

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>2</b>
<b>Table des figures</b>	<b>6</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>8</b>
<b>Abréviations</b>	<b>9</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>10</b>
<b>1 Introduction et contexte</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction . . . . .	11
1.2 Histoire du photovoltaïque . . . . .	12
1.3 Contexte institutionnel . . . . .	13
1.3.1 La recherche . . . . .	14
1.3.2 La compétitivité . . . . .	16
1.3.3 Projections . . . . .	17
1.4 Contexte technico-économique . . . . .	18
1.4.1 L'économie du photovoltaïque . . . . .	18
1.4.2 Photovoltaïque et écologie . . . . .	18
1.4.3 Photovoltaïque et réseau électrique . . . . .	20
1.4.4 Les technologies du photovoltaïque . . . . .	21
1.4.5 Du matériau au panneau . . . . .	22
1.5 Notions essentielles de physique des semi-conducteurs . . . . .	22
1.5.1 Paramètres électriques de haut niveau . . . . .	22
1.5.2 La conversion photovoltaïque . . . . .	23
1.6 Conclusion . . . . .	28
<b>2 Méthodes de caractérisation par photoluminescence</b>	<b>29</b>
2.1 La photoluminescence spectrale . . . . .	30
2.1.1 Modèle théorique . . . . .	31
2.1.2 Impact de la réabsorption . . . . .	32
2.1.3 Impact du dopage . . . . .	32
2.1.4 Étude en température . . . . .	33
2.2 La photoluminescence à deux photons . . . . .	33
2.2.1 Modélisation . . . . .	33
2.2.2 Limites . . . . .	34
2.3 La photoluminescence résolue en temps (TRPL) . . . . .	35
2.3.1 Analyse théorique . . . . .	36

2.3.2	TRPL en forte injection . . . . .	37
2.3.3	Présence d'un piège à porteurs minoritaires . . . . .	38
2.3.4	Impact des inhomogénéités spatiales . . . . .	39
2.3.5	Impact des recombinaisons surfaciques . . . . .	40
2.3.6	Impact d'une jonction PN . . . . .	41
2.3.7	Lien avec d'autres techniques . . . . .	42
2.4	La photoluminescence modulée (MPL) . . . . .	43
2.4.1	Montage expérimental . . . . .	45
2.4.2	Applications . . . . .	45
2.4.3	Étude en température . . . . .	46
2.4.4	Étude en fonction du niveau d'injection . . . . .	46
2.4.5	Modélisation . . . . .	47
2.4.6	Détection hétérodyne . . . . .	49
2.4.7	Lien avec la TRPL . . . . .	49
2.5	Conclusion . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Modélisation</b>	<b>51</b>
3.1	Introduction . . . . .	51
3.2	Développement d'un modèle analytique . . . . .	52
3.2.1	Introduction . . . . .	52
3.2.2	Déphasage de la photoluminescence . . . . .	52
3.2.3	Approximation dans le régime de faible injection . . . . .	58
3.2.4	Prise en compte des recombinaisons surfaciques . . . . .	66
3.2.5	Étude du modèle en dehors du régime de faible injection . . . . .	68
3.2.6	Étude de la première harmonique . . . . .	70
3.2.7	Étude de la présence simultanée de plusieurs défauts . . . . .	72
3.2.8	Prise en compte des recombinaisons Auger . . . . .	74
3.2.9	Limites du modèle . . . . .	75
3.3	Modélisation par éléments finis . . . . .	76
3.3.1	Modélisation de l'échantillon . . . . .	77
3.3.2	Modélisation du matériau . . . . .	77
3.3.3	Modélisation des défauts volumiques . . . . .	79
3.3.4	Modélisation des défauts de surface . . . . .	79
3.3.5	Modélisation de l'expérience . . . . .	80
3.4	Conclusion . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Résultats</b>	<b>83</b>
4.1	Validation du modèle analytique à faible injection . . . . .	84
4.2	Simulations avec un taux de photogénération non uniforme . . . . .	88
4.3	Prise en compte des recombinaisons surfaciques . . . . .	90
4.3.1	En considérant une vitesse surfacique de recombinaison . . . . .	90
4.3.2	Avec un modèle plus précis de recombinaisons surfaciques . . . . .	94
4.3.3	Impact de la valeur du coefficient d'absorption . . . . .	95
4.4	Étude à plus forte injection . . . . .	96
4.4.1	Cas d'un piège à porteurs minoritaires . . . . .	96
4.4.2	Cas d'un centre recombinant . . . . .	98
4.4.3	Cas d'un piège à porteurs majoritaires . . . . .	101
4.4.4	Prise en compte des recombinaisons Auger . . . . .	101
4.5	Étude de la première harmonique . . . . .	103

4.6	Étude en température . . . . .	104
4.7	Étude de l'impact du phénomène de réabsorption . . . . .	107
4.8	Simulations avec deux défauts . . . . .	110
4.8.1	Cas d'un piège et d'un centre recombinant . . . . .	110
4.8.2	Cas de deux pièges à porteurs minoritaires . . . . .	111
4.8.3	Comparaison avec le cas d'un échantillon non homogène . . . . .	112
4.9	Analyse de résultats expérimentaux . . . . .	112
4.10	Conclusion . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>116</b>
<b>Annexes</b>		<b>118</b>
<b>A</b>	<b>Démonstration des simplifications effectuées dans le modèle analytique pour le régime de faible injection</b>	<b>118</b>
<b>B</b>	<b>Récapitatif des simulations effectuées avec Silvaco Atlas</b>	<b>121</b>
<b>C</b>	<b>Code Silvaco Atlas</b>	<b>124</b>
<b>D</b>	<b>Code Matlab</b>	<b>128</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>131</b>
<b>Liste des publications</b>		<b>137</b>
<b>Résumé</b>		<b>139</b>

# Table des figures

1.1	Évolution du nombre de publications scientifiques sur le photovoltaïque recensées sur le Web Of Science . . . . .	13
1.2	Exemples de diagrammes d'EQE . . . . .	25
1.3	Pertes par transparence et thermalisation sur le spectre solaire . . . . .	25
1.4	Représentation graphique des mécanismes de recombinaison dans les semi-conducteurs . . . . .	27
2.1	Allure d'un spectre de luminescence . . . . .	31
2.2	Profils de photogénération obtenus par absorption à un et à deux photons .	34
2.3	Illustration du principe de la TRPL, avec une décroissance exponentielle (cas 1) et une décroissance bi-exponentielle (cas 2) . . . . .	36
2.4	Illustration du principe de la MPL en régime permanent . . . . .	44
2.5	Illustrations de diagramme de phase sans (cas 1) et avec (cas 2) V-shape .	44
3.1	Représentation graphique du modèle sous forme de schéma-bloc . . . . .	52
3.2	Les trois zones de position en énergie . . . . .	62
3.3	Valeurs analytiques des fréquences caractéristiques d'un défaut pour différentes valeurs de $E_t$ lorsque $\sigma_n \gg \sigma_p$ . . . . .	64
3.4	Valeurs analytiques des fréquences caractéristiques d'un défaut pour différentes valeurs de $E_t$ lorsque $\sigma_n = \sigma_p$ . . . . .	64
4.1	Illustration de la précision du fit avec une seule fréquence caractéristique .	84
4.2	Diagrammes de phase dans le cas de centres recombinants en faible injection	86
4.3	Diagrammes de phase dans le cas de pièges à électrons en faible injection .	87
4.4	Diagrammes de phase dans le cas de pièges à trous en faible injection . .	88
4.5	Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 100 kHz. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b). .	89
4.6	Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 10 MHz. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b). .	90
4.7	Diagrammes de phase obtenus en ne prenant en compte que les recombinaisons radiatives et surfaciques, pour trois vitesses surfaciques de recombinaisons différentes . . . . .	91
4.8	Diagrammes de phase dans le cas d'un centre recombinant avec des recombinaisons surfaciques . . . . .	91
4.9	Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 100 kHz, en présence de recombinaisons surfaciques. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b). . . . .	92

4.10 Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 10 MHz, en présence de recombinaisons surfaciques. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b) . . . . .	93
4.11 Diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électron avec des recombinaisons surfaciques . . . . .	93
4.12 Diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électron avec des recombinaisons surfaciques asymétriques . . . . .	94
4.13 Diagrammes de phase obtenus en considérant un modèle plus réaliste de recombinaisons surfaciques . . . . .	95
4.14 Diagrammes de phase réalisés avec deux coefficients d'absorption différents . . . . .	96
4.15 Diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électron à plusieurs niveaux d'injection . . . . .	97
4.16 Évolution des fréquences caractéristiques du diagramme de phase dans le cas d'un piège à électrons en fonction du niveau d'injection, avec apparition d'un V-shape . . . . .	98
4.17 Évolution de la fréquence caractéristique de diagrammes de phase dans le cas d'un centre recombinant en fonction du niveau d'injection . . . . .	99
4.18 Diagrammes de phase dans le cas d'un centre recombinant à plusieurs niveaux d'injection, avec apparition d'un V-shape . . . . .	100
4.19 Évolution des fréquences caractéristiques du diagramme de phase dans le cas d'un centre recombinant en fonction du niveau d'injection, avec apparition d'un V-shape . . . . .	100
4.20 Diagrammes de phase en forte injection avec et sans prise en compte des recombinaisons Auger, avec $A=10^{-28}\text{cm}^6/\text{s}$ . . . . .	102
4.21 Diagrammes de phase en forte injection avec et sans prise en compte des recombinaisons Auger, avec $A=10^{-27}\text{cm}^6/\text{s}$ . . . . .	102
4.22 Amplitude relative (a) et déphasage (b) du fondamental et de la première harmonique dans le cas d'un piège à électrons en faible injection . . . . .	103
4.23 Amplitude relative du fondamental et de la première harmonique dans le cas d'un centre recombinant à deux niveaux d'injection . . . . .	104
4.24 Impact des recombinaisons surfaciques sur le rapport entre l'amplitude du fondamental et de la première harmonique . . . . .	105
4.25 Diagramme de phase dans le cas d'un piège à électrons à deux températures différentes . . . . .	106
4.26 Diagramme d'Arrhenius dans le cas d'un piège à électrons à deux températures différentes . . . . .	108
4.27 Impact de la réabsorption sur le diagramme de phase simulé d'un échantillon d'InP . . . . .	109
4.28 Évolution temporelle de la concentration d'électrons en face avant et en face arrière d'un échantillon épais . . . . .	109
4.29 Diagrammes de phase analytiques dans le cas de la présence simultanée d'un piège et d'un centre recombinant . . . . .	111
4.30 Diagrammes de phase de deux pièges . . . . .	112
4.31 Amplitudes (a) et diagrammes de phase (b) obtenus en sommant les contributions calculées de manière séparées pour le cas D1 . . . . .	113
4.32 Résultat expérimental sur l'échantillon de CIGS . . . . .	113
4.33 Résultat expérimental sur l'échantillon de CIGS vieilli . . . . .	114

# Liste des tableaux

1.1	EPBT, EROI et émissions de CO <sub>2</sub> de quelques technologies photovoltaïques	19
3.1	Synthèse des approximations utilisées en fonction de la position énergétique du défaut . . . . .	63
4.1	Paramètres des simulations . . . . .	85
4.2	Paramètres utilisés pour le modèle . . . . .	86
4.3	Valeur de la fréquence caractéristique des cas C1 à C4 (centres recombinants) calculée avec les deux modèles. On a $f_{1,an} = f_{c,e} + f_{rad}$ . . . . .	87
4.4	Valeur de la fréquence caractéristique $f_3$ des cas C5, C6 et C7 (pièges à électrons) calculée avec les deux modèles. On a $f_{3,an} = f_{c,e} + f_{r,e}$ . . . . .	88
4.5	Valeur de la fréquence caractéristique des cas C8 et C9 (pièges à trous) calculée avec les deux modèles . . . . .	88
4.6	Valeurs obtenues avec les deux modèles pour la fréquence caractéristique dans le cas de recombinaisons radiatives et de surface. On a $f_{1,an} = f_{SRV} + f_{rad}$ . . . . .	90
4.7	Valeurs obtenues avec les deux modèles pour la fréquence caractéristique dans le cas d'un centre recombinant avec des recombinaisons de surface. On a $f_{1,an} \simeq f_{c,e} + f_{SRV}$ . . . . .	92
4.8	Valeurs obtenues avec les deux modèles pour la fréquence caractéristique $f_3$ dans le cas d'un piège à électron avec des recombinaisons de surface. On a $f_{3,an} \simeq f_{3,C5} + f_{SRV}$ . . . . .	93
4.9	Valeurs analytiques de $n_0$ et $n_{t_0}$ à différents niveaux d'injection . . . . .	97
4.10	Paramètres des défauts utilisés pour les cas R <sub>1</sub> à R <sub>5</sub> . . . . .	99
4.11	Paramètres des simulations H1 et H2 . . . . .	104
4.12	Fréquences caractéristiques des diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électrons à deux températures différentes . . . . .	106
4.13	Paramètres des défauts utilisés pour les simulations avec deux défauts . . . . .	110
4.14	Fréquences caractéristiques analytiques des simulations réalisés avec deux défauts . . . . .	111
4.15	Valeurs obtenues après analyse des résultats expérimentaux . . . . .	115
B.1	Fréquences caractéristiques des diagrammes de phase réalisés avec Silvaco Atlas . . . . .	122
B.2	Fréquences caractéristiques obtenues avec le modèle analytique . . . . .	123

# Abréviations

ENR	Énergies Renouvelables
EPBT	Energy Pay Back Time
EROI	Energy Return on energy Invested
IAE	Agence Internationale de l'Énergie
MPL	Photoluminescence modulée
OPECST	Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques
PL	Photoluminescence
PPE	Programmation Pluriannuelle de l'Énergie
PV	Photovoltaïque
SNBC	Stratégie Nationale Bas Carbone
SNR	Stratégie Nationale de Recherche
SNRE	Stratégie Nationale de Recherche Énergétique
SNTEDD	Stratégie Nationale de Transition Écologique vers un Développement Durable
SRH	Shockley Read Hall
SRV	Vitesse surfacique de recombinaison
TRPL	Photoluminescence résolue en temps
UE	Union Européenne

# Liste des symboles

$B$	Coefficient de recombinaison radiative
$E_F$	Niveau de Fermi
$E'_F, E^*_F$	Niveaux de démarcation définis p.61
$E_i$	Niveau de Fermi intrinsèque
$E_t$	Position énergétique du défaut
$f$	Fréquence de modulation
$G$	Taux de photogénération
$G_0$	Valeur moyenne du taux de photogénération
$G_1$	Amplitude de la partie modulée de la photogénération
$k_B$	Constante de Boltzmann
$n$	Concentration d'électrons
$n_0$	Valeur moyenne de $n$
$n_1$	Amplitude de la composante fondamentale de $n$
$n_i$	Concentration de porteurs intrinsèque
$n_t$	Concentration de défauts occupés par un électron
$n_{t_0}$	Valeur moyenne de $n_t$
$n_{t_1}$	Amplitude de la composante fondamentale de $n_t$
$N_a$	Concentration de dopants
$N_t$	Concentration de défauts
$p$	Concentration de trous
$S$	$\omega_1 + \omega_3$
$T$	Température
$v$	Vitesse thermique des porteurs de charge
$\sigma_n$	Section efficace de capture des électrons par le défaut
$\sigma_p$	Section efficace de capture des trous par le défaut
$\phi_{n,1}$	Déphasage de la composante fondamentale de $n$ par rapport à $G$
$\phi_{PL}$	Déphasage de la photoluminescence par rapport à $G$
$\omega$	Pulsation de modulation
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	Pulsations caractéristiques du déphasage de $n$
$\omega_0^2$	$\omega_1 \times \omega_3$
$\omega_{c,e}$	Pulsation associée à la capture des électrons par le défaut
$\omega_{c,h}$	Pulsation associée à la capture des trous par le défaut
$\omega_{r,e}$	Pulsation associée à l'émission des électrons par le défaut
$\omega_{r,h}$	Pulsation associée à l'émission des trous par le défaut
$\omega_{rad}$	Pulsation associée aux recombinaisons radiatives
$\omega_{sn}$	Pulsation associée aux recombinaisons surfaciques, sans la diffusion
$\omega_{srw}$	Pulsation associée aux recombinaisons surfaciques, avec la diffusion

# Chapitre 1

## Introduction et contexte

### 1.1 Introduction

Le constat est aujourd’hui largement partagé que le fonctionnement actuel de notre société n’est pas soutenable, que ce soit sur le plan environnemental ou sur les plans économique et social, avec des conséquences déjà visibles. [1] [2]

En effet, depuis un siècle, la planète a connu une forte croissance économique et démographique, sans que les externalités et les impacts environnementaux ne soient pris en compte. Cela a augmenté la pression anthropique sur la nature avec des conséquences néfastes : changement climatique, pollutions, perte de biodiversité, ... La stratégie nationale de transition écologique vers un développement durable (SNTEDD) de la France précise qu’une transition écologique est nécessaire et qu’elle ne peut pas être seulement superficielle, mais que le changement doit concerner tout le système socio-économique y compris le mode de production capitaliste. [2]

Une partie de cette transition concerne l’énergie. L’accès à l’énergie est nécessaire pour le fonctionnement de l’économie dont la santé, l’éducation ou la sécurité alimentaire. Il est nécessaire que cette énergie soit la moins carbonée possible afin de limiter l’impact sur le réchauffement climatique, et renouvelable pour ne pas empêcher les générations futures d’y accéder également.

