHEDA, "*Phase shift analysis of modulated photocurrent : Its application to the determination of the energetic distribution of gap states*", J. Appl. Phys. **52**, 6693 (1981).
- [22] R. BRÜGGEMANN, C. MAIN, J. BERKIN ET S. REYNOLDS, "*An evaluation of phase-shift analysis of modulated photocurrents*", Phil. Mag. B **62**, 29 (1990).
- [23] C. LONGEAUD ET J. P. KLEIDER, "*General analysis of the modulated-photocurrent experiment including the contributions of holes and electrons*", Phys. Rev. B **45**, 11672 (1992).
- [24] C. LONGEAUD ET J. P. KLEIDER, "*Trapping and recombination via dangling bonds in amorphous and glassy semiconductors under steady-state condition : Application to the modulated photocurrent experiment*", Phys. Rev. B **48**, 8715 (1993).
- [25] K. HATTORI, Y. ADACHI, M. ANZAI, H. OKAMOTO ET Y. HAMAKAWA, "*Modulated photoconductivity study of charged and neutral defects in undoped amorphous silicon*", J. Appl. Phys. **76** 2841 (1994).
- [26] P. KOUNAVIS, "*The role of the recombination centers on the modulated photocurrent : Determination of the gap state parameters of semiconductors*", Phys. Rev B **64**, 45204 (2001).
- [27] R. R. KOROPECKI, J. A. SCHMIDT, ET R. ARCE, "*Density of states in the gap of amorphous semiconductors determined from modulated photocurrent measurements in the recombination regime*", J. Appl. Phys. **91**, 8965 (2002).
- [28] M. E. GUEUNIER, C. LONGEAUD ET J. P. KLEIDER, "*Modulated photocurrent to characterize the density of states of thin film semiconductors in the recombination regime*", Eur. J. Appl. Phys **26**, 06 (2004).
- [29] D. RITTER, E. ZELDOV, ET K. WEISER, "*Steady-state photocarrier grating technique for diffusion length measurement in photoconductive insulators*", Appl. Phys. Lett. **49**, 791 (1986).
- [30] D. RITTER, E. ZELDOV, ET K. WEISER, "*Ambipolar transport in amorphous-semiconductors in the lifetime and relaxation-time regimes investigated by the steady-state photocarrier grating technique*", Phys. Rev. B **38**, 8296 (1988).
- [31] I. BALBERG, "*The theory of the photoconductance under the presence of a small photocarrier grating*", J. Appl. Phys. **67**, 6329 (1990).
- [32] I. BALBERG, "*Theory of the small photocarrier grating under the application of an electric-field*", Phys. Rev. B **44**, 1628 (1991).
- [33] Y. M. LI, "*Phototransport under the presence of a small steady-state photocarrier grating*", Phys. Rev. B **42**, 9025 (1990).
- [34] E. SAUVAIN, J. HUBIN, A. SHAH ET P.PIPOZ, "*Effect of the dangling-bond charge on the ambipolar diffusion length in a-Si-H*", Philos. Mag. Lett. **63**, 327 (1991).

- [35] C. D. ABEL, G. H. BAUER ET W. H. BLOSS, "Generalized theory for analytical simulation of the steady-state photocarrier grating technique", *Philos. Mag. B* **72**, 551 (1995).
- [36] K. HATTORI, H. OKAMOTO ET Y. HAMAKAWA, "Theory of the steady-state-photocarrier-grating technique for obtaining accurate diffusion-length measurements in amorphous-silicon", *Phys. Rev. B* **45**, 1126 (1992).
- [37] J. SCHMIDT ET C. LONGEAUD, "Analysis of the steady-state photocarrier grating method for the determination of the density of states in semiconductors", *Phys. Rev. B* **71**, 125208 (2005).
- [38] R. BRÜGGEMANN, "Steady-state photocarrier grating technique for the minority-carrier characterisation of thin-film semiconductors", *Journal of Physics : Conference Series* **253**(1), 012081 (2010).
- [39] J. SCHMIDT ET C. LONGEAUD, "Density of states determination from steady-state photocarrier grating measurements", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4412 (2004).
- [40] A. FATH ALLAH, F. VENTOSINOS ET C. LONGEAUD, "An automated experiment for determination of thin film semiconductor transport parameters", *Journal of Physics : Conference Series* **558**(1), 12011, (2014).
- [41] O. SAVADOGO ET K. C. MANDAL, "Studies on new chemically deposited photoconductive antimony trisulphide thin films", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **26**, 117-136 (1992).
- [42] R. S. MANE ET C. D. LOKHANDE, "Thickness dependent properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films", *Mater. Chem. Phys.* **82**, 347-354 (2003).
- [43] M. Y. VERSAVEL ET J. A. HABER, "Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin films", *Thin solid films* **515**, 7171-7176 (2007).
- [44] O. SAVADOGO ET K. C. MANDAL, "Low cost Schottky barrier solar cells Fabricated on $CdSe$ and Sb_2S_3 films chemically deposited with silicotungstic acid", *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2871-2877 (1994).
- [45] Y. ITZHAIK, O. NIITSOO, M. PAGE ET G. HODES, " Sb_2S_3 sensitized nanoporous TiO_2 solar cells", *J. Phys. Chem. C* **113**, 4254-4256 (2009).
- [46] S. H. IM, C. S. LIM, J. A. CHANG, Y. H. LEE, N. MAITI, L. J. KIM, M. K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL ET S. I. SEOK, "Toward interaction of sensitizer and functional Moieties in hole-transporting materials for efficient semiconductor sensitized solar cells", *Nano lett.* **11**, 4789-4793 (2011).
- [47] J. A. CHANG, J. H. RHEE, S. H. IM, Y. H. LEE, H. J. KIM, S. L. SEOK, M. K. NAZEERUDDIN ET M. GRÄTZEL, "High performance nano-structured Inorganic-organic heterojunction solar cells", *Nano Lett.* **10**, 2609-2612 (2010).
- [48] P. P. BOIX, G. LARRAMONA, A. JACOB, B. DELATOCHE, L. MORA-SERO ET J. BISQUERT, "Hole transport and recombination in all-solid Sb_2S_3 sensitized TiO_2 solar cells using $CuSCN$ as hole transporter", *J. Phys. Chem. C* **116**, 1579-1587 (2012).
- [49] A. DARGA, D. MENCARAGLIA, C. LONGEAUD, T. J. SAVENIJE, B. O'REGAN, S. BOURDAIS, T. MUTO, B. DELATOCHE ET G. DENNLER, "On charge carrier recombination in Sb_2S_3 and its implication for the performance of solar cells", *J. Phys. Chem. C* **117**, 20525-20530 (2013).
- [50] F. PERALES, G. LIFANTE, F. AGULLO-RUEDA ET C. DE LAS HERAS, "Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films", *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40**, 2440-2444 (2007).