C’est dans ce contexte que le photovoltaïque (PV) suscite depuis quelques années un intérêt accru pour remplacer des moyens de production d’énergie électrique émetteurs de CO<sub>2</sub> (comme les centrales à charbon ou à gaz), accompagner l’électrification de la société (voitures électriques, développement du numérique et des télécommunications, décarbonation de l’industrie, ...) et offrir une solution de remplacement aux centrales nucléaires qui arrivent en fin de vie et qu’on ne sait pas reconstruire rapidement. L’activité dans le domaine du PV donne lieu à une multitude de publications dans les médias scientifiques et généralistes.

Parmi les avantages du PV, on peut citer la disponibilité en grande quantité de l’énergie du soleil, l’absence d’émission de CO<sub>2</sub> lors du fonctionnement, et la flexibilité de sa mise en œuvre (par petites quantités).

Ainsi, le photovoltaïque est majoritairement vu comme une technologie pouvant aider à réaliser la transition énergétique. Dans les prochaines pages, je décrirai brièvement son histoire, puis développerai le soutien que lui apportent les États et institutions.

## 1.2 Histoire du photovoltaïque

Je présente ici un très bref historique du PV en indiquant seulement les grandes lignes. Pour plus de détails, le lecteur curieux pourra, par exemple, se référer au livre de John Perlin *From Space to Earth* publié en 1999. [3]

L'effet photovoltaïque a été découvert par Edmond Becquerel avec un actinomètre électrochimique. Il a présenté son rapport, intitulé *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires* lors de la séance du 4 novembre 1839 de l'Académie des Sciences. [4]

Nelson, en 2003, dans [5], nous livre quelques informations sur l'histoire du PV, que je résume ici :

En 1876, William Adams et Richard Day effectuent la première démonstration de l'effet photovoltaïque dans un système solide, qui était à base de sélénium. Puis en 1894, Charles Fritts fabrique la première cellule. Le XIX<sup>e</sup> siècle a donc été le moment des découvertes scientifiques fondatrices, mais il faut ensuite attendre les années 1950 pour qu'une quantité utile d'énergie soit produite par conversion PV. Cela est rendu possible par le développement de silicium cristallin de bonne qualité pour l'industrie électronique et par la maîtrise de la fabrication des jonctions PN de silicium. En 1954, le record ainsi établi est un rendement de conversion de 6%. Cependant, les prix encore élevés empêchent un déploiement de masse. Les panneaux PV vont alors trouver une application de niche, l'alimentation des satellites, dans le cadre de la guerre froide et de la course à l'espace. Les Etats-Unis sont les premiers à en utiliser en 1958 sur le satellite *Vanguard*, avec six cellules de silicium produisant un total d'un watt et qui a alimenté le transmetteur pendant six ans. [6] Le PV a aussi été utilisé sur quelques produits grands publics, comme des montres ou des calculatrices. D'autres matériaux prometteurs sont alors apparus, comme le tellure de cadmium (CdTe) ou les matériaux III-V, mais l'industrie du silicium étant déjà déployée, ce dernier reste le matériau le plus utilisé dans les systèmes PV.

La crise énergétique de 1973 a suscité un intérêt pour de nouveaux moyens de production d'énergie, dont le PV. Dans les années et décennies suivantes, l'amélioration des performances, en termes de coût de production de l'énergie électrique par rapport aux autres sources, a ouvert de nouveaux marchés : approvisionnement des sites isolés, bouées en mer pour la navigation, relais de télécommunication, puis l'approvisionnement des zones rurales et jusqu'à le retrouver partout aujourd'hui. Cette tendance va de pair avec la sensibilisation croissante de la nécessité de sortir des énergies fossiles. [5] Pour illustrer l'intérêt croissant de la recherche pour le PV, la figure 1.1 montre le nombre de publications référencées dans le Web of Science<sup>TM</sup> par année de publication pour la recherche "Photovoltaic" entre 1946 et 2020. Cette période correspondant également à une augmentation du nombre de publications scientifiques référencées dans cette base de données, il faut relativiser ces résultats. En proportion du nombre de publications par année référencées, on constate encore une augmentation, avec une proportion multipliée par environ 4 entre 1946 et 1987.

Une autre application du PV, liée à l'espace, est la transmission d'énergie sans fil depuis l'espace vers la Terre pour alimenter le réseau électrique, avec le projet *Solar Powered Satellite*, qu'on peut traduire en français par centrale solaire spatiale. Les principales agences spatiales (NASA, ESA, JAXA) ont travaillé ou travaillent sur un tel projet, mais aucun démonstrateur n'a encore été lancé. La transmission d'énergie peut se faire par ondes radiofréquences ou par laser. On note donc potentiellement deux utilisations du PV, la première dans l'espace et la seconde au sol pour convertir l'énergie du laser en

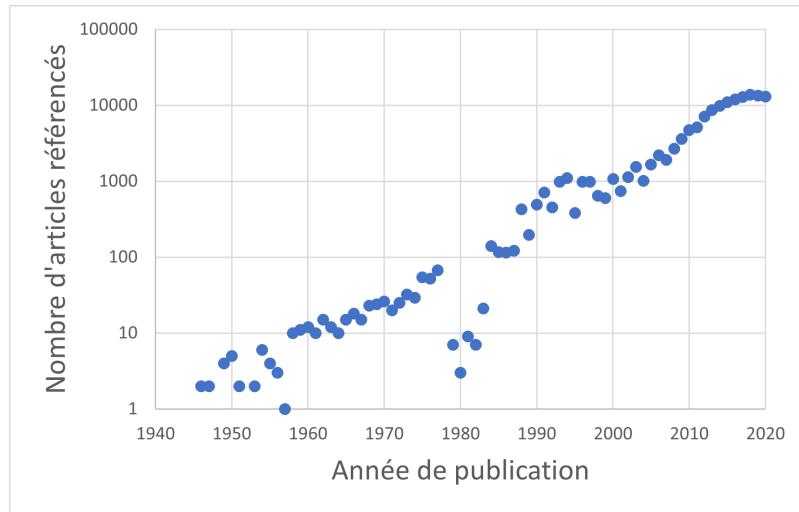


FIGURE 1.1 – Évolution du nombre de publications scientifiques sur le photovoltaïque recensées sur le Web Of Science

énergie électrique. [7]

Ce bref résumé historique montre clairement que l'histoire du PV n'est pas linéaire, mais est marquée par une succession d'opportunités. Elle ne peut être comprise qu'en lien avec l'histoire des autres énergies, les contextes socio-politiques (de la guerre froide aux mouvements écologistes, en passant par les politiques publiques), le développement des autres techniques qui ont justifié son utilisation, ... au-delà de l'histoire des sciences et des techniques. [8]

### 1.3 Contexte institutionnel

Depuis la conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement (le sommet de Rio) en 1992, et avec les COP annuelles, le développement durable fait partie des sujets politiques, et notamment la question de la production d'énergie. Le photovoltaïque est ainsi entré dans le débat public, et les institutions publiques s'expriment sur le sujet, avec des conséquences concrètes pour le secteur. Je vais surtout parler du contexte français, mais également un peu européen et international.

Le gouvernement français a défini un certain nombre de stratégies nationales, je m'appuierai sur les suivantes :

- la stratégie nationale de recherche (SNR) [9] ;
- la stratégie nationale de recherche énergétique (SNRE)[10], qui décline la SNR sur les enjeux énergétiques ;
- la stratégie nationale bas carbone (SNBC) [11] ;
- la stratégie nationale de transition écologique vers un développement durable (SNTEDD)[2].

Je m'appuierai également sur la Programmation Pluriannuelle de l'Énergie (PPE) 2019-2028 [12], réalisée par le ministère de la transition écologique et solidaire et qui établit les priorités du gouvernement dans le domaine énergétique, notamment sur le développement des énergies renouvelables ; et sur un rapport de 2001 de l'OPECST intitulé *L'état actuel et les perspectives techniques des énergies renouvelables* [13]. L'OPECST (office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques) est une délégation

tion de sénateurs et députés chargée d'informer le Parlement sur les questions scientifiques et technologiques, et qui est assistée d'un conseil scientifique composé de personnalités nommées en raison de leurs compétences.

Je compléterai cette vision nationale par un rapport publié en 2017 par la commission européenne sur la stratégie énergétique de l'Union Européenne, *The Strategic Energy Technology (SET) Plan* [14], et par des rapports de l'agence internationale de l'énergie (IAE), qui est une agence de l'OCDE (organisation de coopération et de développement économiques) visant à coordonner les politiques énergétiques des pays membres pour assurer la sécurité énergétique tout en luttant contre le réchauffement climatique. [1][6][15] Les analyses et projections de l'IAE sont devenues des documents de référence dans le domaine de l'énergie. D'autres acteurs internationaux ont été ou sont actifs dans le domaine du PV, comme l'UNESCO, qui a créé une Commission solaire mondiale en 1995, le Programme des Nations Unies pour le développement, ou encore l'Agence internationale des énergies renouvelables. [8]

### 1.3.1 La recherche

#### Les enjeux techniques de la recherche

La stratégie nationale de la recherche 2015-2020 consacre un des dix défis identifiés dans le document à l'énergie. Intitulé *Une énergie propre, sûre et efficace*, ce défi comprend notamment les orientations de recherche suivantes :

- "Gestion dynamique des systèmes énergétiques", sur l'intégration au réseau des énergies renouvelables, dont le PV, en lien avec les réseaux intelligents (*smart grids*, voire *smart city*), le stockage, les différents vecteurs énergétiques, ....
- "Gouvernance multi-échelles des nouveaux systèmes énergétiques", dont le besoin naît du nombre croissant de petits producteurs d'énergie, pour faire le lien entre le territoire et le national, en se préoccupant des impacts sur les différents acteurs.
- "Réduction de la dépendance en matériaux stratégiques", qui vise la réduction de l'utilisation des matériaux rares pour les systèmes énergétiques, la réflexion devant aller de l'extraction au recyclage, pour garantir la durabilité de l'approvisionnement en énergie. Parmi les actions envisagées il y a l'optimisation des rendements et des durées de vie des systèmes.

La stratégie nationale de recherche énergétique précise certains aspects. Pour améliorer la compétitivité de la production de panneaux PV par rapport à l'Asie, elle propose de se focaliser sur la réduction des coûts de production (après une baisse de 80% entre 2008 et 2015 [14]), en améliorant le processus de fabrication et en diminuant les quantités de silicium et d'indium utilisées, et sur l'amélioration des rendements, de la durabilité et de la recyclabilité des produits. La consommation de silicium est passée de 16g/W en 2007 à moins de 6 en 2017 [14], et l'IAE fixe l'objectif de passer à 2g/W [1]. L'OPECST constatait en 2001 que la France avait concentré sa recherche sur le silicium et invitait donc à diversifier les technologies étudiées. Quinze ans plus tard, la pérovskite est citée par la SNRE comme un matériau prometteur pour la filière PV.

La SNRE insiste par ailleurs sur l'impact environnemental des technologies développées, et la nécessité de l'évaluer (par une analyse de cycle de vie) avant la mise sur le marché et une éventuelle production de masse. Elle met en avant la sobriété dans l'utilisation des ressources, la recherche de matériaux biosourcés, et l'anticipation du recyclage, pour inscrire la filière énergétique dans une démarche d'économie circulaire, en accord avec la SNBC et la SNTEDD. Cette dernière insiste sur le fait que tout cela doit être

réfléchi en amont, au moment de la conception. Elle précise aussi que le recyclage sera facilité par l'abandon des substances toxiques ou à risque, et par l'étude des potentiels réemplois des matériaux recyclés.

La SNRE et la SNTEDD invitent également à l'étude interdisciplinaire des enjeux économiques et sociétaux liés aux projets énergétiques.

## Organisation et financement de la recherche

Le soutien à la recherche publique se fait principalement à travers le financement des laboratoires associés au CNRS ou au CEA. La recherche privée est notamment financée par le crédit impôt recherche.

En 1974, juste après le choc pétrolier, le secrétariat d'État à la recherche inscrivait le premier budget spécifique au PV.

En 2001, l'OPECST demandait la revitalisation de la recherche sur le sujet du PV. Il regrettait la faiblesse et la dispersion de la recherche sur le PV en France, avec environ 60 chercheurs répartis entre 20 laboratoires. L'Office a comparé cette situation par rapport aux autres pays et citait :

- aux Etats-Unis : 200 chercheurs au NREL,
- en Allemagne : 2 centres de recherches de 150 (Fraunhofer ISE) et 80 (ISET) chercheurs,
- en Belgique : 100 chercheurs à l'IMEC,
- aux Pays-Bas : 60 chercheurs à l'ECN.

La R&D française apparaissait alors en retard par rapport à tous les pays européens, en particulier l'Allemagne.

Des regrets étaient aussi exprimés au sujet de la baisse du financement de la R&D publique consacré à l'énergie à l'échelle de l'IAE durant les 20 années précédentes. En effet, le niveau de financement avait connu une nette augmentation entre 1974 et 1980 (multiplié par 2,5), mais il est lentement revenu à son niveau de 1974. Néanmoins, la part de ce financement consacrée aux énergies renouvelables est passée de 1% en 1974 à 13% en 1981 puis s'est stabilisée autour de 7-8% à partir de 1985 jusqu'en 2000.

Le rapport de l'OPECST, dans un autre domaine, souligne la faiblesse de la France pour le passage des innovations du laboratoire à l'industrie, alors que celui-ci devrait être optimisé pour diminuer le temps de mise sur le marché des innovations.

Depuis la publication de ce rapport de l'OPECST en 2001, le paysage de la recherche sur le PV a évolué avec notamment la création de l'institut pour la transition énergétique (ITE) IPVF, l'Institut du photovoltaïque d'Île-de-France, doté d'une subvention de 19 millions d'euros, et regroupant des chercheurs de la recherche publique et des groupes Total, EDF, Horiba, Air Liquide et Riber, sur la thématique des couches minces. [8] Il y a aussi la création de l'ITE INES.2S, porté par le CEA, centré sur la filière silicium. En 2016, la SNRE se félicite de la création de ces ITE et vante "un écosystème dynamique de laboratoires et d'entreprises innovantes".

## Formation et science ouverte

Une partie de la SNRE est dédiée aux enjeux de formation. En effet, cela est nécessaire pour que les acteurs économiques disposent des compétences permettant la production des nouvelles technologies, et pour créer les conditions d'un débat démocratique sur ces innovations et leurs impacts sur la société. Elle promeut l'interdisciplinarité des formations,

avec la participation des sciences humaines et sociales, pour favoriser une compréhension globale de la transition énergétique, intégrant l'humain, la technologie et l'environnement.

La SNTEDD évoque la nécessité d'une gouvernance démocratique et citoyenne de la transition écologique, ce qui nécessite des citoyens informés, en particulier sur les controverses socio-techniques, assez régulières sur les questions énergétiques. Pour cela, la stratégie propose que les sujets de recherche soient co-construits avec les parties prenantes, dans une démarche de science participative ; et que les entreprises partagent leurs données, ce qui pourrait apporter de nouvelles connaissances et/ou faire gagner du temps à la recherche.

### 1.3.2 La compétitivité

#### Une politique proactive

Il y a vingt ans, le rapport de l'OPECST se posait la question suivante : "D'un usage immémorial mais réactualisées par la technologie moderne, les énergies renouvelables peuvent-elles contribuer d'une manière notable à l'approvisionnement en énergie ou au contraire ne peuvent-elles être qu'une ressource d'appoint ?" Le PV était alors classé comme "filière en devenir" et "compétitif sur certaines niches" (spatial, sites isolés, ...). Mais les rapporteurs prédisaient que les ENR (énergies renouvelables) ne seraient pas capables de garantir un approvisionnement en énergie suffisant, et que le PV n'apporterait pas une contribution significative au mix énergétique dans les pays développés. Le soutien au PV était alors justifié d'un point de vue économique, pour l'exportation.

Aujourd'hui, la vision a bien changé. En 2014, l'IAE voit le PV comme une des technologies émergentes les plus prometteuses [1], et en 2016 comme une technologie mature et rentable.[15] La SNTEDD entend développer les ENR, pour être moins dépendant de ressources non renouvelables, et se fixe comme indicateur, la "part de l'électricité d'origine renouvelable dans la consommation d'électricité nationale". [2]

Les engagements en faveur du développement des ENR et du PV ont permis de réaliser les progrès suivants : en France, la part des ENR est passée de 9,2 % en 2005 à 14,2 % en 2013 [2], et au niveau de l'UE (Union Européenne) de 9,7 % en 2007 à 16,4 % en 2015. Le PV représentait en 2016 à l'échelle de l'UE 4 % de la production d'électricité, avec une capacité installée de 100 GW.[14] A l'échelle mondiale, il y avait en 2013 17 pays avec plus d'un GW de PV installé, et 23 qui avaient installé plus de 100MW durant l'année. La Chine et les Etats-Unis avaient la particularité de posséder la quasi-totalité de la vingtaine d'installations d'une puissance supérieure à 100 MW. [1]

En 2017-2018, au niveau mondial, on a atteint les 100 GW de PV installés par an [6], et 135 GW en 2020. [16]

En 2019, l'IAE note que les petites installations photovoltaïques (*distributed PV* en anglais) sont davantage le fait d'entreprises que de particuliers, et que c'est l'Europe qui compte le plus de d'installations de ce type. [6]

L'IAE souligne l'importance de la politique dans le développement du PV, notamment pour la confiance des investisseurs, afin de garder un coût du capital bas, et pour lancer de nouveaux projets rapidement. [1] Par ailleurs, il ne faut plus regarder seulement le coût direct mais plutôt l'ensemble de la valeur apportée au système électrique, lorsqu'il faut choisir entre plusieurs projets. Cela implique de prendre en compte aussi les aspects négatifs pour le système, comme l'ajout de moyens de stockage et/ou le maintien de centrales conventionnelles pour garantir l'approvisionnement en énergie malgré les fluctuations des ENR. [15]

## Les aides de l'Etat

L'industrie photovoltaïque a bénéficié d'aides de l'Etat, avec notamment l'obligation d'achat par EDF de l'électricité ainsi produite à des prix garantis supérieurs au prix de marché. [17] L'OPECST vante ces aides publiques, et en demandait plus pour soutenir le développement de ce secteur. Et l'Etat prévoit de continuer à financer dans la durée des aides publiques pour les investissements liés à la transition énergétique. [2][11] L'IAE, au niveau mondial, préconise également les subventions étatiques. [1]

### 1.3.3 Projections

Les différents acteurs politiques établissent des prévisions et des objectifs concernant les énergies renouvelables et le photovoltaïque. J'en décline ici quelques uns aux différentes échelles.

En France, la SNBC précise que l'électrification de certains usages va conduire à une augmentation de la consommation d'électricité. Pour y faire face, elle affiche la volonté de massifier l'utilisation des énergies renouvelables, pour atteindre 23% de la consommation finale brute d'énergie en 2020 et 33% en 2030, et 40% de la production d'électricité en 2030, afin de pouvoir diminuer la proportion d'électricité produite à partir du nucléaire à 50% en 2035, et de ne presque plus utiliser d'énergie fossile en 2050. Concernant les collectivités d'outre-mer et la Nouvelle-Calédonie, l'ambition est d'assurer l'autonomie énergétique d'ici 2030, avec un objectif intermédiaire de 50% d'énergies renouvelables dans le mix énergétique en 2020.

Concernant les capacités de PV installées, la PPE a fixé comme objectif de passer de 10,4 GW en 2020 à 20,1 GW en 2023 et à au moins 35,1 GW en 2028. Pour cela, les pistes envisagées sont la solarisation des grandes toitures et le développement de grandes centrales au sol sur des friches industrielles (ou d'autres terrains difficilement valorisables) pour préserver les terres agricoles et forestières et ne pas nuire à la biodiversité.

Au niveau européen, la commission européenne anticipe qu'en 2040, 60% de la production électrique sera assurée par les énergies renouvelables (contre 24% en 2015), avec notamment une forte augmentation du PV. Cependant, un rapport de l'IAE [1] souligne l'inadéquation du PV pour assurer les pointes de consommation hivernales dans la partie nord de l'Europe. En effet, la consommation est plus importante en hiver qu'en été, et les heures de pointe sont plutôt situées en fin d'après-midi, à un moment où la production photovoltaïque est faible. Pour cela, le rapport préconise plutôt l'énergie éolienne, et limiterait la part du PV à environ 8% de la production électrique européenne en 2050.

Au niveau mondial, l'IAE prévoit que les capacités de production d'énergies renouvelables installées augmentent de 50% entre 2019 et 2024, dont 60% grâce à des installations photovoltaïques, pour couvrir 30% de la demande en électricité en 2025. [6] Les capacités de PV seraient alors multipliées par 2,5 sur cette période, pour atteindre 1,2 TW en 2024. Cela se ferait en partie grâce aux toitures PV, qui seraient au nombre de 100 millions à cette date.

D'après l'IAE [1], pour atteindre les objectifs de limitation du réchauffement climatique, il faudrait passer de 100 GW de PV installés par an en 2018 à environ 200 GW dans les prochaines années. La part du PV dans la production d'électricité atteindrait ainsi 16% en 2050.

D'un point de vue technologique, l'IAE prévoit que les coûts de production du PV diminuent d'au moins 15% entre 2019 et 2024 et atteignent 0,3\$/W en 2035, et que les cellules tandem commerciales affichent un rendement d'au moins 28% en 2025. [1] Dans

son rapport de 2021, l'institut Fraunhofer ISE (*Institute for Solar Energy systems*) indique un coût du module PV en-dessous de 0,2€/W en 2020, pour le silicium cristallin. [16]

## 1.4 Contexte technico-économique

### 1.4.1 L'économie du photovoltaïque

Avec la croissance de la demande d'installations PV, le secteur économique du PV est assez dynamique avec de multiples acteurs, mais avec aussi une tendance à la concentration. On retrouve des grandes entreprises du secteur de l'énergie comme EDF ou Total, mais aussi d'autres qui se sont diversifiées comme Tesla. On retrouve aussi des sociétés spécialisées financées par des milliardaires, comme Voltalia, dont l'actionnaire principal est la famille Mulliez (parmi les plus grands milliardaires français), Albioma, où on retrouve parmi les actionnaires principaux Jean-Pierre Cayard (un milliardaire français) et la holding Impala (présidée par Jacques Veyrat, un autre milliardaire français), et Neoen dont l'actionnaire principal est aussi Impala. Ces trois entreprises (Voltalia, Albioma et Neoen) sont valorisées à plus d'un milliard d'euros en bourse, respectivement 2,1, 1,1, et 3,5 à la date du 3 août 2021 [18]. Voltalia et Neoen, qui se concentrent davantage sur le PV, présentent un écart important entre leur valorisation et le montant de leur chiffre d'affaire et de leur bénéfice. Ainsi Neoen affiche un chiffre d'affaire d'environ 300 M€ (millions d'euros) en 2020 et un résultat net de 4 M€ (36 M€ en 2019 avec 16 M€ de résultat exceptionnel). En comparaison, EDF est valorisé à 33,5 milliards d'euros et fait un chiffre d'affaire annuel de 70 milliards d'euros. Un article de Provence Business émet l'hypothèse que les cours boursiers élevés de ces entreprises seraient dus au fait qu'elles ont été considérées comme des valeurs refuges durant la crise sanitaire, et refléteraient donc un phénomène spéculatif plutôt qu'une croissance raisonnée. [19]

### 1.4.2 Photovoltaïque et écologie

Comme on l'a vu précédemment, la production d'électricité d'origine photovoltaïque est vue comme faisant partie des solutions pour lutter contre le réchauffement climatique, mais il convient de se demander dans quelle mesure les panneaux PV sont des produits écologiques.

Différents critères peuvent être regardés pour comparer des sources d'énergies :

- EPBT, *Energy Pay Back Time*, qui est le temps nécessaire pour produire la même quantité d'énergie que celle qui a été utilisée pour produire le moyen de production.
- EROI, *Energy Return On energy Invested*, qui est le ratio entre l'énergie produite tout au long de la durée de vie et l'énergie nécessaire à la production. Le EROI est lié au EPBT, via la durée de vie et la diminution du rendement au cours du temps.
- la quantité de CO<sub>2</sub> émis pour la production de l'énergie et du moyen de production.
- LCA, *Life Cycle Assessment*, l'analyse du cycle de vie, avec la prise en compte de toutes les externalités environnementales tout au long de la vie du produit (de l'extraction des matières premières au traitement des déchets).

Les calculs de ses critères de performances se basent sur des hypothèses, notamment concernant la durée de vie, l'ensoleillement et le rendement, qui peuvent varier selon les auteurs et les années. Comme les technologies PV ont évolué ces dernières années et

Technologie	EPBT [20] (ans)	EROI [20]	CO <sub>2</sub> [21] [22] (g CO <sub>2</sub> -eq/kWh)
c-Si	4,1	8,5	45
poly-Si	3,1	11	×
a-Si :H	2,3	14	20
CIGS	1,7	20	26
CdTe	1	34	14

TABLE 1.1 – EPBT, EROI et émissions de CO<sub>2</sub> de quelques technologies photovoltaïques

continuent d'évoluer, il faut faire attention aux données d'entrée du modèle utilisées. Le tableau 1.1 synthétise les résultats de trois articles, publiés entre 2012 et 2015.

Bhandari et al. [20] utilisent pour leurs calculs un ensoleillement de 1700 kWh/m<sup>2</sup>/an. En France, il est plutôt aux alentours de 1250 kWh/m<sup>2</sup>/an, donc les EPBT du tableau 1.1 seraient à multiplier par 1,36 pour les adapter à notre pays. On obtient alors des valeurs entre 1,4 et 5,6 ans. Pour les EROI, si on les divise également par le même coefficient, on obtient des valeurs entre 6 et 25. Ces valeurs sont comparables à celles d'autres auteurs, l'IAE estime les EPBT des installations commerciales entre 0,7 et 2,5 ans [1], et le Fraunhofer indique un EPBT inférieur à deux ans en France en 2020, pour des panneaux de silicium cristallin à 20% de rendement. [16] Bihouix indique un EROI du PV entre 7 et 30, et compare ces valeurs d'EROI à d'autres technologies de production d'énergie : 40 pour le pétrole extrait dans les années 1930, 80 pour le charbon, 3 pour les sables asphaltiques, 15 pour le nucléaire, et de 15 à 40 pour l'éolien. [23]

Concernant les émissions de CO<sub>2</sub>, Kim et al. [21] utilisent un ensoleillement de 2400 kWh/m<sup>2</sup>/an, ce qui est environ deux fois supérieur à la valeur observée en France. Ainsi, les résultats du tableau 1.1 sont à multiplier par deux, pour les technologies couches minces (a-Si :H, CdTe et CIGS), ce qui donne des valeurs entre 30 et 50 g CO<sub>2</sub>-eq/kWh. Pour le silicium cristallin, Hsu et al. [22] utilisent un ensoleillement de 1700 kWh/m<sup>2</sup>/an, ce qui donne une valeur de 61 g CO<sub>2</sub>-eq/kWh pour la France. L'IAE [1] estime l'empreinte carbone du PV entre 20 et 81 g CO<sub>2</sub>-eq/kWh, ce qui est compatible avec les résultats précédents.

L'impact environnemental d'un produit ne se limitant pas à ses émissions de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de regarder également d'autres critères. La SNTEDD [2] fait notamment la promotion de l'analyse du cycle de vie et de l'éco-conception, car la fabrication d'un produit rentre en concurrence avec le reste des activités humaines dans de multiples domaines (utilisation des matières premières, de l'eau, des sols,...) et avec la préservation de la biosphère.

Monteiro et al., dans [24], s'intéressent aux critères suivants concernant l'impact du PV (en particulier des cellules tandem pérovskite sur silicium) :

- le potentiel de réchauffement climatique,
- la toxicité pour la santé humaine, avec la distinction entre les effets cancéreux et non cancéreux,
- la pollution de l'eau (toxicité pour les milieux aquatiques),
- l'eutrophisation des milieux aquatiques,
- l'épuisement des ressources abiotiques (gaz, métaux, minéraux,...).

Parmi ces critères, il est souligné l'inquiétude de la communauté PV à propos du risque sanitaire et écologique de certains matériaux et processus de fabrication, comme le plomb. Les auteurs insistent aussi sur l'utilisation de ressources non renouvelables, qui

questionne la possibilité de passer à une production de masse sans épuiser les ressources, avec des installations à renouveler tous les 30-40 ans. A ce propos, il est souligné qu'il convient de limiter drastiquement l'utilisation d'or ou d'argent, et l'aluminium est proposé en remplacement. Indépendamment des critères étudiés, les auteurs rappellent que l'extraction des métaux et leur raffinage impactent également l'utilisation des sols, qui ne peuvent alors pas être utilisés pour l'agriculture ou par des milieux naturels. Étant donné tout cela, il est important de développer le recyclage des panneaux PV, pour diminuer l'impact sanitaire et environnemental.