- [51] M. C. SCHARBER ET N. S. SARICIFTCI, "*Efficiency of bulk heterojunction organic solar cells*", Prog. Polym. Sci. **38**, 1929 (2013).
- [52] H. BÄSSLER, "*Charge transport in disordered organic photoconductors*", Phys. Stat. Sol. (b) **175**, 15 (1993).
- [53] S. V. NOVIKOV, "*Charge carrier transport in disordered polymers*", J. Polymer Sci. B **41**, 2584 (2003).
- [54] S. D. BARANOVSKI, "*Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors*", Phys. Status Solidi B **251**, No. 3, 487-525 (2014).
- [55] J. WAGNER, T. FRITZ, ET H. BÖTTCHER, "*Computer Modelling of organic thin film solar cells*", Phys. Status Solidi A **136**, 423 (1993).
- [56] R. A. STREET, K. W. SONG, J. E. NORTHRUP ET S. COWAN, "*Photoconductivity measurements of the electronic structure of organic solar cells*", Phys. Rev. B **83**, 165207 (2011).
- [57] R. A. STREET, "*Localized states distribution and its effect on recombination in organic solar cells*", Phys Rev. B **84**, 075208 (2011).
- [58] I. BALBERG, "*Theory of the small photocarrier grating under the application of an electric-field*", Phys. Rev. B **44**, 1628 (1991).
- [59] C. H. KIM, K. KISIEL, J. JUNG, J. ULANSKI J, D. TONDELIER, B. GEFFROY, Y. BONNASSIEUX ET G. HOROWITZ, "*Persistent photoexcitation effect on the poly(3-hexylthiophene) film : Impedance measurement and modeling*", Synthetic Metals **162**, 460 (2012).
- [60] A. KOJIMA, K. TESHIMA, Y. SHIRAL ET T. MIYASAKA, "*Organometal Halide perovskite as visible light sensitizers for photovoltaic cells*", J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050-6051 (2009).
- [61] L. ETGAR ET AL, "*Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells*", J. Am. Chem. Soc. **134**, 17396-17399 (2012).
- [62] M. GRÄTZEL, "*The light and shade of perovskite solar cells*", Nature Mat. **13**, 838-842 (2014).
- [63] N. K. NOEL ET AL, "*Lead free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications*", Energy & Environment Science **7**, 3061 (2014).
- [64] S. D. STRANKS ET AL, "*Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber*", Science **342**, 341-344 (2013).
- [65] A. FATH ALLAH, C. LONGEAUD, J. SCHMIDT, M. EL YAAKOUBI, S. BERSON ET N. LEMAITRE, "*Some transport properties of P3HT :PCBM thin films*", soumis à ICANS 26, 13-18 septembre 2015, Aachen, Allemagne.

Annexe A

Coefficients pour MPC

Les coefficients $A_n, A_n^*, A_p, A_p^*, B_n, B_n^*, B_p$ et B_p^* du système d'équations utilisé dans le calcul du déphasage sont définis comme :

$$A_n = C_n \int_{E_\nu}^{E_c} \left[1 - \frac{\tau(E) (\bar{n}_{dc} + e_n(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] (1 - f_{dc}(E)) N(E) dE \quad (\text{A.0.1})$$

$$A_n^* = C_n \int_{E_\nu}^{E_c} \left[\frac{\tau(E) (\bar{p}_{dc} + e_p(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] (1 - f_{dc}(E)) N(E) dE \quad (\text{A.0.2})$$

$$A_p = C_p \int_{E_\nu}^{E_c} \left[\frac{\tau(E) (\bar{n}_{dc} + e_n(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] f_{dc}(E) N(E) dE \quad (\text{A.0.3})$$

$$A_p^* = C_p \int_{E_\nu}^{E_c} \left[1 - \frac{\tau(E) (\bar{p}_{dc} + e_p(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] f_{dc}(E) N(E) dE \quad (\text{A.0.4})$$

$$B_n = \omega C_n \int_{E_\nu}^{E_c} \left[\frac{\tau^2(E) (\bar{n}_{dc} + e_n(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] (1 - f_{dc}(E)) N(E) dE + \omega \quad (\text{A.0.5})$$

$$B_n^* = \omega C_n \int_{E_\nu}^{E_c} \left[\frac{\tau^2(E) (\bar{p}_{dc} + e_p(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] (1 - f_{dc}(E)) N(E) dE \quad (\text{A.0.6})$$

$$B_p = \omega C_p \int_{E_\nu}^{E_c} \left[\frac{\tau^2(E) (\bar{n}_{dc} + e_n(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] f_{dc}(E) N(E) dE \quad (\text{A.0.7})$$

$$B_p^* = \omega C_p \int_{E_\nu}^{E_c} \left[\frac{\tau^2(E) (\bar{p}_{dc} + e_p(E))}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} \right] f_{dc}(E) N(E) dE + \omega \quad (\text{A.0.8})$$

Annexe B

Communication de l'auteur

"An automated experiment for determination of thin film semiconductor transport parameters"

Communication invitée à la :

"18th International School on Condensed Matter Physics".

(1-6 Septembre 2014, Varna, Bulgarie)

Journal of Physics : Conference Series **558(1)**, 12011, (2014).

An automated experiment for determination of thin film semiconductor transport parameters

A FathAllah, F Ventosinos and C Longeaud

Laboratoire de Génie Electrique de Paris, CNRS (UMR 8507), Supelec, Université Paris Sud, Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Joliot Curie, 91190 Gif sur Yvette, France

E-mail : longeaud@lgep.supelec.fr

Abstract : Thin film semiconductors are more and more the major components of solar devices. Nevertheless, these materials are still the subjects of intense research to improve their properties and reach better cell efficiency. Many experiments have been dedicated to the study of their opto-electronic parameters, most of them using the photoconductivity property of these films. The different techniques use several flux spatial and temporal ‘shapes’, the light impinging on the sample being uniform or with interferences, steady, modulated or chopped. This is why these different techniques are usually performed with different benches and the state of the sample may change from one bench to the other. In this communication we show that the light ‘shape’ can be tailored for the needs of several techniques by means of an electro-optic modulator. Therefore, these techniques can be gathered on the same bench, the samples being subsequently studied under the same conditions of vacuum and temperature. We shall show how we have achieved an ‘all-in-one’ bench and present some experimental results to illustrate all the possibilities of this new bench.

1. Introduction

Thin film materials (Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), CIGS, Sb_2S_3 , organic polymers,...) are more and more integrated into solar energy conversion devices. For this reason, lots of research has been carried out for measuring their transport parameters so as to optimize the deposition conditions and their properties. Some of them (e.g. a-Si:H, CIGS) are currently integrated into solar modules whereas others are still under intensive research for future applications. Several techniques developed to determine thin films transport parameters are based on their photoconductivity property, and only the light excitation spatial and temporal ‘shape’ is varied from one experiment to the other.

Considering a subset of experiments in which the photon energy is such that both type of carriers are generated, we can quote the following methods. The simplest one is the steady-state photoconductivity (SSPC) in which one records the evolution of the film photoconductivity with temperature and/or generation rate. More sophisticated techniques were designed such as the transient photocurrent (TPC) technique [1, 2] in which, after shining a short light pulse onto the film, the transient current is recorded over decades of time. In the frequency domain the modulated photocurrent (MPC) technique was proposed by H. Oheda [3]. Other experiments are based on illuminating the film with a light grating created by two interfering laser beams. The grating can be fixed as in the steady state photocarrier grating (SSPG) [4], can move at a constant velocity along the film as in the moving grating technique (MGT) [5], can be modulated at a given frequency like in the modulated photocarrier grating (MPG) [6] technique, or is oscillating on top of the sample as in the Oscillating Photocarrier grating (OPG) technique [7].



Each of these techniques brings some insight into the transport parameters and/or density of states (DOS) of the studied thin film. One of the main issues is that they are usually performed on different benches. Therefore, the state of the studied sample may vary from one bench to the other. For instance some experiments are performed under vacuum at different temperatures whereas others are usually achieved at room temperature in the air, not to speak of the time that elapses in between two experiments for which the sample can evolve if left in the air as for organic thin films. The ideal bench would be an all-in-one bench on which most of these experiments can be carried out under the same conditions but the different intensities and temporal and spatial shapes of the light used for each of them make this task more difficult.

In this communication we show that at least some of them can be automated and gathered onto a single bench, the light being shaped by means of an electro-optic modulator (EOM). We first present shortly the main experiments that can be gathered on a single bench. Then we shall show how an EOM can be set to properly shape the light and, finally, we shall show some experimental results obtained on a-Si:H and bulk hetero-junction polymer illustrating the versatility of this new bench.

2. Experiments

All the samples studied by the experiments described in the following are built in coplanar geometry, the thin films being deposited on an insulating substrate and fitted on top by two parallel and ohmic electrodes between which a bias is applied.