L'UE a également listé plusieurs matériaux considérés comme critiques pour le PV, comme le cuivre, le tellure, le sélénium, l'indium, le gallium, l'argent, le silicium ou le cadmium, dont la demande mondiale va fortement augmenter d'ici 2030. L'UE table par exemple sur une multiplication par un facteur 7 ou 8 de la demande en indium, silicium ou argent, alors que l'offre de certains matériaux est peu élastique. Cela pourrait par conséquent entraîner des pénuries, d'autant plus que l'UE dépend presque totalement de fournisseurs extérieurs, dont certains pays instables sur le plan politique ou susceptibles de pratiquer des restrictions commerciales. [25] La SNTEDD demande également que les produits ou matériaux importés satisfassent des critères environnementaux et sociaux. [2]

Face à ces risques, l'UE se propose d'améliorer ses relations diplomatiques, de développer l'exploitation minière en Europe (avec des garanties environnementales), de soutenir la recherche de matériaux de substitution, et de développer le recyclage. [25] Le recyclage est un enjeu important, et l'IAE cite l'exemple de FirstSolar qui recycle 95% des matériaux semi-conducteurs utilisés et 90% du verre. [1]

Bihouix propose de considérer la question de la soutenabilité sous un angle un peu différent mais davantage global. Il met en avant le caractère de plus en plus *high-tech* (nécessitant des composants de haute technologie) du système électrique. En effet, le PV nécessite de s'orienter vers les *smart grids* (comme développé dans le paragraphe suivant) à fort contenu technologique, ce qui en complique la gestion et nécessite davantage de ressources critiques. A l'opposé des tendances actuelles, il propose d'aller vers davantage de sobriété technologique, vers la *low-tech*. [23]

### 1.4.3 Photovoltaïque et réseau électrique

La possibilité offerte par le photovoltaïque d'une production fortement décentralisée, avec de multiples petits producteurs, est un défi nouveau pour la gestion du réseau électrique. En effet, avant la croissance du nombre d'installations PV, le réseau électrique français était constitué de quelques centres de production qui injectaient leur puissance sur le réseau de transport, puis la puissance était répartie sur le réseau de distribution jusqu'aux consommateurs. Maintenant, les installations PV envoient de la puissance sur le réseau de distribution en de multiples endroits, alors qu'il n'était pas prévu pour cela.

Le caractère intermittent et non programmable du PV complique le maintien de l'équilibre sur le réseau. La SNRE [10] mentionne ce point, et promeut la recherche dans la création d'outils facilitant la prévision des productions, leur intégration au réseau, et garantissant la sécurité de ce dernier. Une solution pour contrer l'intermittence est le stockage. Celui-ci est nécessaire sur des échelles différentes, ce qui nécessite des moyens techniques différents. Il faut du stockage à l'échelle de la journée, pour les heures de pointe et les moments sans soleil, de la semaine, et de l'année, car la production PV est plus forte en été mais la consommation est plus forte en hiver. Un point complémentaire est le renforcement des interconnexions entre les réseaux électriques, car à une échelle continentale

ou au-delà, la production des énergies renouvelables est plus lisse.

Le caractère décentralisé et intermittent de la production PV invite à aller vers des réseaux dits intelligents (*smart grids*), c'est-à-dire équipés de capteurs pour connaître en temps réel l'état du réseau et pouvoir agir, de manière automatisée grâce à des algorithmes, en conséquence sur les sources de production, les moyens de stockage, et les postes de consommation. Les institutions françaises et européennes s'orientent dans ce sens. [2][12][14]

En complément des réseaux intelligents, la SNRE veut renforcer les services fournis par les installations au système électrique, par exemple concernant le réglage de fréquence ou de tension.

Tous ces points conduisent la PPE à nuancer la compétitivité du PV, à cause notamment du coût supplémentaire induit par la nécessité de stockage, si la proportion d'énergie renouvelable intermittente augmente au-delà d'une certaine limite.

Le réseau de l'État de Californie, aux États-Unis, compte beaucoup de production PV, et est tombé en panne à cause d'une vague de chaleur en août 2020. A ce moment-là, la consommation a augmenté (pour la climatisation) et des centrales au gaz étaient inopérantes. La production éolienne et PV a alors largement décrue en raison de leur intermittence (d'environ 3 GW pour un réseau d'environ 45 GW), et l'équilibre a été rompu, conduisant au *blackout*. [26]

Par ailleurs, le PV fournit une puissance électrique DC, qu'il faut convertir en AC pour le mettre sur le réseau. Mais étant donné les multiples usages du DC, l'idée de faire des microgrids DC est avancée. Le PV peut aussi servir à alimenter des microgrids standards, comme celui du cirque de Mafate, sur l'île de la Réunion, avec du stockage par hydrogène. Un microgrid est un réseau électrique de petite taille, avec de la production, de la consommation, du stockage, et des outils de supervision dudit réseau.

#### 1.4.4 Les technologies du photovoltaïque

Les cellules standards sont en silicium cristallin. Elles affichent aujourd'hui de très bons rendements (plus de 26% en laboratoire [27]), mais sont assez épaisses (environ 200  $\mu\text{m}$ ) car le silicium a une bande interdite indirecte. On trouve aussi des cellules à couches minces, à base de CdTe, de CIGS ( $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ ), de silicium amorphe ou de matériaux III-V (comme InGaN ou GaAs par exemple). Les développements plus récents incluent : les cellules à pigments, les pérovskites, les cellules organiques, les cellules à boîtes quantiques, les cellules à porteurs chauds, ... Les pérovskites connaissent un fort intérêt depuis quelques années, ce qui s'est traduit par une augmentation rapide des rendements obtenus, pour atteindre 25,5% aujourd'hui en laboratoire. [27]

Au-delà de la diversité des matériaux, on retrouve aussi une diversité technologique :

- les cellules à nanofils.
- les cellules à concentration, qui permettent de diminuer la quantité de matériau utilisée (et donc de diminuer le coût de la matière première) et d'augmenter les rendements. Le facteur de concentration peut être faible, aux environs de 2, dans le cas des panneaux holographiques par exemple, ou élevé, jusqu'à quelques centaines.
- les cellules à contacts arrières interdigités, pour ne pas avoir d'ombrage en face avant dû aux contacts et liaisons métalliques.
- les cellules nanostructurées, pour diminuer la réflexion de la lumière incidente.
- l'utilisation de la photonique pour faire du piégeage optique et des cellules très fines.

- les cellules tandem et multijonctions, pour convertir de manière plus efficace le spectre de la lumière incidente.
- utilisation de la *down-conversion* pour diminuer les pertes par thermalisation, ce qui diminue la température de la cellule et donc augmente son rendement, et augmenter le nombre de photons incidents, donc le courant, lorsque l'opération permet de générer deux photons de basse énergie à partir d'un photon de haute énergie.
- ...

Cette diversité de matériaux et de technologies permet de répondre à une diversité d'usage, notamment avec des couches minces flexibles pour faciliter la pose sur des surfaces non planes, des cellules adaptées à l'éclairage intérieur (marché qui peut se développer avec l'internet des objets), des cellules présentant un certain aspect esthétique pour une meilleure intégration à l'architecture, et éventuellement semi-transparentes pour les fenêtres, ...

Il y a aussi des dispositifs d'épaisseur nanométrique, basés sur des matériaux 2D, comme le graphène. [28]

#### 1.4.5 Du matériau au panneau

Un panneau photovoltaïque est constitué de cellules assemblées en série (ce qui augmente la tension aux bornes du panneau) ou en parallèle (ce qui augmente le courant). Une cellule produit une tension de l'ordre du volt. Elle est constituée d'un matériau absorbant, où se réalise la conversion photovoltaïque, des contacts électriques métalliques, mais également d'autres couches pour optimiser le fonctionnement de la cellule, par exemple pour éviter les défauts aux interfaces (passivation) ou pour éviter la réflexion de la lumière en face avant due à la différence d'indice optique (couche anti-reflet).

Les matériaux classiquement utilisés pour le photovoltaïque sont des matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux sont capables de transformer les photons incidents en électrons libres, qui vont pouvoir créer un courant lorsque la cellule est insérée dans un montage électrique.

Pour que les électrons photogénérés arrivent aux contacts électriques, il faut créer une dissymétrie pour avoir des contacts sélectifs. Un moyen pour cela est de doper les matériaux pour créer une différence de concentrations entre les deux types de porteurs à proximité des contacts, ce qui va créer un champ électrique. Cela se fait usuellement soit avec une jonction PN (homojonction dans le cas du silicium cristallin, ou hétérojonction comme CdS-CIGS), soit en plaçant le matériau absorbeur au milieu d'une hétérojonction dans le cas des pérovskites, qui est placé entre une couche ETL (*electron transport layer*, couche de transport d'électrons) et une couche HTL (*hole transport layer*, couche de transport de trous). Ces deux couches ne participent pas à l'absorption, mais seulement à la collecte. [29]

### 1.5 Notions essentielles de physique des semi-conducteurs

#### 1.5.1 Paramètres électriques de haut niveau

Le critère de performance de base d'une cellule PV est son rendement. La limite théorique de rendement thermodynamique d'un dispositif PV excité sous le spectre solaire

AM1.5 est de 86%. La limite théorique pour une mono-jonction de semi-conducteur a été démontrée par Shockley et Queisser en 1961 à une valeur de 33,7% avec une largeur de bande interdite de 1,4eV [30]. Cette dernière limite peut donc être dépassée par différentes structures (multi-jonctions, solaire sous concentration, utilisation de la *down-conversion*, cellules à porteurs chauds, ...). Le rendement peut aussi être supérieur à ces valeurs lorsqu'une autre source de lumière que le spectre solaire de référence est utilisée (le spectre reçu sur Terre dépend de la latitude, de l'endroit où on se trouve, et on peut utiliser des sources de lumière artificielles pour les applications intérieures ou des lasers pour la transmission d'énergie sans fil).

On peut donc distinguer deux mesures du rendement. La première est celle qui sert de comparaison entre les cellules de manière absolue, elle est standardisée, et il s'agit du rendement sous spectre AM1.5 tel que défini dans la norme *Dispositifs photovoltaïques NF EN IEC 60904* [31] et qui correspond à des conditions que l'on peut trouver aux États-Unis, en Europe ou en Asie. Une deuxième mesure du rendement évalue non pas les performances par rapport à un test standard mais l'adéquation du système à son environnement, en faisant les mesures dans des conditions représentatives d'un environnement donné. Dans certains lieux chauds, la cellule aura une température plus élevée et donc les performances à température élevée seront plus cruciales que pour des endroits plus tempérés. Certaines cellules sont également conçues pour être utilisées à l'intérieur et doivent donc être adaptées à un rayonnement artificiel, avec un spectre très différent de celui du soleil.

Une caractérisation électrique plus fine d'une cellule consiste à tracer son cycle IV (intensité en fonction de la tension), et à relever les paramètres suivants :

- $V_{oc}$  : la tension de circuit-ouvert ( $I=0$ ), exprimée en volt (V)
- $J_{sc}$  : le courant de court-circuit ( $V=0$ ) exprimé en mA/cm<sup>2</sup>
- FF : le facteur de forme

Le facteur de forme est défini par l'équation suivante, avec  $P_{max}$  la puissance électrique (V.I) maximale obtenue :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.1)$$

La valeur de la tension de circuit ouvert donne de l'information sur l'énergie maximale des électrons récoltés, et celle du courant de courant-circuit sur leur nombre. Le rendement  $\eta$  est alors défini par :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{exc}} = \frac{FF \cdot J_{sc} V_{oc}}{P_{exc}} \quad (1.2)$$

où  $P_{exc}$  est la puissance de l'excitation lumineuse, en mW/cm<sup>2</sup>.

Classiquement, on mesure la courbe IV, ce qui est nécessaire pour avoir le rendement mais pour avoir une caractérisation plus précise de l'échantillon, on peut mesurer la durée de vie des porteurs minoritaires, qui est liée aux valeurs de  $V_{oc}$  et  $J_{sc}$ . [32] Ce paramètre est un outil puissant car il traduit la présence de défauts, en volume ou à la surface, et est applicable à des échantillons divers, tout au long du processus de fabrication et de la période d'utilisation.

### 1.5.2 La conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est l'apparition d'une tension et/ou d'un courant électrique aux bornes d'un système lorsqu'il est éclairé. La transformation des photons en énergie électrique dans les semi-conducteurs est un processus en deux étapes. D'abord, les

photons, s'ils ont une énergie suffisante, sont absorbés en générant une paire électron-trou. Ensuite, pour qu'il y ait création d'une tension et d'un courant, il faut une structure, une dissymétrie pour créer des contacts sélectifs et permettre la circulation des électrons dans un sens privilégié. [33] [29]

## La photogénération

Le spectre solaire peut être approché par celui d'un corps noir à 5800 K (la limite de Shockley-Queisser est calculée avec le spectre d'un corps noir à 6000K [30]), mais le spectre est modifié par la traversée de l'atmosphère, avec notamment une forte absorption à certaines longueurs d'ondes caractéristiques des molécules présentes. L'absorption dépend de l'épaisseur d'atmosphère à traverser, et donc de l'inclinaison par rapport à la normale. On définit ainsi la masse d'air AM qui représente le ratio entre l'épaisseur effectivement traversée par rapport à l'épaisseur de l'atmosphère. On a alors le spectre AM0 qui est le spectre du soleil dans l'espace (utile pour l'alimentation des satellites), AM1 lorsque l'incidence est normale à la surface de la Terre, et AM1.5 qui correspond environ à nos latitudes et qui est utilisé comme référence.

La capacité d'un matériau à absorber un photon est définie par le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et dépend de la longueur d'onde du photon et de la structure de bande du matériau. Elle est directement liée à la partie imaginaire de l'indice optique. Un des facteurs principaux impactant la valeur du coefficient d'absorption est le fait que le gap soit direct (comme les matériaux III-V ou le CIGS) ou indirect (comme le silicium), l'absorption étant moins forte dans ce dernier cas. En première approximation, seuls les photons ayant une énergie supérieure à la largeur de bande interdite sont absorbés. Les autres traversent le matériau, on parle de transparence. Comme j'en parlerai dans le chapitre suivant, je précise que la largeur de bande interdite dépend de la température et de la concentration de porteurs. Néanmoins, les photons ayant une énergie légèrement inférieure peuvent être absorbés, car la densité d'état des bandes de valence et de conduction ne s'annulent pas à l'énergie indiquée du bord de bande, mais présente seulement une forte décroissance, qui dépend des états de queue de bande, ce qui limite la probabilité d'absorption sans l'annuler. Par ailleurs, lorsqu'il y a absorption d'un photon et d'un phonon simultanément, la somme de leur énergie doit être supérieure au gap, mais l'énergie du photon peut être légèrement inférieure au gap. Les photons ayant une énergie inférieure peuvent aussi être absorbés par absorption multi-photonique lorsque la concentration de photons est très élevée (cf. section 2.2 La photoluminescence à deux photons). Pour caractériser la capacité d'un échantillon à absorber la lumière, on peut tracer son EQE (*External Quantum Efficiency*), qui représente la probabilité d'absorption et de collecte en fonction de la longueur d'onde, comme illustré sur la figure 1.2 tracée à partir de données fournies par le logiciel SCAPS [34].

Après la photogénération, sur des échelles de temps inférieures ou de l'ordre de la picoseconde, la thermalisation a lieu. Lors de la thermalisation, les porteurs minimisent leur énergie, qu'ils perdent par émission de phonons, pour occuper les états libres les plus près des bords de bande. C'est seulement cette énergie qui pourra être collectée par le circuit électrique. Ainsi, quelle que soit l'énergie du photon incident absorbé, la même quantité d'énergie en sera récupérée. On peut alors tracer le diagramme de la figure 1.3, qui montre la quantité d'énergie récupérable du spectre solaire AM1.5 selon la longueur d'onde, à une largeur de bande interdite fixée. C'est ainsi la moitié de l'énergie solaire qui est déjà perdue par transparence et thermalisation.