The SSPC technique is one of the most widely used experiments. From the study of the evolution of the current in the dark, the activation energy of the conductivity and the energy position of the dark Fermi level can be estimated. With light shone onto the sample at different fluxes it is possible to deduce the evolution of the photoconductivity with temperature and flux as well as the mobility lifetime products of the majority carriers ($\mu \tau_{\text{maj}}$).

The SSPG technique was first proposed by D. Ritter *et al.* [4]. It is one of the few experiments from which an ambipolar diffusion length L can be measured that turns out to be that of the minority carriers if their mobility lifetime product ($\mu \tau_{\text{min}}$) is much smaller than that of majority carriers ($\mu \tau_{\text{maj}}$). For more details on this technique the reader may have a look at the review by R. Brüggemann [8]. The basic idea is to illuminate the sample with an interference array that generates two arrays of space charge in the sample. These two arrays might disappear by ambipolar diffusion, each array interacting with the other due to their opposite charge. If it is not the case, for instance if one of the carriers is particularly slow, an internal field array appears that alters the majority carrier current originating from the applied external bias. The interference array is achieved by splitting a laser beam into two beams that are subsequently directed onto the sample making an angle θ between them. One of the beams, the probe beam, is attenuated by a factor of say 30 after the beam splitter whereas the other one, the main beam, is not attenuated and fixes the equilibrium state of the sample. If the polarization of the light of both beams is parallel to the electrodes, interference fringes are created with a grating period Λ depending on θ , whereas if the polarization of the light of one beam is set perpendicular to the electrodes the two beams simply superimpose onto the sample. Measurements of the evolution of the ratio β of the current with interferences I_{wi} over the current without interferences I_{woi} with the grating period Λ allows the deduction of the diffusion length. These two currents are those due to the probe beam contribution and, to get an accurate measurement, this beam is chopped at a frequency of a few tens or so Hz and the currents are recorded by a lock-in amplifier. Ritter *et al.* have shown that

$$\beta(\Lambda) = \frac{I_{wi}}{I_{woi}} = 1 - \frac{2\phi}{\left[1 + (2\pi L/\Lambda)^2\right]}, \quad (1)$$

and a fit of $\beta(\Lambda)$ gives the two parameters L and ϕ [4]. This latter parameter has only little interest and its value, always lower than one, depends on the contrast of the interference fringes, the dependence of the current with the generation rate and the ratio between the currents in the dark and under illumination. The knowledge of L is more interesting for, if they are not swept out by drift and diffusion, the slowest carriers will accumulate in a solar device and create a space charge limiting the

cell efficiency. This is why the flux of the main beam must be as high as possible to be close to sun illumination in order to get an estimate of L close to that found in an operating solar device.

The MPC technique was first proposed by H. Oheda [3] and the data treatment was improved by R. Brüggemann *et al.* [9]. The basic idea is to illuminate the sample with a DC flux to which a small modulation at an angular frequency ω is added, and to record the amplitude $|\sigma_{ac}|$ and phase lag φ with respect to the alternating generation rate G_{ac} of the resulting alternating conductivity by means of a lock-in amplifier. It was shown [9, 10] that the amplitude and phase lag were due to interactions of the majority carriers with the density of localized states in the gap (DOS) and that it was possible to deduce the variations with energy of the quantity NC/μ , called MPC-DOS in the following, N being the density of states at an energy E_ω , μ the extended states mobility and C the capture coefficient of the states trapping free majority carriers, from the equations

$$\frac{N(E_\omega)C}{\mu} = \frac{2}{\pi k_B T} q G_{ac} \frac{\sin \varphi}{|\sigma_{ac}|}, \quad (2)$$

with

$$E_\omega - E_{be} = k_B T \ln \left(\frac{CN_{be}}{\omega} \right), \quad (3)$$

in which q is the absolute value of the electronic charge, T is the temperature, k_B the Boltzmann constant, and N_{be} the equivalent density of states at the band edge located at E_{be} . It can be seen that all the quantities on the right hand side of equation (2) are known. Therefore, by varying experimentally T and ω , equations (2)-(3) offer the possibility to scan the DOS of the material provided C , μ and N_{be} are known. One quantity of particular importance is the attempt to escape frequency $\nu = CN_{be}$ for it fixes the energy scale of the DOS spectroscopy (see equation (3)). Experimentally, to reach a large range of energy, the NC/μ spectroscopy is achieved at different temperatures with different angular frequencies. Typically, the temperature can be varied between 120 K and 450 K in 20 K steps and the frequencies range from 12 Hz to 40 kHz.

To achieve the three experiments briefly described above, one can see that we need a coherent light source, such as a laser, to create the interference pattern on the sample. Besides only a laser can provide enough flux to perform the SSPG technique with a flux as close as possible to solar illumination. However, this light must be shaped to fulfil the requirements of each technique. For the SSPC technique the flux must be constant and even adjustable to reach different values, for the SSPG technique one beam must be chopped at a low frequency and for the MPC technique the light is the addition of a DC flux, preferably adjustable, and of an AC one, adjustable too, the frequency of which should vary over several decades of frequencies. Hence, a system that can be tuned to provide all these illumination ‘shapes’ so as to gather the three experiments on a single bench is needed.

3. Experimental set-up

3.1 The EOM plus polarizer system

In a Pockels cell as in an EOM, containing for instance an ADP crystal, the phase shift ψ of the light can be modified according to the polarisation U applied to the crystal. In the following, we assume that the light entering the EOM is vertically polarized and, with $U = U_\pi$, it goes through the EOM with no modification. On the other hand if $U = 0$ then the exiting light is horizontally polarized.

Figure 1 explains the different axes of the system: X' and Y' are the axes of the crystal (fast and slow respectively) whereas X and Y are just the axes indicating the horizontal and vertical directions respectively. Figure 1 also explains how the EOM must be fitted on the bench to satisfy the requirements of all the experiments to be achieved, i.e. tilted 45° with respect to the vertical. We call E_M the amplitude of the light entering the EOM. With $U=0$ the coordinates of the electric field of the vertically polarized light entering and exiting the EOM can be written on the axes $X'Y'$

$$\vec{E}_{x'y'} = \begin{bmatrix} E_M/\sqrt{2} \cos(\Omega t') \\ E_M/\sqrt{2} \cos(\Omega t') \end{bmatrix}, \quad (4)$$

where Ω is the pulsation of the light and t' the time. If a bias U is applied to the crystal the field of the light at the exit of the EOM transforms into

$$\vec{E}_{x'y'} = \begin{bmatrix} E_M/\sqrt{2} \cos(\Omega t') \\ E_M/\sqrt{2} \cos(\Omega t' + \psi) \end{bmatrix}, \quad (5)$$

an expression that can be re written in the XY axes after some easy calculation

$$\vec{E}_{xy} = \begin{bmatrix} E_M \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\Omega t' + \frac{\psi}{2}\right) \\ E_M \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \cos\left(\Omega t' + \frac{\psi}{2}\right) \end{bmatrix}. \quad (6)$$

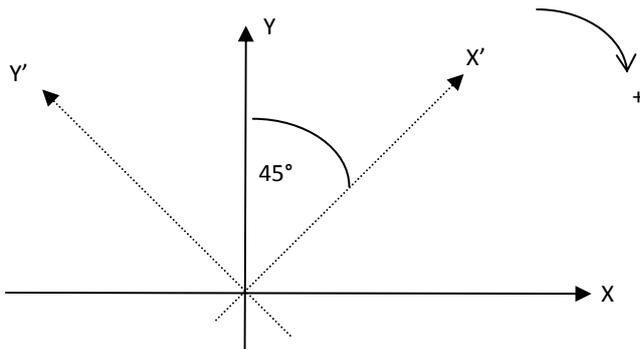


Figure 1. The different axes to be considered in the system.

Practically, the EOM and EOM driver are tuned with the following procedure. A polarizer is set at the output of the EOM, letting go through it only vertically polarized light, and the voltage of the EOM driver is fixed at a very low value U_{\min} that we shall take to be equal to zero in the following. The EOM is adjusted, tilted etc.. so that the amplitude of the light after the polarizer is minimum, indicating that the light exiting the EOM is horizontally polarized. Then, the polarizer is rotated 90° , in a way such that only the horizontally polarized light can go through it and the voltage of the EOM driver is increased up to U_{\max} for which the amplitude of the light going through the system EOM+polarizer is minimum again. This means that the light at the output of the EOM is vertically polarized. If we come back to the expression of the light electric field, see equation (6), it means that for $U = U_{\min} = 0$ then $\psi = \pi$ and for $U = U_{\max}$ $\psi = 0$, and we can deduce an expression of ψ versus U

$$\psi = \pi \frac{U_{\max} - U}{U_{\max}}. \quad (7)$$

The EOM driver is connected to a function generator and the final expression of U applied to the crystal is

$$U = U_{\max}/2 + V_0 + V \sin(\omega t) \quad , \quad (8)$$

the $U_{\max}/2$ being fixed by the user on the EOM driver and the $V_0 + V\sin(\omega t)$ being added by the function generator after amplification. An expression of ψ is therefore

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \pi \frac{V_0 + V \sin(\omega t)}{U_{\max}} \quad (9)$$

If we assume that the polarizer is vertically positioned, letting out only the vertical component of the light electric field, we can calculate the intensity I of the light reaching the sample writing

$$E_y = \Re e(\bar{E}_y) = \Re e\left\{ \frac{E_M}{2} \exp(j\Omega t) [1 + \exp(j\psi)] \right\} \quad (10)$$

The intensity will be $I = \frac{1}{2} \bar{E}_y E_y^*$ and we end with

$$I = \frac{E_M^2}{4} [1 + \cos(\psi)] = \frac{E_M^2}{4} \left[1 + \sin\left(\pi \frac{V_0 + V \sin(\omega t)}{U_{\max}} \right) \right] \quad (11)$$

Equation (11) describes the different possibilities of flux ‘shaping’ by means of the EOM+polarizer system. The DC flux entering the system can be attenuated, modulated or chopped. This is illustrated in figure 2. Taking $E_M = \sqrt{2}$ and assuming that U_{\max} is reached for 2.6 V, the choice of couples of (V_0, V) , applied to the EOM driver, as (1.1 V, 0 V), (0.9 V, 0.12 V), (0 V, 1.3 V) gives an output flux either continuous but attenuated (diamonds), modulated (squares) or chopped (circles), respectively.

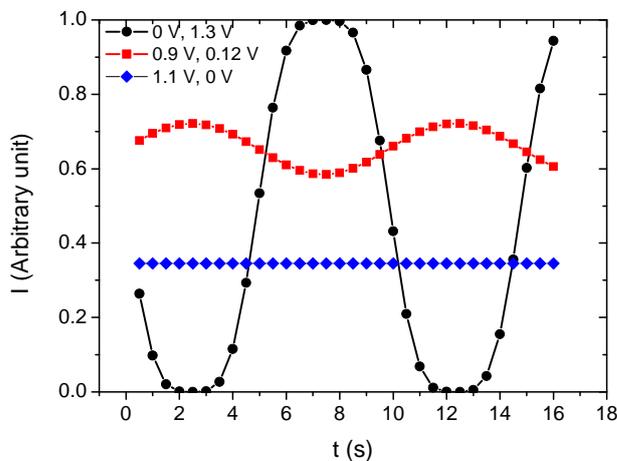


Figure 2. Intensity as function of time at the output of a system EOM+polarizer for different voltages applied to the EOM driver.

This means that the system EOM+polarizer can be used to tailor the flux impinging the sample either continuous for SSPC, modulated for MPC or chopped for SSPG, with the possibility in these two last cases to adjust the angular frequency ω of the flux variations. It can be noted that the same tailoring is possible if the polarizer is rotated 90° to let the horizontally polarized light to go through it. This just adds a phase shift of 180° to the curves displayed in figure 2 without modifying the amplitudes.

3.2 The experimental bench

Figure 3 shows a schema of the whole bench. The light source is a HeNe laser ($\lambda = 633$ nm) and the beam at its exit goes through two polarizers. The second one fixes the polarization of the light perpendicular to the plane of the figure and the global intensity of the light can be adjusted by rotating the first one. The beam is subsequently split into two equivalent beams. One, the probe beam, is attenuated and goes through the EOM+polarizer system and a second one, the main beam, is reflected toward a mobile mirror. The SSPG technique has been automated by means of a mobile mirror reflecting the main beam onto a series of nine return mirrors. Changing the choice of the return mirror changes the angle in between the two beams and therefore the grating period as depicted in the figure.

By means of the nine mirrors the grating period can be varied between 1 μm and 24 μm . For more details on this automated SSPG system see [11]. For the other experiments, SSPC and MPC, the mobile mirror is set in front of the first return mirror and a filter wheel can be rotated so as to select the illumination impinging on the sample. The two beams can be used, either at full or attenuated flux, or only one of the two beams, or even none of them (dark position) by rotating the filter wheel fitted with different neutral density filters to the suitable configuration. All the movements of the mobile mirror, rotating polarizer, and filter wheel, are computer controlled and the different configurations for SSPC, SSPG and MPC can be set one after the other automatically. The sample is fitted onto the cold finger of a cryostat, one electrode connected to a voltage source and the other one to a computer controlled switch to record the signal either on an electrometer (SSPC) or on a lock-in amplifier (SSPG, MPC). All these experiments can be thus performed at different temperatures under different conditions of flux keeping the sample in the cryostat at the same position which ensures the same state of the film for all the experiments performed one after the other.

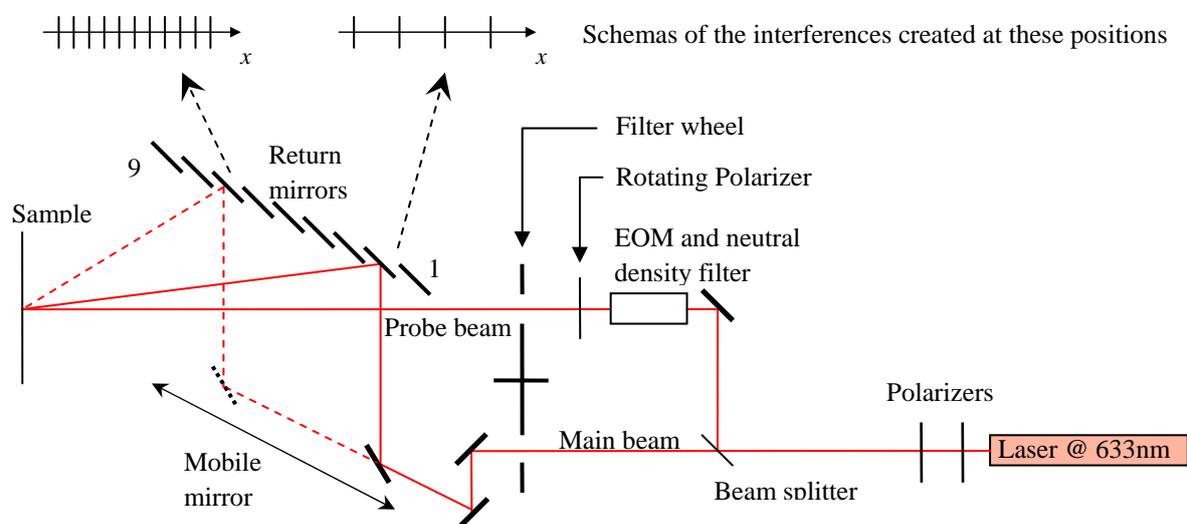


Figure 3. Schema of the experimental bench, using the EOM+polarizer system, with which SSPC, SSPG and MPC experiments can be achieved. The sample is set in a cryostat not shown here.