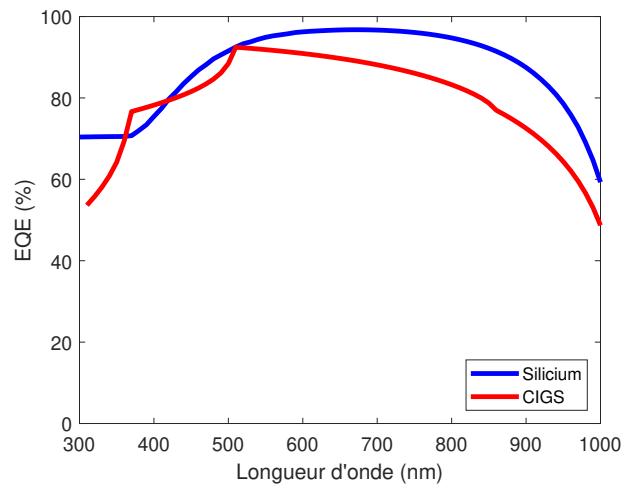


FIGURE 1.2 – Exemples de diagrammes d’EQE

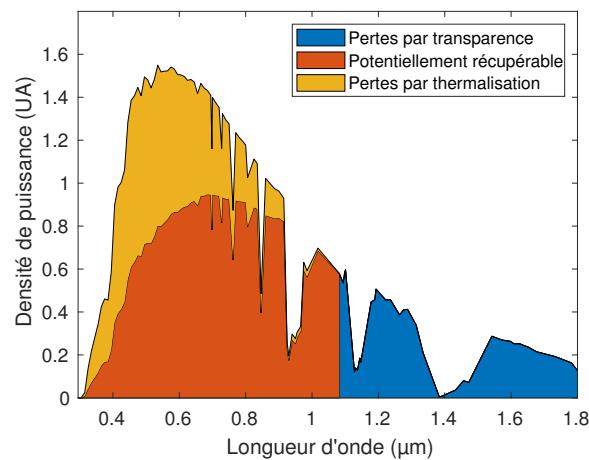


FIGURE 1.3 – Pertes par transparence et thermalisation sur le spectre solaire

## Pertes et durée de vie

Je précise que les paramètres introduits ci-après peuvent être dépendants de la température et/ou de la concentration de porteurs, même si cette dépendance n'est pas explicitée car cela sort du cadre de cette thèse.

Une fois les paires électrons-trous photogénérées, elles retournent à l'équilibre en se recombinant. Un électron passe alors de la bande de conduction à la bande de valence. Une paire électron-trou peut se recombiner de différentes manières, tel qu'illustré sur la figure 1.4, de gauche à droite :

- par l'intermédiaire d'un défaut dans la bande interdite et en émettant des phonons (recombinaison dite SRH - Shockley-Read-Hall [35][36]), selon le taux  $R_{SRH}$ ,
- par transfert d'énergie cinétique à un autre porteur libre (recombinaison Auger), selon le taux  $R_{Auger}$ ,
- en émettant un photon (recombinaison radiative), selon le taux  $R_{rad}$ ,
- par l'intermédiaire d'un défaut de surface, d'interface ou de joint de grain, selon le taux  $R_{surface}$ .

On a les équations suivantes [33] :

$$R_{rad} = Bn.p \quad (1.3)$$

avec  $B$  le coefficient de recombinaison radiative,  $n$  et  $p$  les concentrations d'électrons et de trous, respectivement. Néanmoins, tous les photons ainsi émis ne peuvent pas être collectés en dehors du matériau. En effet, le phénomène de *photon recycling* correspond au fait que des photons émis par l'échantillon par recombinaison radiative soient ré-absorbés dans le matériau avant de pouvoir en sortir, générant ainsi une nouvelle paire électron-trou qui pourra être collectée ou donner lieu à une nouvelle recombinaison. Ce phénomène est usuellement modélisé par un allongement de la durée de vie radiative via un coefficient multiplicateur, et donc une diminution du taux de recombinaison radiative.

$$R_{SRH} = \frac{v\sigma_n\sigma_p N_t(n.p - n_i^2)}{\sigma_n[n + n_i \exp((E_t - E_i)/k_B T)] + \sigma_p[p + n_i \exp((E_i - E_t)/k_B T)]} \quad (1.4)$$

avec  $v$  la vitesse thermique des porteurs, supposée ici identique pour les électrons et les trous,  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  les sections efficaces de capture des électrons et des trous, respectivement,  $E_t$  la position en énergie du défaut, et  $N_t$  sa concentration.  $n_i$  est la concentration intrinsèque du matériau, définie par :

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-\frac{E_g}{2k_B T}). \quad (1.5)$$

En faible injection et pour un semi-conducteur de type p, on a, si c'est un défaut profond :

$$R_{SRH} = \frac{n}{\tau_{SRH}} \simeq n.v\sigma_n N_t, \quad (1.6)$$

et si le défaut est proche de la bande de conduction :

$$R_{SRH} = \frac{n}{\tau_{SRH}} \simeq n.v\sigma_n N_t \cdot \frac{\sigma_p p}{\sigma_n.n_i \exp((E_t - E_i)/k_B T) + \sigma_p p}. \quad (1.7)$$

On voit alors que la durée de vie  $\tau_{SRH}$  est allongée par le mécanisme de ré-émission du défaut sur la bande de conduction, et cela d'autant plus que le défaut est proche de la bande de conduction et que la section de capture  $\sigma_n$  est grande devant  $\sigma_p$ .

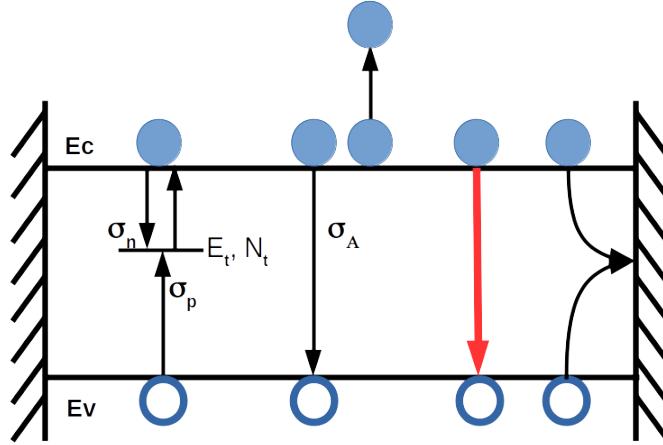


FIGURE 1.4 – Représentation graphique des mécanismes de recombinaison dans les semi-conducteurs

$$R_{Auger} = A_n(p.n^2 - n_i^2) + A_p(n.p^2 - n_i^2) \quad (1.8)$$

avec  $A_n$  et  $A_p$  les coefficients de recombinaisons Auger. Ce mécanisme, par sa dépendance en  $n^2$ , est surtout visible en forte injection.

Pour les recombinaisons de surface, on utilise le même modèle que pour les recombinaisons SRH, mais en considérant une densité surfacique de défauts  $N_s$ , et la concentration de porteurs à la surface (qui peut être différente de celle en volume dans certains cas). On a alors un taux de recombinaison par surface, qu'on peut ramener par unité de volume en divisant par l'épaisseur  $d$  de l'échantillon. En faible injection, avec un défaut surfacique profond, et lorsque les concentrations de porteurs sont homogènes, on a :

$$R_{surface} = \frac{n}{\tau_{surface}} = n \cdot \frac{SRV}{d} = n \cdot \frac{v \sigma_n N_s}{d} \quad (1.9)$$

avec  $SRV$  la vitesse surfacique de recombinaison en cm/s.

Ces différents mécanismes limitent l'efficacité des cellules, en particulier le courant car des électrons sont perdus avant d'arriver à l'électrode. Ils peuvent être mis en évidence lors des expériences de caractérisation.

Tous ces processus définissent la durée de vie des porteurs minoritaires  $\tau$  évoquée supra. On la définit par

$$R = \frac{n}{\tau} = n \cdot \left( \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{surface}} + \dots \right) \quad (1.10)$$

L'idée est que plus celle-ci est longue, plus l'électron aura le temps de rejoindre l'électrode. On définit la longueur de diffusion, qui traduit la distance que l'électron pourra parcourir, par rapport à cette durée de vie, via le coefficient de diffusion  $D$  :

$$L_d = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (1.11)$$

La durée de vie est mesurable par des techniques de photoluminescence, ce qui sera développé dans le chapitre suivant.

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai essayé de donner un aperçu du contexte général et des différents enjeux liés au domaine du photovoltaïque, puis j'ai introduit quelques notions de physique des semi-conducteurs que j'utiliserais par la suite.

Le photovoltaïque est aujourd’hui largement soutenu par les institutions publiques, ce qui a permis à la recherche de progresser, à des entreprises de prospérer et l’installation de nombreux systèmes PV qui produisent aujourd’hui une part non négligeable de l’électricité, en France et dans d’autres pays. Cependant, des questions essentielles pour l’avenir du réseau électrique et de l’approvisionnement en électricité restent à creuser, dont le stockage de l’énergie et les réseaux intelligents pour compenser l’intermittence de la production photovoltaïque (et éolienne), ou encore la minimisation de l’impact environnemental de ces technologies pour en assurer la soutenabilité sur le (très) long terme.

## Chapitre 2

# Méthodes de caractérisation par photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un phénomène physique qui est exploité pour caractériser des matériaux semi-conducteurs, permettant d'en déterminer certaines propriétés physiques pour prédire et améliorer l'efficacité et la fiabilité des composants. Son intérêt principal est que les techniques de caractérisation reposant sur la PL sont sans-contact et rapides. Cela permet de caractériser le matériau, avant la pose des contacts électriques, qui complexifie l'analyse et peut potentiellement dégrader les performances. La caractérisation peut se faire à différentes étapes de fabrication (du matériau brut au panneau installé) et ainsi surveiller l'évolution des propriétés au cours du processus de fabrication (contrôle qualité, détection de défauts,...) et durant la période de fonctionnement du système. [37][38] La photoluminescence est aujourd'hui une technique reconnue, notamment pour déterminer la durée de vie des porteurs. En 2005, Trupke et Bardos ont intitulé leur article *Photoluminescence : a surprisingly sensitive lifetime technique*[39], et de nombreux articles ont été publiés sur le sujet (cf. infra).

Pour réaliser ce type d'expérience, le matériau est éclairé par un laser ou une diode laser, ce qui permet d'avoir une excitation lumineuse monochromatique dont on connaît la longueur d'onde et la puissance, deux paramètres dont nous verrons l'importance. Cela va causer une photogénération, c'est-à-dire que les photons absorbés vont générer des paires électrons-trous dans le matériau, selon un profil exponentiel tel qu'évoqué dans la section 2.2. La capacité d'un matériau ou d'un échantillon à absorber la lumière dépend de la longueur d'onde de celle-ci et est caractérisée par ce qu'on appelle le coefficient d'absorption (pour un matériau, en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'absorbance (pour un échantillon, en pourcentage de la lumière incidente). Les paires électrons-trous vont ensuite disparaître (c'est le retour à l'équilibre) par l'intermédiaire des différents chemins de recombinaisons exposés supra (SRH, Auger, radiatif, recombinaison de surface). Les recombinaisons radiatives vont émettre des photons, et ce sont eux que l'on va collecter pour en déduire des informations sur le matériau.

D'autres expériences sont basées sur la luminescence : la cathodoluminescence, où l'excitation est un faisceau d'électron envoyé sur l'échantillon, ou encore l'électroluminescence, où l'excitation est électrique, mais qui nécessite donc que la cellule soit complète (ou du moins qu'il y ait deux contacts électriques).

La photoluminescence peut être étudiée par différentes approches expérimentales, complémentaires entre elles. Afin de montrer les possibilités offertes par l'étude de la PL, je vais exposer brièvement la PL spectrale et ses variantes, ainsi que la PL à deux photons

qui est une technique assez récente, puis je m'attarderais davantage sur la TRPL (*Time-Resolved PhotoLuminescence*) et la MPL (*Modulated PhotoLuminescence*) qui est le cœur de ce manuscrit.

Pour illustrer les différences de popularité entre ces techniques, on peut comparer le nombre de résultats donnés par le Web of Science™ pour différentes recherches :

- Photoluminescence AND semiconductors : 31 371 résultats dont 8 452 sur la période 2016-2020
- Photoluminescence AND solar : 15 951 résultats
- Photoluminescence AND semiconductors AND spectr\* : 17 872 résultats dont 4 596 sur la période 2016-2020
- ("transient photoluminescence" OR "time-resolved photoluminescence") : 6 654 résultats
- ("transient photoluminescence" OR "time-resolved photoluminescence") AND (semiconductor OR solar) : 2 936 résultats dont 1 147 sur la période 2016-2020
- Photoluminescence AND "frequency domain" OR "modulated photoluminescence" : 204 résultats dont 67 sur la période 2016-2020
- "two-photon" AND photoluminescence AND (semiconductor OR solar) : 359 résultats dont 139 sur la période 2016-2020

Ces résultats ne sont pas dénués de limites pour leur interprétation, dû au fait que certaines techniques peuvent être dénommées différemment selon les auteurs (et donc leurs articles non comptabilisés ici) et que tous les articles scientifiques ne sont pas indexés sur le site. Néanmoins, les ordres de grandeurs sont significatifs.

Cela montre les utilisations plus anciennes de la PL : l'étude spectrale et la TRPL. On note aussi que la TRPL a fait l'objet d'environ dix fois plus d'études que la MPL.

La PL peut aussi permettre de faire de l'imagerie, c'est-à-dire de mesurer des caractéristiques du matériau en différents points. C'est ce qu'ont montré Trupke et al. dans [38]. En effet, certains matériaux utilisés pour le photovoltaïque sont polycristallins, et les grains peuvent avoir des propriétés différentes les uns des autres. Ils ont réalisé une expérience d'imagerie sur un échantillon de  $8,5 \times 8,5 \text{ cm}^2$  avec une résolution spatiale de  $130 \mu\text{m}$  en 1,5 s.

Il existe d'autres techniques utilisant la PL, comme la micro-photoluminescence confocale, utilisée par Roigé et al. dans [40]. Grâce à un dispositif optique, ils arrivent à collecter la PL émise à différentes profondeurs. Cette technique a été utilisée pour réaliser des études à haute résolution spatiale, pour analyser des défauts ou encore pour estimer des concentrations de dopants.

De nouvelles plateformes combinant différentes méthodes existent aussi, comme la TR-FLIM (*TRansient FLuorescence IMaging*) qui permet d'accéder à l'évolution temporelle de la PL émise en différents points, ou la PL hyperspectrale qui permet d'accéder au spectre de la PL émise en différents points. [41]

## 2.1 La photoluminescence spectrale

Dans cette technique, ce qui nous intéresse est le spectre de la PL sous un éclairage constant, c'est-à-dire la luminescence émise en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie) des radiations. L'allure typique d'un spectre de luminescence est présentée sur la figure 2.1.

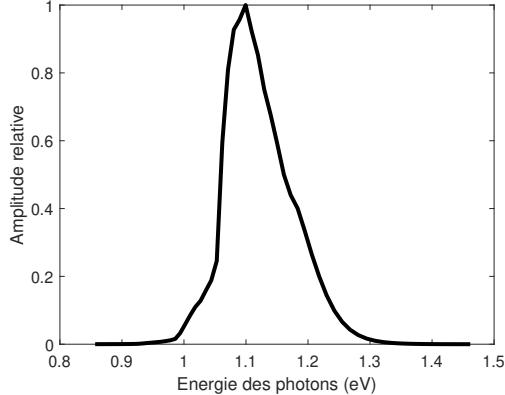


FIGURE 2.1 – Allure d'un spectre de luminescence

### 2.1.1 Modèle théorique

Dans [42], Würfel développe un modèle analytique pour rendre compte du phénomène de luminescence des semi-conducteurs. En effet, contrairement à ce qui est décrit par la loi de Planck, il s'agit de radiations non-thermiques. Würfel quantifie cette luminescence avec la loi de Planck généralisée en introduisant un potentiel chimique aux paires électrons-trous, directement lié à la séparation des quasi-niveaux de Fermi.

Les quasi-niveaux de Fermi ( $\eta_c$  pour les électrons et  $\eta_v$  pour les trous) sont définis par les équations suivantes, avec  $D(\epsilon)$  la densité d'états du matériau, par unité de volume et d'énergie. La densité d'états occupés dans la bande de conduction à l'énergie  $\epsilon$  est :

$$n(\epsilon) = D(\epsilon) \left[ \exp\left(\frac{\epsilon - \eta_c}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (2.1)$$

et de manière similaire, la densité d'états libres dans la bande de valence est :

$$n_u(\epsilon) = D(\epsilon) \left( 1 - \left[ \exp\left(\frac{\epsilon - \eta_v}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \right). \quad (2.2)$$

Étant donné que l'émission d'un photon est liée à la recombinaison d'une paire électron-trou, c'est la différence de potentiel électrochimique qui va être déterminante, c'est-à-dire la différence entre les quasi-niveaux de Fermi  $\Delta\mu$ .

Würfel arrive ainsi à la loi de Kirchhoff généralisée pour avoir le spectre d'émission d'un échantillon, en  $J^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ , tel que  $j_\gamma(\hbar\omega)d(\hbar\omega)$  est le flux de photons émis dans un intervalle d'énergie  $d(\hbar\omega)$  :

$$j_\gamma(\hbar\omega) = a(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 c^2 \hbar^3} \left( \exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}, \quad (2.3)$$

avec  $a(\hbar\omega)$  l'absorbance de l'échantillon.

Bercegol, dans sa thèse [41], regarde l'influence de quelques paramètres sur le spectre obtenu par l'équation précédente :

- Il fait varier la température entre 270 et 330K, et cela impacte la partie haute énergie, qui décroît plus lentement lorsque la température augmente.
- L'écart entre les quasi-niveaux de Fermi ne change que l'intensité, mais pas la forme du spectre.

- La largeur de la bande interdite impacte la position du pic du spectre. En effet, la PL est usuellement centrée en énergie sur la valeur de la largeur de la bande interdite.
- La queue de bande impacte la partie basse énergie. Plus la densité d'états décroît fortement au niveau des limites de bande de valence ( $E_v$ ) et de conduction ( $E_c$ ), plus cette partie du spectre est verticale.

Ainsi, les différentes parties du spectre de la PL sont révélatrices de divers paramètres du matériau, ce qui rend possible son analyse. Würfel, toujours dans [42], insiste sur le fait que le spectre de la PL reflète l'état de l'échantillon, ce qui fait de la spectroscopie un outil puissant d'étude des matériaux. Bercegol a utilisé cela pour développer un algorithme qui retrouve les paramètres du matériau en minimisant la distance avec le spectre mesuré.

Pour illustrer l'intérêt de l'analyse du spectre, je vais présenter quelques applications.

### 2.1.2 Impact de la réabsorption

Grâce à la technique de micro-PL, il est possible de regarder la PL émise à une profondeur donnée, et non pas de tout l'échantillon. Pour analyser le spectre obtenu, il est nécessaire de tenir compte de la réabsorption ayant lieu entre la position d'émission visée et la détection. Roigé et al. [40] ont étudié ce phénomène et son impact sur le spectre. Étant donné qu'il y a davantage de réabsorption dans la partie haute énergie du spectre (où le coefficient d'absorption est plus élevé), ils observent une diminution de la PL dans cette zone, ce qui modifie la forme du spectre, et crée donc un décalage vers les basses énergies (phénomène dit de *red shift*).

Dans le cas général (donc pas de la micro-PL), Würfel [42] met en avant le fait que ce qui peut modifier le spectre est la réabsorption dans une zone où les paires électrons-trous ont un potentiel chimique différent de celui où le photon absorbé a été émis.

### 2.1.3 Impact du dopage

Casey et Stern, dans [43], ont développé un modèle analytique exprimant la largeur de bande interdite et le spectre de luminescence du GaAs en fonction du dopage, lorsque celui-ci est élevé (supérieur à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). En accord avec les résultats expérimentaux, ils montrent que le dopage réduit la largeur de bande interdite (c'est le phénomène dit de *bandgap narrowing*). Cela leur a également permis de montrer une diminution du coefficient de recombinaison radiative à dopage élevé (de  $3,2$  à  $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  lorsque le dopage varie de  $1,2 \cdot 10^{18}$  à  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

Roigé et al. [40], ont utilisé le même principe sur le silicium cristallin. Alors que les méthodes traditionnelles pour évaluer le dopage consistent à faire une étude en température, ils ont développé une méthode à température ambiante, lorsque le silicium est fortement dopé. En effet, à partir d'un dopage de  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ils observent également une modification du spectre de la PL, qui s'élargit vers les faibles énergies, du fait d'une diminution de la largeur de bande. Pour rendre compte de ce phénomène, ils calculent le centre de masse du spectre qui se décale nettement vers les basses énergies lorsque le dopage augmente. De plus, dans ce cas, il y a davantage de réabsorption dans la partie haute du spectre, ce qui cause une décroissance plus rapide du spectre dans la partie haute énergie. Cela permet de déduire le dopage de l'échantillon en fonction du centre de masse du spectre mesuré.

#### 2.1.4 Étude en température

Une variante de la PL spectrale consiste à regarder le spectre à différentes températures, pour mesurer l'évolution des paramètres en fonction de la température et/ou détecter des signatures particulières.

Par exemple, l'augmentation de la température peut augmenter les taux de recombinaisons de certains mécanismes, ce qui affaiblit l'intensité de la PL émise. [44] Junling et al., dans [45], utilisent ce phénomène en traçant l'intensité en fonction de  $1000/T$  (pour une température  $T$  allant de 10 à 270 K) et en utilisant un modèle, ils parviennent à obtenir la position en énergie des défauts. Cela leur permet de décrire l'impact de l'irradiation par des électrons d'énergie 1 MeV et 11,5 MeV sur une cellule multijonction GaInP/GaAs/Ge, pour simuler un contexte spatial et étudier les performances de la cellule dans un tel contexte.

Liu et al. [44] ont analysé l'évolution du spectre de matériaux pérovskites ( $\text{MAPbBr}_3$  et  $\text{MAPbI}_3$ ) en fonction de la température, entre 78 et 320 K, et ont pu relier cette évolution au changement de phase de la pérovskite. Ils ont notamment observé un décalage vers les hautes énergies (*blue shift*) du pic de PL, accompagné d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur du spectre.

## 2.2 La photoluminescence à deux photons

La principale limite des techniques de photoluminescence à un photon est la forte sensibilité aux recombinaisons de surface et la difficulté à séparer ces dernières des recombinaisons de volume. Si les premières peuvent être modifiées par un traitement de surface, les dernières sont liées principalement à la fabrication du matériau. Pour accéder au cœur du volume, il faut que la photogénération ne se fasse plus majoritairement à la surface. Pour cela, on peut exploiter un phénomène dont Maria Göppert-Mayer a démontré la possibilité théorique en 1930, l'absorption à deux photons. [46]

### 2.2.1 Modélisation

L'excitation est alors réalisée avec des photons d'une énergie inférieure à la largeur de la bande interdite. Le matériau est alors transparent (les photons traversent le matériau sans photogénérer de paires électrons-trous), mais lorsque la concentration de photons est suffisante, alors deux photons peuvent être absorbés simultanément pour générer une paire électron-trou. Maria Göppert-Mayer montre que cette double absorption est proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse, et met en avant la nécessité d'intensités lumineuses élevées pour l'observer. Il s'agit donc d'un phénomène optique non-linéaire, et c'est cette non-linéarité qui permet des caractérisations différenciantes.

A partir de ce phénomène, en modifiant le profil d'intensité lumineuse grâce à des dispositifs optiques, il est possible de modifier le lieu de photogénération. Cette expérience peut ensuite être faite à différentes profondeurs (et à différents endroits si on s'intéresse aux inhomogénéités spatiales). Si la photogénération est proche de la surface, alors on sera davantage sensible aux recombinaisons de surface que si la photogénération en est éloignée. L'éloignement nécessaire pour ne plus subir l'influence de la surface dépend de la mobilité des porteurs dans le matériau, il faut être à au moins une fois la longueur de diffusion des surfaces (cf. infra). C'est une technique relativement récente pour l'étude des semi-conducteurs pour le PV, mais déjà en usage en biologie où est utilisée aussi la

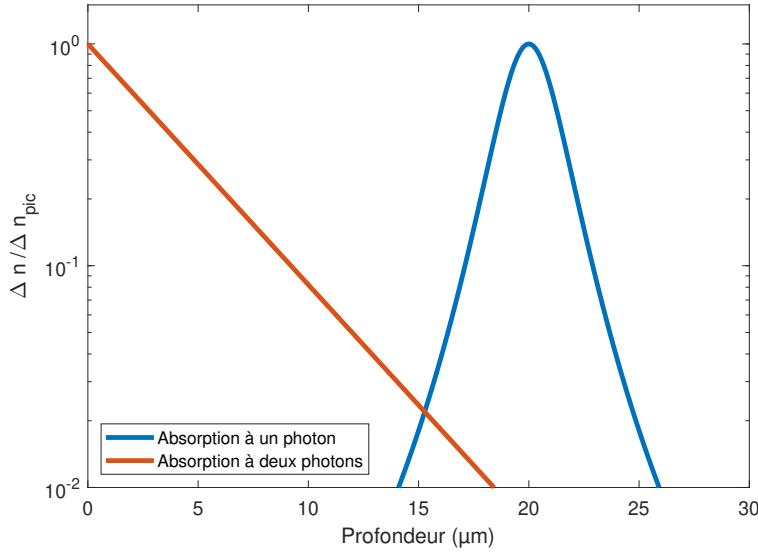


FIGURE 2.2 – Profils de photogénération obtenus par absorption à un et à deux photons

photoluminescence à trois photons, sur le même principe mais demandant davantage de concentration.

Barnard et al. [47] indiquent que pour un échantillon homogène bien passivé (pour que les recombinaisons de surface soient négligeables) la durée de vie mesurée par cette technique et par la photoluminescence à un photon doit donner les mêmes résultats car ce sont les mêmes phénomènes qui interviennent une fois les porteurs photogénérés.

En pratique, pour que l'absorption à deux photons ait lieu de manière significative, on utilise des lasers pulsés qui permettent d'avoir une puissance pic suffisante, ainsi qu'un dispositif optique permettant de concentrer le faisceau laser. Shao et al. [48] montrent une caractérisation tridimensionnelle de la zone de photogénération, et l'impact de la puissance de l'excitation sur les résultats.

En utilisant les équations développées dans [49] par Chin et al., le profil de photogénération obtenu est présenté sur la figure 2.2, et comparé à celui obtenu par absorption à un photon. Pour l'absorption à deux photons, on observe qu'à  $3 \mu m$  du lieu de photogénération maximale, la photogénération est de 9% de celle du maximum, et à  $5 \mu m$  elle est de 2%. Pour l'absorption à deux photons, j'ai supposé une longueur d'onde d'excitation de  $1,55 \mu m$ , et pour celle à un photon j'ai supposé un coefficient d'absorption de  $2500 \text{ cm}^{-1}$ .

On peut utiliser la PL à deux photons soit pour observer le spectre, soit pour observer la décroissance de la PL en fonction du temps, et donc les temps caractéristiques à différentes profondeurs pour en déduire le temps de vie effectif du volume ( $\tau_{bulk}$ ) et celui de la surface. [49][50][51][52]

## 2.2.2 Limites

Malheureusement, cette technique se heurte à certaines difficultés. Comme la PL est émise en profondeur, il y a de la réabsorption avant qu'elle ne soit collectée, ce qui entraîne un décalage vers le rouge du spectre mesuré (*red-shift*) car ce sont surtout les photons les plus énergétiques qui sont réabsorbés. Selon les matériaux, il peut aussi y avoir du *photon recycling*, c'est-à-dire qu'il faut tenir compte du fait que les porteurs photogénérés par la

réabsorption donnent lieu à des recombinaisons radiatives qui altèrent la mesure. Dans les échantillons multi-couches et/ou polycristallins, les interfaces et joints de grains sont des lieux où il peut y avoir plus de défauts et plus de recombinaisons rapides. La durée de vie n'est alors pas toujours uniforme en profondeur, et il faut prendre en compte leur potentiel impact sur la mesure. [51] Par ailleurs, la structure de bande impacte les recombinaisons et la séparation des porteurs. Un travail de modélisation est alors nécessaire pour séparer les différentes composantes. [50]

Comme montré sur la figure 2.2, la zone de photogénération n'est pas ponctuelle mais occupe une certaine profondeur, ce qui limite la résolution spatiale lors d'un scan en profondeur. La longueur de diffusion limite également la précision. En effet, même si la photogénération est localisée, les porteurs de charges se déplacent ensuite et la PL va donc être sensible à ce qui se passe en dehors de cette zone restreinte (surface, interface, joint de grain, inhomogénéité). [52] Dans la modélisation de la 2P-TRPL (*2-photon-TRPL*) proposée par [49], la photogénération se fait sur quelques  $\mu m$  de haut, il faut donc un échantillon suffisamment épais, ce qui augmente la réabsorption et donc complique l'analyse pour des matériaux à courte durée de vie. Cette hauteur de photogénération rend difficile l'exploitation et l'interprétation de résultats sur des couches minces, a fortiori lorsqu'il s'agit d'un empilement de couches de quelques centaines de nanomètres comme dans certaines cellules basées sur des matériaux III-V. Il semblerait que sur des échantillons fins (d'une épaisseur de l'ordre du micromètre), la photogénération soit plutôt uniforme, ce qui est différent par rapport à la photogénération traditionnelle à un photon. [51] De plus, Chin et al. [49] se sont intéressés aux matériaux III-V mais avec un coefficient d'absorption relativement faible par rapport à la littérature, ce qui leur permet de négliger le *photon recycling*. Par ailleurs cet article montre que cette technique nécessite un échantillon de silicium épais, car la longueur de diffusion étant importante, une épaisseur de 100  $\mu m$  ne suffit pas à négliger les recombinaisons de surface lorsqu'on le sonde en son milieu (bien que la photogénération en surface soit quasi-nulle).

Chin et al. [49] déduisent de leur analyse que les conditions suivantes doivent être respectées pour obtenir la durée de vie des porteurs minoritaires et s'affranchir des effets de surface :

$$\begin{cases} d \geq L_d, \\ d \geq SRV \times \tau_{bulk}, \end{cases} \quad (2.4)$$

avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $L_d$  la longueur de diffusion des porteurs minoritaires,  $SRV$  la vitesse surfacique de recombinaison, et  $\tau_{bulk}$  la durée de vie des porteurs minoritaires.

Certains auteurs soulignent également des difficultés expérimentales, notamment une déformation du profil de photogénération en raison d'aberrations optiques. [49]

## 2.3 La photoluminescence résolue en temps (TRPL)

Dans cette technique, on ne s'intéresse plus à l'énergie des photons mais à leur nombre en fonction du temps. On mesure la décroissance de la PL au cours du temps en réponse à une excitation lumineuse donnée. La TRPL (*Time-Resolved PhotoLuminescence*) est une méthode rapide, directe et sans contact, qualifiée comme un outil puissant par Ahrenkiel dès 1992 [53]. On peut citer différentes variantes :

- L'échantillon est à l'obscurité à l'équilibre et on envoie une impulsion lumineuse.