4. Experimental results

4.1 Hydrogenated amorphous silicon

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) was widely studied to improve its transport properties before being incorporated into solar devices and all the experiments quoted above have been applied to this material. It is not the purpose of this paper to make a review of the a-Si:H studies and some theoretical developments and basic properties of a-Si:H thin films can be found in [12 -16]. We shall briefly recall orders of magnitude of the main transport parameters found for 'standard' a-Si:H. This material, though intrinsic, is slightly n-type with an activation energy in the range of 0.6-0.8 eV. The extended states electron mobility has values in the range of $10\text{-}40\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14, 15]. The mobility-lifetime product for electrons and holes at room temperature are usually in the ranges of $5\times 10^8\text{-}5\times 10^6\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, and $1\times 10^9\text{-}1\times 10^8\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, respectively, both depending on the flux and on the quality of the films [8, 12]. The capture coefficient of the conduction band tail states is of the order of $10^8\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ leading to an attempt to escape frequency of the order of $5\times 10^{11}\text{ s}^{-1}$ [14, 16].

A 0.5 μm thick a-Si:H film was deposited onto a glass substrate by radio-frequency (13.56 MHz) powered plasma enhanced chemical vapour deposition with a power of 30 W, the silane being diluted in hydrogen (10%, 90%) at a total pressure of 2 Torr and a temperature of 190 $^\circ\text{C}$. Two silver paste ohmic electrodes 1 mm apart were set on top of it. The dark conductivity and SSPC were measured each 10 K in the range 120-440 K with two different fluxes (2×10^{15} and $6\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). The SSPG was measured each 20 K in the same range of temperature with a flux of $6\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, the maximum

flux at our disposal. The MPC spectra were recorded each 20 K in the range 110-400 K. For this last experiment the DC and AC fluxes were 8×10^{14} and 2×10^{14} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectively, and the frequencies were in the range 12 Hz-27 kHz.

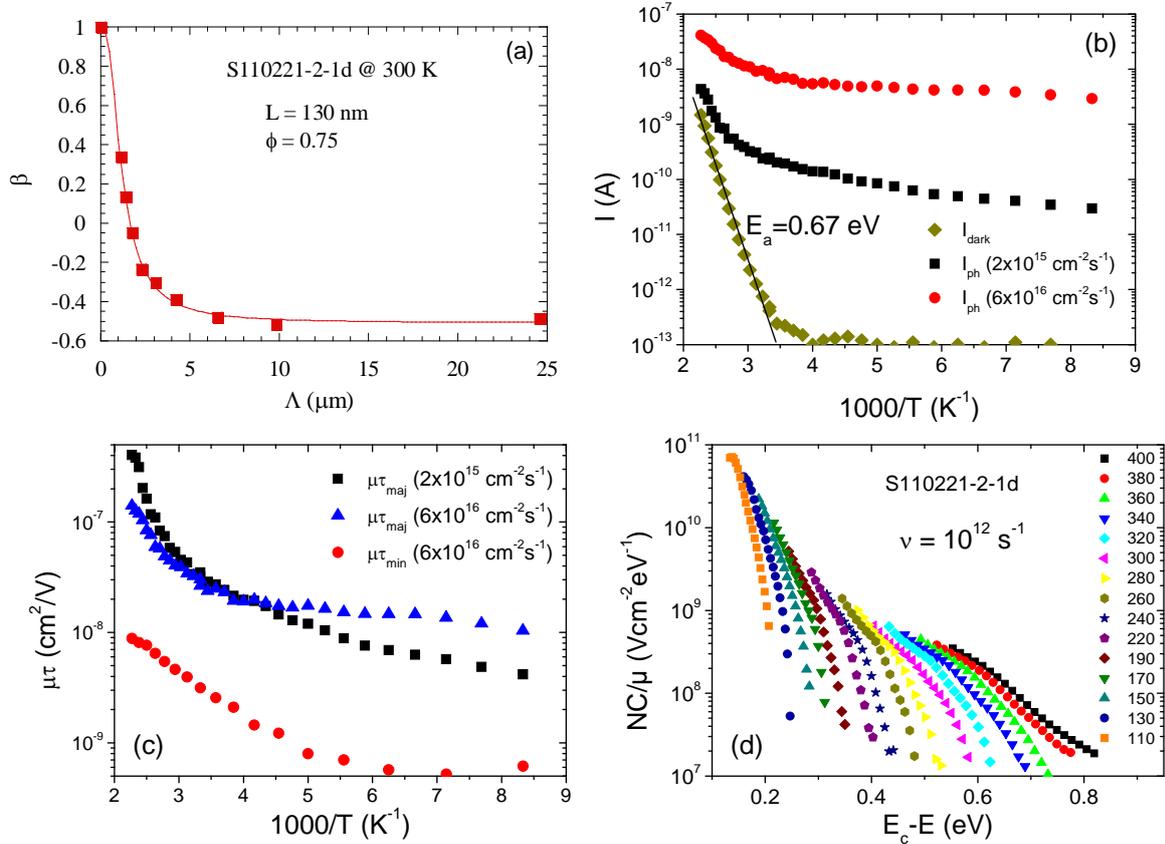


Figure 4. Results obtained on an a-Si:H thin film. (a) SSPG $\beta(\Lambda)$ curve obtained at 300 K, (b) Arrhenius plots of the dark and photo currents measured with two fluxes shown in the figure, (c) Arrhenius plots of the mobility lifetime products of the minority ($\mu\tau_{\text{min}}$) and majority carriers ($\mu\tau_{\text{maj}}$) for different fluxes, (d) MPC-DOS spectroscopy; the attempt-to-escape frequency was chosen equal to 10^{12} s^{-1} to fix the energy scale and the measurement temperatures are displayed in the figure.

We present in figure 4 several results obtained with the automated experiment described above. Figure 4a shows a curve $\beta(\Lambda)$ obtained by SSPG performed at 300 K. The diffusion length we deduce from the fitting of the $\beta(\Lambda)$ curve is of the order of 130 nm, a typical value for a-Si:H. Figure 4b displays an Arrhenius plot of the variations of the dark current (diamonds) and of two photocurrents measured respectively with fluxes of 2×10^{15} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (squares) and 6×10^{16} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (circles). The activation energy, $E_a = 0.67$ eV, deduced from the measurements in the dark, is again typical of a-Si:H. The saturation of the dark current at 10^{-13} A at low temperatures is due to the limitation of the sensitivity of the electrometer. From the SSPG and SSPC measurements we deduce the evolution with temperature of the mobility-lifetime product of the majority carriers, in this case the electrons ($\mu\tau_{\text{maj}}$), and of the minority carriers, here the holes ($\mu\tau_{\text{min}}$). Indeed, the ambipolar $\mu\tau$ deduced from SSPG is much smaller than that of the electrons and can be attributed without ambiguity to the minority carriers. The results are displayed in figure 4c. The saturation of the $\mu\tau_{\text{min}}$ values observed at low temperatures is probably due to the limitation of the experiment when dealing with very low L , i. e. lower than 50 nm [11]. Finally, in figure 4d we present the density of states (DOS) above the Fermi level deduced from MPC measurements. One can observe a ‘classical’ DOS made of a conduction band tail and deep states. Each spectrum displayed by a symbol was recorded at a given temperature and each symbol in a spectrum corresponds to a given frequency. The envelope of all the spectra describes the DOS. It must be recalled that the value of NC/μ is known from all the experimental

quantities appearing on the right hand side of equation (2). To fix the energy scale the value of the attempt-to-escape frequency was chosen equal to $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ according to previous results [14, 16]. This value is that of the conduction band tail states and is probably different for the deep states. It is also for this value that the different band tail MPC spectra obtained at different temperatures present the best match one with the other. This property can be used to estimate the attempt-to-escape frequency for materials less studied than a-Si:H and for which ν is unknown.