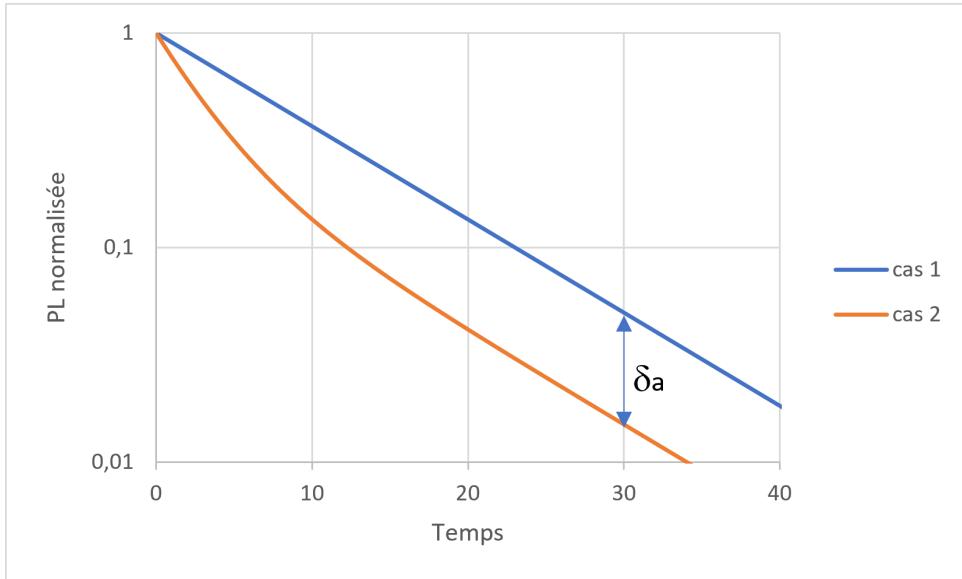


FIGURE 2.3 – Illustration du principe de la TRPL, avec une décroissance exponentielle (cas 1) et une décroissance bi-exponentielle (cas 2)

- L'échantillon est éclairé de manière continue en régime permanent, puis on réduit brusquement la luminosité, soit un peu, soit jusqu'à l'extinction du laser.

C'est ce dernier cas qui est illustré de manière schématique sur la figure 2.3, où on peut voir la décroissance de la PL au cours du temps. C'est l'étude de cette décroissance qui va permettre de caractériser l'échantillon, et en particulier la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, la décroissance de la PL est modélisée par une fonction exponentielle (cas 1), ou par une somme de fonctions exponentielles (cas 2), pour en déduire notamment un temps de vie effectif.

Pour le CIGS, des mesures ont mis en évidence un déclin bi-exponentiel de la PL, c'est-à-dire une somme de deux exponentielles indépendantes, avec la seconde constante de temps très grande devant la première. Les auteurs de [54] émettent l'hypothèse que cela est dû à la présence d'un défaut se comportant comme un piège à porteurs minoritaires, avec une énergie d'activation aux alentours de 0,25 eV.

Expérimentalement, la décroissance de la PL est cependant constituée de plusieurs parties, ce qui rend l'interprétation plus complexe, notamment pour le début de la décroissance. Néanmoins, Vidon et al. ont récemment développé une méthode exploitant ce début de décroissance pour en déduire différents paramètres du matériau. [55]

### 2.3.1 Analyse théorique

Maiberg et al. ont publié, entre 2014 et 2017, une série d'articles dédiée à l'étude théorique de la TRPL, concernant la décroissance depuis un état stationnaire [32], la décroissance suite à une impulsion lumineuse [56], l'impact des défauts de type piège [57], ou encore l'impact des inhomogénéités spatiales [58]. Je m'appuierai également sur un article plus ancien d'Ahrenkiel publié en 1992 [53].

Ahrenkiel, dans [53], montre que sous certaines hypothèses (faible injection, pas de flux de porteurs en dehors de la zone de collecte de la PL, pas de *photon recycling*), on peut définir une durée de vie effective des porteurs minoritaires  $\tau$  indépendante du niveau d'injection, et que le déclin de PL (ou plus exactement de l'intensité de la PL  $I_{PL}$ ) est

l'image directe de la décroissance mono-exponentielle des porteurs minoritaires. On a :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau}, \quad (2.5)$$

et

$$I_{PL} \propto \frac{1}{\tau_{rad}} \int_V \Delta n(r, t) dV = \frac{N_0}{\tau_{rad}} e^{-t/\tau}, \quad (2.6)$$

avec  $\tau_{rad}$  la durée de vie radiative, et  $N_0$  le nombre de porteurs minoritaires dans l'échantillon à l'instant initial.

Les auteurs de [32] indiquent qu'une application pertinente de la TRPL est la caractérisation des centres recombinants. En effet, si la recombinaison SRH est le mode de recombinaison principal, alors on peut approcher la durée de vie de l'échantillon par  $\tau_{SRH}$  et en déduire les densités de défauts dans le volume.

D'après [56], lorsque l'excitation se fait par une impulsion gaussienne, il faut prendre en compte le temps d'homogénéisation des porteurs en profondeur, qui dépend de la mobilité  $\mu$ . Pour les temps courts après l'excitation (de l'ordre de la nanoseconde pour le CIGS, mais cela dépend de  $\mu$ ), la PL n'est émise que depuis la zone supérieure où il y a eu photogénération. Pour des temps plus longs, on peut considérer que la PL vient de tout l'échantillon. En forte injection on peut ainsi voir la constante de temps liée à la diffusion  $\tau_{diff}$  :

$$\tau_{diff} = \frac{d^2}{2\pi^2 D}, \quad (2.7)$$

avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon et  $D$  le coefficient de diffusion lié à la mobilité par la relation d'Einstein.

Cependant, en faible injection et pour un échantillon sans recombinaison de surface, la PL ne dépend que du nombre de porteurs photogénérés, et pas de la diffusion. En effet, la durée de vie est la même partout et indépendante de la concentration des porteurs.

Ahrenkiel, dans [53], explique que l'utilité de considérer les recombinaisons Auger dépend du dopage, et que celles-ci peuvent même dominer dans des échantillons de GaAs fortement dopés. Il indique également qu'il peut être nécessaire de tenir compte de la réabsorption et du *photon recycling*. Ce sont en effet des mécanismes importants sur des échantillons de GaAs de plus d'un micromètre d'épaisseur. Il modélise cela en multipliant  $\tau_{rad}$  par  $\phi > 1$ , ce qui correspond à une augmentation de la durée de vie. De manière similaire, on peut dire que le *photon recycling* augmente la longueur de diffusion efficace. Ce phénomène est aussi étudié par Maiberg et Scheer dans [32].

### 2.3.2 TRPL en forte injection

Des études ont été faites pour montrer l'intérêt d'effectuer l'expérience de TRPL à plusieurs niveaux d'injection.

Lorsque le niveau d'injection augmente, et que la recombinaison se fait majoritairement par un centre recombinant (associé à la durée de vie  $\tau_{SRH}$ ), on constate une augmentation de la constante de temps de la décroissance de la PL. Cela est dû au fait que le défaut devient de plus en plus occupé, ce qui limite le taux de recombinaison. Dans ce cas, le déclin commence avec une décroissance lente, puis une décroissance plus rapide quand le défaut n'est plus saturé. [32] Ahrenkiel constate aussi cela. [53] Avec  $N_a$  la concentration de dopants (dans un semi-conducteur de type p), et  $I = \Delta n/N_a$ , il montre que :

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I + I^2}{\tau_n(1 + I) + \tau_p I}. \quad (2.8)$$

On a donc en faible injection,  $\tau_{SRH} = \tau_n$  et en forte injection  $\tau_{SRH} = \tau_n + \tau_p$ , avec

$$\tau_i = (v\sigma_i N_t)^{-1}, \quad (2.9)$$

avec  $v$  la vitesse thermique des porteurs,  $\sigma$  la section efficace de capture, et  $N_t$  la concentration de défauts.

L'équation (2.8) permet à Ahrenkiel de bien rendre compte de la décroissance de PL observée expérimentalement. On note aussi que dans ce cas, le déclin n'est pas exponentiel mais courbé, puisque que les constantes de temps  $\tau_{SRH}$  et  $\tau_{rad}$  dépendent de la concentration des porteurs, et varient donc au cours de la décroissance, jusqu'à retrouver des conditions de faible injection.

Lorsque le niveau d'injection est encore augmenté, la constante de temps diminue sous l'effet de l'augmentation des recombinaisons radiatives. Ainsi, si on trace la constante de temps en fonction de l'injection, alors celle-ci passe par un maximum. [32]

Trupke et Bardos, dans [39], ont vérifié, sur des substrats de silicium, que le déclin de PL observé expérimentalement en forte injection est bien proportionnel au carré de  $\Delta n$ , puis qu'il présente une décroissance exponentielle dans la partie à faible injection.

On peut noter que les articles mentionnés ici n'étudient pas l'impact des recombinaisons Auger dans les conditions de forte injection, bien que celles-ci puissent devenir prépondérantes.

### 2.3.3 Présence d'un piège à porteurs minoritaires

Dans [57], Maiberg et al. étudient l'impact sur la TRPL, après une impulsion lumineuse, des défauts proches de la bande de conduction ou de valence faisant du piégeage / dé-piégeage (*shallow traps* en anglais). Ils montrent qu'un tel niveau piège augmente artificiellement la constante de temps associée à la décroissance de la PL, et complique l'analyse des mécanismes de recombinaison. Suite à un développement analytique basé sur les équations de continuité, ils montrent que le déclin obtenu est bi-exponentiel, de la forme :

$$n(t) = Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}, \quad (2.10)$$

avec  $A$  et  $B$  deux constantes.

Les auteurs regardent l'influence des constantes de temps associées à la capture  $\tau_c$  et à l'émission  $\tau_e$  sur le déclin. Ils en déduisent qu'il faut que la capture par le piège soit suffisamment rapide par rapport aux autres constantes de temps de recombinaisons (représentées par une durée de vie effective  $\tau_n$ , liée aux recombinaisons radiatives et/ou à un défaut profond de type centre recombinant) pour que ce phénomène soit visible.

Si on a  $\tau_e \gg \tau_c$  et  $\tau_c < \tau_n$ , alors on a les approximations suivantes :

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_e} \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_n}\right), \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\tau_c}{\tau_n \tau_e}. \quad (2.12)$$

Le déclin rapide ( $\tau_1$ ) peut alors être associé à la capture par le piège et aux mécanismes de recombinaison, et le déclin plus lent ( $\tau_2$ ) à la ré-émission des porteurs sur la bande de conduction et leur re-capture ou recombinaison. En effet, aux temps longs, la recombinaison est limitée par la vitesse de ré-émission du piège.

Dans le cas d'un train d'impulsion (ce qui est usuellement le cas expérimentalement), le piège n'a pas le temps de se vider complètement entre deux impulsions, et il y a alors une convergence vers un état où le piège présente une occupation moyenne. Cette occupation moyenne reste cependant faible et sans impact si les conditions de faible injection sont réunies.

Les auteurs ont aussi regardé le cas où les pièges ne sont pas tous à la même énergie, mais répartis selon une distribution gaussienne. Si chaque piège ne peut interagir qu'avec la bande de conduction et pas directement avec les autres pièges, alors, ils observent que la décroissance de PL devient courbe (en échelle semi-logarithmique, comme sur la figure 2.3). Cela est dû à la superposition d'un nombre infini de courbes exponentielles avec des constantes de temps différentes,  $\tau_e$  étant directement liée à la position en énergie.

Ils ont ensuite proposé une méthode pour accéder directement à  $\tau_n$ , sans que celui-ci soit masqué par le phénomène de piégeage. Après avoir montré que passer en forte injection, diminuer la température ou utiliser une polarisation lumineuse n'était pas satisfaisant, ils ont montré l'impact d'une augmentation de la température. L'idée est d'augmenter la température de telle sorte que  $\tau_e$  (qui présente une dépendance exponentielle à la température) devienne petit devant  $\tau_c$ , de telle sorte que lorsqu'un électron est capturé, il est presque aussitôt ré-émis. Cela est visible pour une augmentation relativement faible de la température. Ils observent que la constante de temps  $\tau_2$  est divisée par un facteur 4 lorsque la température passe de 300 à 330K. S'il n'y avait pas de niveau piège, les auteurs estiment que  $\tau_2$  n'aurait diminué que d'un quart.

Si  $\tau_n$  est lié à un centre recombinant alors, expérimentalement, il dépend de  $T$  avec un exposant -3. Ce qui nous donne l'évolution suivante de  $\tau_2$  en fonction de la température.

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\tau_c}{\tau_n \tau_e} \propto \exp\left(\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) T^{-3}. \quad (2.13)$$

Cela correspond bien à ce qui est observé expérimentalement entre 296K et 334K dans [54]. Cela permet, en comparant les résultats expérimentaux à des simulations, d'en déduire les paramètres du niveau piège présent dans l'échantillon : une énergie d'environ 0,2 eV sous la bande de conduction, une section efficace de capture des électrons d'environ  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>, et une densité de pièges d'environ  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Les auteurs notent que la position en énergie est cohérente avec de précédents résultats trouvés par des techniques différentes, mais que la section efficace de capture trouvée est plus grande (environ  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup> dans la littérature).

### 2.3.4 Impact des inhomogénéités spatiales

Les matériaux utilisés ne sont pas tous homogènes, et c'est le cas en particulier des matériaux polycristallins. Il convient donc d'analyser l'impact de ces inhomogénéités sur les résultats de TRPL, et c'est ce que font Maiberg et al. dans [58] à propos du CIGS. Lors des mesures expérimentales, les résultats obtenus sont des moyennes sur une surface de l'ordre du mm<sup>2</sup>, ce qui correspond à environ 10 000 grains, chacun ayant potentiellement des propriétés différentes : variation de la largeur de bande interdite de l'ordre de quelques dizaines de meV due à une composition légèrement différente, variation du niveau de dopage, variation dans les défauts présents. Les auteurs montrent que si le premier effet n'est

pas visible sur la TRPL, le deuxième peut conduire à une décroissance bi-exponentielle, et le dernier à une décroissance courbée.

Les auteurs de [58] se sont aussi intéressés à la diffusion latérale, en dehors de la zone excitée. Ils ont montré que si la collecte de la PL se faisait sur tout l'échantillon, alors cette diffusion ne modifiait pas le déclin de TRPL.

On peut aussi faire de l'imagerie, comme indiqué dans [58], afin de connaître la distribution spatiale des densités de défauts. Les auteurs réalisent une étude en simulation en excitant une zone d'un diamètre d'environ  $2 \mu m$ , et en considérant la PL émise dans une région cylindrique, centrée sur le point central de la zone d'excitation, et d'un diamètre allant de 1 à  $50 \mu m$ . Ils montrent l'effet de la diffusion latérale, et le fait que la résolution spatiale obtenable est limitée par la mobilité des porteurs.

### 2.3.5 Impact des recombinaisons surfaciques

Pour caractériser un échantillon, il est important d'aller au-delà d'une simple durée de vie effective et de pouvoir différencier les recombinaisons en volume de celles ayant lieu à la surface, dans le but de savoir quels paramètres il faut améliorer.

Ahrenkiel, dans [53], définit une durée de vie effective  $\tau_{eff}$  en présence de recombinaisons de surface, modélisées par une vitesse surfacique de recombinaison (SRV).

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2.SRV}{d}. \quad (2.14)$$

Pour identifier  $\tau_{bulk}$  et SRV, il propose de construire deux échantillons identiques mais d'épaisseur différentes et de faire les mesures sur chacun. On obtient ainsi un système de deux équations à deux inconnues que l'on peut résoudre.

Maiberg et Scheer, dans [32], indiquent que si les recombinaisons de surface sont dues à des défauts profonds et que les conditions expérimentales sont en faible injection, alors on peut considérer SRV indépendant du niveau d'injection (et donc constant au cours du déclin). Le taux de recombinaison dû à ces défauts de surface dépend de la concentration de porteurs en surface  $\Delta n_s$ , qui peut être différente de celle du volume. Dans le cas d'une illumination constante, ils estiment à partir d'un calcul analytique :

$$\Delta n = \left(1 + \frac{2d.SRV}{5D}\right) \Delta n_s. \quad (2.15)$$

On remarque que les deux concentrations sont à peu près égales si SRV n'est pas trop grand. Si SRV est grand alors les recombinaisons de surface sont saturées et limitées par la diffusion.