4.2 Organic polymers

During the last decade bulk hetero-junction (BHJ) polymers have received a considerable attention and conversion efficiencies of solar cells larger than 12 % have been reached. In addition, the stability of the cells has been largely improved [17]. However, only few experiments dedicated to the study of transport parameters have been applied to these materials. The transport properties have been mainly studied with time-of-flight experiments and models of density of states have been proposed to explain the peculiar behavior of the drift mobility with the applied field [18, 19]. More recently photoconductivity experiments have been applied to BHJ thin films by R. A. Street *et al.* [20, 21] from the results of which a model of DOS has been derived. In addition, these authors have shown that the carrier transport could occur following a multiple trapping process as in disordered inorganic materials (e.g. a-Si:H). Therefore, the global picture describing transport processes in organic semiconductors seems very similar to that describing transport in disordered inorganic films, and, since the techniques described in this communication were successfully applied to a-Si:H, we have also tried to apply them to P3HT:PCBM thin films [22]. We are aware that the carrier generation is different (excitons instead of band to band) but in both cases electrons are generated in one material and in one band (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) and holes in another material and another band (Highest Occupied Molecular Orbital) as in inorganic semiconductors (conduction and valence band respectively). In addition, the notion of majority and minority carrier may be slightly different in organic semiconductors than the one currently used in inorganic ones, especially the doped ones. However, as in intrinsic inorganic semiconductors (e.g. a-Si:H), a type of carrier may dominate the current because these carriers are more numerous and/or more mobile. By extension we shall still use the terms 'majority' and 'minority' carriers in the following.

The films were prepared from a mixture of powders of P3HT and PCBM in a ratio of 1:1 in weight. This mixture was dissolved in dichlorobenzene and spin-coated onto a glass substrate at a speed of 500 or 700 rpm to give a thickness of the order of 200 nm. After annealing at a temperature of 75 °C during 30 min the samples were fitted with two parallel aluminium electrodes, 0.5 mm apart, that revealed to be ohmic up to 30 V applied. All the experiments have been performed with 20 V applied. The samples were kept under vacuum (10^{-5} Torr) before and during measurements to avoid any contamination.

The measurements were performed in the range 120 K-380 K each 10 K for the SSPC technique under the same fluxes as for a-Si:H. For the SSPG and the MPC techniques, data were recorded only each 20 K. The SSPG technique was achieved with a flux of $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The MPC technique was achieved with a DC flux of $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and an AC flux four times lower. The frequencies of the modulation were varied in the range 12 Hz-8 kHz.

Among all the films tested, one, prepared at 500 rpm, exhibited very promising transport properties with a large diffusion length. The results of the different experiments are exemplified in figure 5. Figure 5a displays the variation of β vs A obtained at 280 K with the SSPG experiment. The symbols are the data points and the line is the fit to the data using equation (1). The agreement between both is excellent and we found $L = 160 \text{ nm}$. In figure 5b we present the Arrhenius plots of the dark current and of two photocurrents measured with two different fluxes. From the variations of the dark current we deduced an activation energy of 0.26 eV, though it is still questionable whether this value reflects the Fermi level position in BHJ materials or not, since the mobility could be slightly activated [18].

Figure 5c displays the Arrhenius plot of the mobility-lifetime products of the minority ($\mu \tau_{\text{min}}$) and majority carriers ($\mu \tau_{\text{maj}}$) for different fluxes. It can be seen that the $\mu \tau$ deduced from the ambipolar diffusion length are much smaller than the $\mu \tau_{\text{maj}}$. This is why we have assumed that these $\mu \tau$ were

those of the minority carriers. The reader may note also the limited range of temperature in which we have deduced $\mu\tau_{\min}$ values. Though the SSPG measurements were performed on a large range of temperature, an analysis of the data by a method proposed by Balberg *et al.* has shown that the SSPG measurements below 220 K were not reliable [23]. The variations of $\mu\tau_{\min}$ seem to be activated but this behavior could be a consequence of the limited range of temperature of this data. An activation could have been found also for $\mu\tau_{\text{maj}}$ if the temperature range had been limited to 160-260 K. More work is needed to understand these behaviours.

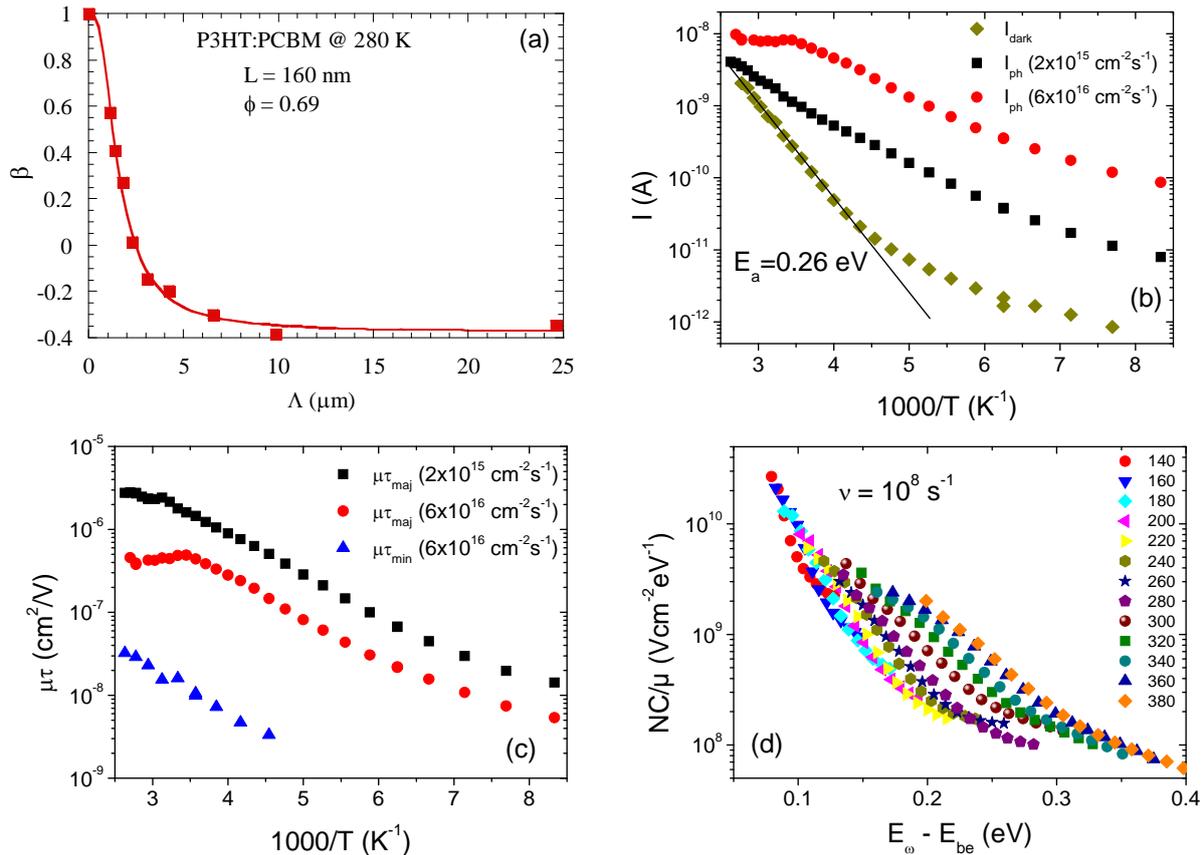


Figure 5. Results obtained on a P3HT:PCBM thin film. (a) SSPG $\beta(L)$ curve obtained at 280 K, (b) Arrhenius plots of the dark and photo currents measured with two fluxes shown in the figure, (c) Arrhenius plots of the mobility lifetime products of the minority ($\mu\tau_{\min}$) and majority carriers ($\mu\tau_{\text{maj}}$) for different fluxes, (d) MPC-DOS spectroscopy; the attempt-to-escape frequency was chosen equal to 10^8 s^{-1} to fix the energy scale and the measurement temperatures are displayed in the figure.

Figure 5d shows the MPC-DOS spectroscopy performed on this sample. Each set of symbols corresponds to a temperature at which the frequency of the modulation was varied and each point in a set corresponds to a frequency. The energy scale was fixed from equation (3) choosing an attempt-to-escape frequency of $\nu = 10^8 \text{ s}^{-1}$. This value is rather low but it is an estimate for which the MPC spectra gather at low temperature to describe a band tail and they also gather at high temperature to describe a distribution of deep states. This DOS is in fair agreement with the one proposed by Street *et al.* [20, 21]. This low value of ν would increase if we took the variations of the ‘gap’ of the film into account as it was the case for some other materials [24]. However, we do not know if and how the ‘gap’ of BHJ films varies with temperature so we have assumed a constant value for it. Besides, even if we could apply some correction to the energy scaling, the ν value would remain rather small. It may explain the rather long time of stabilization of the photocurrent or the return to dark equilibrium condition that we have observed with this sample. Indeed, a low ν value implies a rather long traffic of

trapping and emission of carriers, especially emission, for the film to go from one state of equilibrium to the other, a property that was already observed for P3HT [25].

5. Conclusion

We have built a bench that allows the performing of several characterization experiments of thin photoconductive films dedicated to the solar industry. With this set up one can estimate the film transport parameters under steady or modulated illumination as well as with interferences shone onto it, all these experiments being performed with the sample in the same state (same temperature, same vacuum,..). The accuracy of these measurements was validated by experiments performed on a well known material, a-Si:H, and all the usual values of the transport parameters as well as the DOS distribution were found again. Then, we have investigated the transport properties of a blend of P3HT and PCBM. One of the advantages of this all-in-one system is that the film is never put back in the air between two subsequent experiments preventing it from any contamination. Though the transport in this organic material may be different of that in inorganic disordered semiconductors, recent publications suggest that the global picture is very similar in both films, and indeed, the results obtained on P3HT:PCBM are very close to those obtained on a-Si:H. It is clear that more investigations are still needed to fully understand all the processes implicit to the transport in organic thin film. Nevertheless, the present characterizations could be an asset in optimizing organic thin films transport properties before their incorporation in a solar device.

Acknowledgements

Many thanks to D. Tondelier and B. Geffroy from the LPICM (Palaiseau, France) for providing the P3HT:PCBM thin films. This work has been partly supported by the French National Environment and Energy Agency (ADEME) through the "Polysil" project.

References

- [1] Main C 2002 *J. of Non-Cryst. Solids* **299-302**, 525
- [2] Antoniadis H and Schiff E A 1991 *J. Non-Cryst.Solids* **137&138**, 435
- [3] Oheda H 1981 *J. Appl. Phys.* **52**, 6693
- [4] Ritter D, Zeldov E and Weiser K 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49**, 791
- [5] Haken U, Hundhausen M and Ley L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3063
- [6] Hattori K, Koji Y, Fukuda S, Ma W, Okamoto H and Hamakawa Y 1993 *J. Appl. Phys.* **73**, 3846
- [7] Longeaud C, Ventosinos F and Schmidt J A 2012 *J. Appl. Phys.* **112**, 023709.
- [8] Brüggemann R 2011 in "Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells", ed Abou-Ras D, Kirchartz T and Rau U, (Weinheim: Wiley)
- [9] Brüggemann R, Main C, Berkin C and Reynolds J 1990 *Philos. Mag. B* **62**, 29
- [10] Longeaud C and Kleider J P 1992 *Phys. Rev. B* **45**, 11672
- [11] Longeaud C 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 055101
- [12] Schmidt J A and Longeaud C 2005 *Phys. Rev. B* **71**, 125208
- [13] Longeaud C, Schmidt J A and Kleider J P 2006 *Phys. Rev. B* **73**, 235316
- [14] Longeaud C, Schmidt J A and Koropecki R R 2006 *Phys. Rev. B* **73**, 235317
- [15] Tiedje T 1984 in "Semiconductors and Semimetals" (21C), ed Pankove J (New-York: Academic Press) 207.
- [16] Vanderhaghen R 1988 *Phys. Rev. B* **38**, 10755
- [17] Scharber M C and Sariciftci N S 2013 *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1929
- [18] Bäessler H 1993 *Phys. Stat. Sol. (b)* **175**, 15
- [19] Novikov S V 2003 *J. Polymer Sci. B* **41**, 2584
- [20] Street R A, Song K W, Northrup J E and Cowan S 2011 *Phys. Rev. B* **83**, 165207
- [21] Street R A 2011 *Phys Rev. B* **84**, 075208
- [22] P3HT is poly[3-hexylthiophene] and PCBM is [6,6]-phenyl C60 butyric acid methyl ester
- [23] Balberg I, Delahoy A E and Weakliem H A 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53**, 992.
- [24] Luckas J, Kremers S, Krebs D, Salanga M, Wuttig M and Longeaud C 2011 *J. Appl. Phys.* **110**, 013719.
- [25] Kim C H, Kisiel K, Jung J, Ulanski J, Tondelier D, Geffroy B, Bonnassieux Y and Horowitz G 2012 *Synthetic Metals* **162**, 460.

Table des figures

1.1	Évolution de la consommation mondiale en énergie primaire entre 1988 et 2013. [1]	18
1.2	L'irradiation reçue à la surface du globe et les installations PV régionales par habitant dans le monde. [2]	19
1.3	Évolution de la capacité PV : (a) installée par an (b) globale cumulée dans le monde entre 2000 et 2014. [4]	21
1.4	Les 10 pays en tête dans le secteur du PV (a) en capacité installée en 2014 (b) en capacité cumulée jusqu'en 2014. [4]	22
1.5	Évolution de la capacité PV : (a) installée par an (b) globale cumulée en Europe entre 2000 et 2013. [4]	23
1.6	Évolution de la capacité PV : raccordée par an (en jaune) et globale cumulée (en orange) en France entre 2006 et 2014. [5]	24
1.7	Schéma représentatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. [6]	25
1.8	Rendements records de cellules photovoltaïques de laboratoires, pour toutes les filières, mis à jour régulièrement par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). [7]	26
2.1	Présentation schématique d'un diagramme de bande pour (a) métal, (b) semi-conducteur et (c) isolant	31
2.2	Gap d'énergie direct et indirect	32
2.3	La fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_n(E)$	35
2.4	Diagramme de la densité effective d'états, de la fonction de distribution de Fermi-Dirac et de la concentration des porteurs	39
2.5	Comparaison entre le silicium cristallin et le silicium amorphe hydrogéné.	44
3.1	Schéma représentatif d'un échantillon à géométrie coplanaire.	48
3.2	Calcul de E_a à partir du tracé d'Arrhenius de la conductivité à l'obscurité pour un échantillon de silicium amorphe hydrogéné.	50
3.3	Schéma du système de base de mesure de SSPC (Connexion à l'électromètre) et de mesure de MPC (Connexion à la détection synchrone).	51
3.4	Schéma de l'expérience de SSPG.	60
3.5	Détermination de L_d par mesure SSPG	61
4.1	Les technique MPC et SSPG avant le projet.	68

4.2	Photo du cryostat.	70
4.3	Photo de la pompe secondaire ainsi que son pilote et le vacuomètre indiquant une pression de 10^{-6} mbar.	70
4.4	Photo du régulateur de température.	71
4.5	Entrée de la circulation d'azote liquide dans le cryostat.	71
4.6	Pièces conçues pour le système de régulation de température.	72
4.7	Photo d'un échantillon en place (a) sans écran et (b) avec l'écran thermique.	73
4.8	Face avant du programme de contrôle de température.	74
4.9	Schéma représentatif d'une cellule de Pockels.	75
4.10	Les différents axes du système.	76
4.11	Photo du pilote de l'EOM.	77
4.12	Photo du système EOM + polariseur.	78
4.13	Intensité en fonction du temps à la sortie d'un système EOM + polariseur pour différentes tensions appliquées au cristal de l'EOM.	79
4.14	Schéma simple des faisceaux interférents. L'axe Y est perpendiculaire à la figure sortant de celle-ci.	80
4.15	Photo de la roue à filtres.	81
4.16	Photo du système EOM + polariseur + roue à filtres en position obscurité.	81
4.17	Face avant du programme de contrôle de la roue à filtres.	82
4.18	Photo de la détection-synchrone "Lock-in".	83
4.19	Les programmes de contrôle de la détection-synchrone	83
4.20	Schéma représentatif de l'expérience à l'état actuel.	84
4.21	Schéma représentatif de l'expérience lors de la mesure à l'obscurité.	84
4.22	Photo du picoampèremètre Keithley 6485.	85
4.23	Schéma représentatif de l'expérience lors de la mesure par les techniques SSPC, MPC et le calcul de γ en utilisant la superposition des deux faisceaux.	85
4.24	Les deux programmes utilisés pour le calcul de γ	86
4.25	Schéma représentatif de l'expérience lors de la mesure par les techniques SSPC, MPC et le calcul de γ en utilisant le faisceau I_2 seulement.	86
4.26	Face avant du programme de contrôle de la technique MPC.	87
4.27	L'automatisation de la technique SSPG.	88
4.28	Schéma représentatif de la configuration utilisée pour la technique.	89
4.29	Programme SSPG : Onglet calcul L_d	90
4.30	All in one : Onglet choix des techniques.	91
4.31	All in one : Onglet paramètres.	92
4.32	All in one : Onglet résultats.	93
4.33	All in one : Onglet résultats SSPG.	94
5.1	Tracé de $\beta(\lambda)$ réalisée en utilisant un laser violet (3.06 eV).	97

5.2	$(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$).	98
5.3	$\mu\tau_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser rouge 633 nm	99
5.4	$(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec deux lasers : un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$) et un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$).	100
5.5	Tracés de $\beta(\Lambda)$ en utilisant deux lasers différents : Bleu (2.64 eV) et Rouge (1.96 eV), Les courbes en trait plein représentent les fits des données expérimentales (symboles) desquels on déduit L_d et ϕ	101
5.6	L_d en fonction de la température.	102
5.7	All in one : Résultats regroupés.	103
5.8	L'évolution des produits $(\mu\tau)_{maj}$ obtenue par des mesures SSPC (carrés noirs) et $(\mu\tau)_{min}$ obtenue par des mesures SSPG (ronds rouges) avec la température.	104
5.9	Spectroscopie de la quantité NC/μ obtenue à partir des mesures : (a) du coefficient γ à deux flux différents, et (b) de la technique MPC et du γ . Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.	105
5.10	Comparaison des résultats MPC obtenus en utilisant le nouveau banc de mesure (symboles) avec d'anciens résultats obtenus avec l'ancien banc de mesure (lignes). Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.	106
5.11	Comparaison entre des valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour le même échantillon (a) avec un ancien banc (b) avec le nouveau.	106
5.12	Exemple d'un test de la reproductibilité des mesures.	107
5.13	Spectroscopie de la quantité NC/μ obtenue à partir des mesures MPC : (a) avec le laser rouge $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$, (b) avec le laser bleu $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$. Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.	108
5.14	L'évolution des produits $(\mu\tau)_{maj}$ (carrés noirs) et $(\mu\tau)_{min}$ (ronds rouges) obtenus des mesures réalisées avec : (a) laser rouge, (b) laser bleu.	109
5.15	Tracés de $\beta(\Lambda)$ en utilisant les deux lasers au flux maximum : (a) rouge $E_{ph} = 1.96 \text{ eV}$, (b) bleu $E_{ph} = 2.64 \text{ eV}$. Les courbes en trait plein représentent les fits des données expérimentales (losanges pleins) desquels on déduit L_d et ϕ	109
5.16	Tracé de $\beta(\Lambda)$ réalisée en utilisant le laser bleu avec un flux $FF/2.6$ comparable à celui du laser rouge.	110
5.17	Tracés d'Arrhénius des variations de $(\mu\tau)_{maj}$ (carrés noirs) et de $(\mu\tau)_{min}$	112
5.18	Tracés d'Arrhénius des conductivités d'obscurité mesurées pour le même échantillon sur deux bancs différents. Les énergies d'activation que l'on peut en déduire sont indiquées sur les figures. Les conductivités sous éclairnement (losanges) pour des flux de $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (ancien banc) ou de $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (nouveau banc) sont aussi tracées sur la figure.	113
5.19	Tracé d'Arrhénius des variations des coefficients γ mesurés en (dc) (carrés noirs) et en (ac) (ronds rouges).	113
5.20	Spectroscopie de NC/μ réalisées avec le nouveau banc (lignes continues) comparée avec la spectroscopie faites avec un des anciens bancs de mesure (symboles).	114
5.21	Représentation (très imagée) d'une couche d'un mélange $P3HT:PCBM$	117

5.22	Résultats obtenus avec le nouveau banc de mesure sur un film de <i>P3HT</i> : <i>PCBM</i> ; (a) Variations de $\beta(\lambda)$ obtenues par SSPG à 280 K, (b) Tracés d'Arrhénius du courant d'obscurité et de photo-courants mesurés avec deux flux différents, (c) Tracés d'Arrhénius des produits mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires $(\mu\tau)_{min}$ et majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$ pour deux flux différents, (c) Spectroscopie de la quantité NC/μ par la technique MPC. Les températures de mesure sont indiquées sur la figure.	119
5.23	Cellule unitaire d'un cristal de pérovskite.	121
5.24	Tracé d'Arrhenius des variations du courant d'obscurité pour un film de pérovskite. La ligne continue est un guide pour les yeux montrant l'excellente linéarité dans une certaine plage de température de la courbe tracée en échelles semi-logarithmiques.	123
5.25	Tracés d'Arrhénius des variations des produits mobilité-durée de vie des porteurs majoritaires $(\mu\tau)_{maj}$ et des porteurs minoritaires $(\mu\tau)_{min}$	123
5.26	Tracés de $\beta(\lambda)$ pour deux températures de mesure : (a) 280 K, (b) 180 K. Les courbes en trait plein représentent les fits des données expérimentales (carrés pleins) desquels on déduit L_d et ϕ	124
5.27	Courbes de transmission mesurées avec un spectromètre UV-Visible sur des échantillons de pérovskite.	125
6.1	Un nouveau schéma de montage pour les techniques SSPC, MPC, SSPG. Pour des raisons de clarté de figure les deux faisceaux sortant du deuxième séparateur de faisceau ont été écartés. Dans la pratique ils peuvent se réunir en un seul et même faisceau.	129

Liste des tableaux

2.1	N_c et N_v pour quelques semi-conducteurs à la température ambiante	38
2.2	n_i la densité intrinsèque des porteurs pour quelques semi-conducteurs à la température ambiante	40
3.1	Les techniques concernées par le projet, leurs conditions de mesures et les informations obtenues.	63
5.1	L_d et $(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$).	98
5.2	L_d et $(\mu\tau)_{min}$ en fonction du flux pour deux échantillons différents avec un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$).	99