Dans le cas d'une excitation par une impulsion, Maiberg et Scheer [56] montrent que dans le cas où il y a des recombinaisons en surface avant et une faible mobilité, alors le déclin de TRPL présente dans les temps courts une forte décroissance. Ils proposent une expression complexe pour modéliser l'impact des recombinaisons de surface sur le déclin de PL. Lorsque SRV n'est pas trop grand (inférieur ou de l'ordre de 1000 cm/s), on peut l'approximer par :

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{S_f S_b}{D} + \frac{S_f + S_b}{d}. \quad (2.16)$$

$S_f$  et  $S_b$  font référence aux valeurs de SRV en face avant (*front*) et en face arrière (*back*).

Kanevce et al. [59], en 2012, ont développé une méthode permettant d'améliorer l'interprétation des résultats et d'effectuer des caractérisations rapides. Grâce à des simulations,

ils ont pu montrer l'impact des recombinaisons surfaciques sur la décroissance de la TRPL sur une cellule à base de CdTe ( $\text{SnO}_2$  / CdS / CdTe). La méthode proposée se base sur la réalisation de deux expériences de TRPL à deux longueurs d'ondes différentes, et la mesure de la constante de temps de décroissance de la PL pour chacune. En effet, les longueurs d'onde courtes sont davantage absorbées en surface et donc la PL qui en résulte est plus affectée par les recombinaisons surfaciques et par la présence de la jonction PN. Ils ont donc construit un diagramme donnant la constante de temps mesurée (sous forme d'isopotentielles) en fonction de la SRV et de la durée de vie en volume  $\tau_{bulk}$  pour chacune des deux longueurs d'ondes. On peut donc, grâce à ces deux graphiques, trouver l'intersection des deux isopotentielles et ainsi en déduire SRV et  $\tau_b$ .

Wang et Kampwerth [60], en 2014, ont développé une méthode basée sur une expression analytique de la TRPL pour un substrat épais de silicium. La partie expérimentale utilise le même principe que celle de Kanevce et al., il faut réaliser l'expérience de TRPL à deux longueurs d'ondes différentes. Ensuite, il faut mesurer le rapport entre les intensités de PL à l'équilibre (sous illumination constante) pour chaque longueur d'onde, ainsi que la différence asymptotique entre les deux déclins, tel qu'illustré par  $\delta a$  sur la figure 2.3. Ils ont montré que cette différence était constante à partir d'un certain moment. Enfin, il faut relier ces deux paramètres aux valeurs de SRV et  $\tau_{bulk}$ . Les deux équations analytiques faisant ce lien étant complexes, les auteurs ont tracé deux graphes en 3D donnant chacun de ces paramètres en fonction de  $\tau_{bulk}$  et SRV. Il faut donc, pour chaque graphe, prendre l'intersection de la surface obtenue avec le plan correspondant à la valeur du paramètre mesuré. On obtient ainsi deux courbes isopotentielles, et à l'intersection des deux, on peut lire les valeurs de SRV et  $\tau_{bulk}$ . Les auteurs proposent également une autre méthode pour l'interprétation, où la lecture de graphe est remplacée par un algorithme.

### 2.3.6 Impact d'une jonction PN

La structure de base d'une cellule photovoltaïque est constituée d'une jonction PN. Il est donc utile de pouvoir faire des caractérisations sur des jonctions PN et donc de savoir comment elles impactent la décroissance de la PL.

Metzger et al. [61], en 2005, ont montré que la présence d'un champ électrique due à une jonction PN complique l'interprétation des résultats expérimentaux. En effet, cela impacte la distribution des porteurs de charge et donc les taux de recombinaison. Ils ont effectué des simulations numériques de la décroissance de la PL après une courte impulsion lumineuse, pour caractériser la séparation des porteurs de charge, qui se matérialise par des signatures particulières, et ainsi différencier ce phénomène des recombinaisons des porteurs libres. A faible injection, ils observent la même décroissance pour des durées de vie comprises entre 100 ps et 100 ns, ce qui montre que c'est la séparation des charges qui est à l'origine de la décroissance de la PL. Par contre, en forte injection, la décroissance est bien liée à la durée de vie. Cela s'explique par les profils de concentration des porteurs au cours du temps (qui sont aussi bien illustrés dans [62]). Après l'impulsion, les électrons se regroupent d'un côté et les trous de l'autre, c'est la séparation des charges, due au courant de dérive (*drift*). Les taux de recombinaisons sont donc très faibles, et la décroissance de la TRPL est rapide. En effet, la PL est sensible au taux de recombinaison et non pas au nombre de porteurs. Mais lorsque le niveau d'injection augmente, alors la barrière de potentiel diminue et on a une répartition plus homogène des porteurs sur l'échelle de temps qui nous intéresse. Les auteurs soulignent également l'impact de la longueur d'onde utilisée pour l'excitation de l'échantillon. En effet, si le coefficient d'absorption est élevé,

l'impact de la jonction sera plus visible. Pour vérifier que ce qui est observé est bien lié à la jonction PN, les auteurs recommandent d'effectuer également une expérience de PCD (*Resonant-Coupled Photoconductive Decay*), qui est affectée de manière inverse par ce phénomène, et lorsque le niveau d'injection augmente, les résultats donnés par les deux expériences doivent converger, pour en déduire  $\tau_{bulk}$ .

Jundt et al. [62], en 2020, ont réalisé des simulations numériques d'expériences de TRPL sur une jonction PN (MgZnO/CdTe) soumise à une tension. Comme indiqué juste avant, la présence de la jonction PN (et de son champ électrique) fait que la durée de vie est sous-estimée. Mais en appliquant une tension aux bornes de la jonction, de l'ordre de la valeur de la tension de circuit ouvert de la cellule (1V ici), la courbure de bande disparaît, ce qui modifie le champ électrique dans la cellule, et il est alors possible d'avoir une mesure précise de la durée de vie du substrat. Les auteurs ouvrent sur la possibilité d'effectuer la mesure en photoluminescence à deux photons, avec une injection plus uniforme, ce qui pourrait permettre d'avoir directement la durée de vie sans avoir besoin de polariser la jonction.

Maiberg et Scheer, dans [56], montrent que si l'expérience se fait avec un train d'impulsion sur une jonction PN, alors il reste des porteurs précédemment photogénérés lors de l'impulsion suivante. Il y a donc une phototension persistante, ce qui empêche de mesurer la durée de vie. Néanmoins, si on est à faible injection, l'effet sera moindre et donc la mesure plus fiable.

### 2.3.7 Lien avec d'autres techniques

D'autres techniques ont des similarités avec la TRPL, et produisent des résultats équivalents. Au lieu de regarder la décroissance de la PL, on peut mesurer la décroissance du courant de court-circuit  $I_{sc}$  suite à une variation brusque de l'illumination. En 1976, Dhariwal et al. [63] ont démontré que sur une jonction PN de silicium on a l'équation suivante :

$$I_{sc} = I_0 e^{-t/\tau_1}, \quad (2.17)$$

avec  $\tau_1$  lié à la durée de vie des porteurs minoritaires et à la longueur de diffusion des porteurs, par une équation analytique.

On peut aussi regarder la décroissance de la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  suite à la coupure du courant [64] ou de l'illumination [65]. En 1966, Wilson [64] a calculé que sur des diodes de silicium, et dans des conditions de faible injection, cette grandeur est régie par l'équation suivante dès lors qu'il n'y a plus d'excitation :

$$\frac{dV_{oc}}{dt} = \frac{k_B T}{q} \frac{1}{\tau}. \quad (2.18)$$

Cela vient directement de la relation

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{k_B T}\right). \quad (2.19)$$

En 1979, Mahan et al. [65] ont montré que la méthode basée sur la décroissance suite à la coupure de l'illumination est plus fiable que celle utilisée par Wilson.

Trupke et Bardos, dans [39], ont effectué la comparaison de la PL avec des mesures de photoconductance. Ils ont trouvé la PL plus avantageuse, car avec la photoconductance, il y a une accumulation de charges dans la zone de charge d'espace, ce qui peut conduire à une surestimation importante de la durée de vie. De plus, ils soulignent que la température peut avoir un grand effet sur la conductivité, ce qui rend l'analyse moins précise.

## 2.4 La photoluminescence modulée (MPL)

Dans son article sur la TRPL [53], Ahrenkiel dit qu'il utilisait la MPL (*Modulated PhotoLuminescence*) mais qu'il préfère la TRPL car les résultats obtenus seraient plus faciles à analyser et fourniraient davantage d'informations. Il précise que si le déclin n'est pas exponentiel, les résultats obtenus en MPL peuvent être éloignés de la durée de vie attendue. Nous allons voir ce qu'il en est.

Cette technique est aussi appelée "quasi-steady-state photoluminescence" [66] ou "frequency-domain photoluminescence" [67].

L'article [67] nous apprend que cette technique a été introduite par Gaviola en 1926. Il s'agissait de la première méthode pour mesurer le déclin de la fluorescence, mais son utilisation est restée limitée en raison de difficultés expérimentales. Elle a connu un regain d'intérêt dans les années 1990 avec l'apparition des LED (diodes électroluminescentes).

Dans cette expérience de caractérisation, on éclaire l'échantillon de manière modulée, c'est-à-dire de manière sinusoïdale avec une composante continue. L'amplitude de la composante sinusoïdale peut être petite devant la composante continue, on est alors en régime de petits signaux et c'est ce qui est usuellement utilisé, ou alors on peut être en régime de grands signaux, c'est ce que j'explore dans ce manuscrit et qui est plus récent comme approche, et qui est illustré sur la figure 2.4. Lors d'une première phase, non montrée sur cette figure, il y a un transitoire, puis le régime permanent s'établit. On s'intéresse alors aux fluctuations périodiques de la PL (c'est-à-dire sans sa composante continue) lors de ce régime permanent. Ces fluctuations ne sont pas exactement sinusoïdales en raison de mécanismes non-linéaires. Cependant, on peut extraire l'amplitude et le déphasage par rapport à la photogénération de la composante sinusoïdale du fondamental (qui est la fréquence de modulation de la photogénération). Le déphasage correspond au retard de la PL sur la photogénération, comme montré sur la figure 2.4. Ces mesures peuvent être effectuées pour différentes fréquences de modulation, ce qui permet de tracer le diagramme d'amplitude et le diagramme de phase, aussi connus sous le nom de diagramme de Bode. La figure 2.5 représente deux diagrammes de phase, c'est-à-dire le déphasage en fonction de la fréquence de modulation. Le cas 2 montre un V-shape, c'est-à-dire que le déphasage passe par un extremum local, tandis que le cas 1 montre un déphasage monotone en fonction de la fréquence. Le diagramme d'amplitude, c'est-à-dire l'amplitude de la composante sinusoïdale en fonction de la fréquence de modulation, porte la même information que le diagramme de phase. Cependant, comme montré dans [68], les variations du diagramme de phase sont plus visibles et donc plus faciles à analyser. En effet, lorsqu'il y a un V-shape sur le diagramme de phase, l'amplitude est quant à elle décroissante avec seulement un plateau intermédiaire.

Lorsqu'une seule durée de vie est mesurée (c'est-à-dire lorsqu'on est dans le cas 1), l'expérience peut se faire à une seule fréquence. Si cette dernière est petite devant l'inverse de la durée de vie qu'on cherche à mesurer, alors le retard entre la PL et la photogénération est directement la valeur de la durée de vie. [69] L'avantage des expériences en petit signal réside dans le fait qu'on peut contrôler le point de fonctionnement auquel on fait la mesure, et ainsi associer une durée de vie à un niveau d'injection et à une concentration de porteurs.

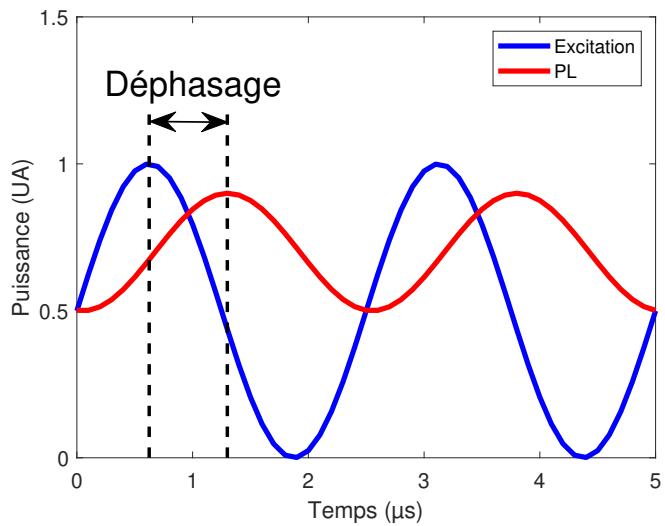


FIGURE 2.4 – Illustration du principe de la MPL en régime permanent

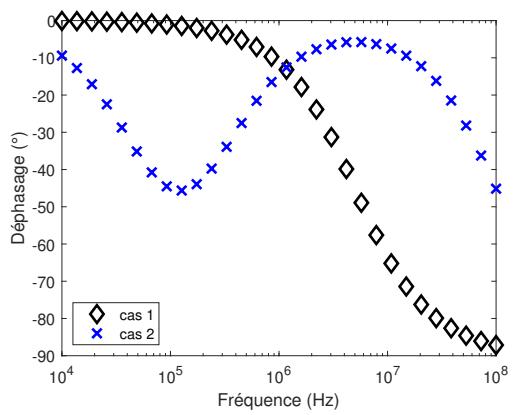


FIGURE 2.5 – Illustrations de diagramme de phase sans (cas 1) et avec (cas 2) V-shape

### 2.4.1 Montage expérimental

D'un point de vue expérimental, l'échantillon est éclairé par une diode laser, une diode électro-luminescente [70] ou un laser [71], dont la longueur d'onde varie selon les matériaux étudiés, vers 800 nm pour le silicium [69][72][73], 280 nm pour du GaN [70], et jusqu'à  $1.3 \mu\text{m}$  pour une jonction InAs/GaSb [74]. La fréquence d'excitation est entre 10 Hz et 1 kHz pour le silicium et jusqu'à 200 MHz pour les matériaux à plus courte durée de vie [70]. La modulation peut se faire de manière mécanique ou électronique. La PL est souvent collectée par une photodiode, avec un filtre pour n'avoir que la lumière venant effectivement de la PL et pas de la source lumineuse d'excitation, avec un amplificateur à détection synchrone (*lock-in amplifier*). Mais on peut aussi trouver un tube photomultiplicateur [67], ou une diode à avalanche suivie d'un *Time Correlated Single Photon Counter* (TCSPC). [71] La surface éclairée est petite, parfois de l'ordre de  $1 \text{ mm}^2$ , mais peut avoir un diamètre de seulement  $60 \mu\text{m}$  [71].

A l'institut Fraunhofer ISE, en Allemagne, la plateforme expérimentale Modulum a été développée pour faire de l'imagerie par MPL (la mesure se fait à différents endroits de l'échantillon pour avoir une cartographie des paramètres de l'échantillon). [72]

La MPL est plus simple et moins chère à mettre en œuvre que la TRPL. [75] De plus elle permet d'avoir un meilleur RSB (rapport signal sur bruit) puisque la détection peut se faire sur une plage de fréquence étroite ( $< 1 \text{ Hz}$  d'après [74]). Cela s'avère utile pour la caractérisation de matériaux faiblement dopés en régime de faible injection. En effet, la limite de faible injection est d'autant plus faible que le dopage l'est, et il y a donc d'autant moins de signal de PL à collecter, et le bruit peut devenir limitant.

### 2.4.2 Applications

La technique de MPL a été, par exemple, utilisée pour mesurer des durées de vie liées à la caractérisation des interfaces et à la passivation de surface du silicium :

- Brüggemann et Reynolds, en 2006, ont étudié la passivation du c-Si avec du a-Si :H et du  $\text{SiN}_x :H$  [69],
- Chouffot et al., en 2009, ont étudié la qualité de l'interface d'une couche de c-Si avec une couche de a-Si :H, qui est un facteur limitant les performances de ce type de cellule à hétérojonction, en fonction de la température de recuit [73],
- Giesecke et al., en 2013, ont proposé une méthode pour identifier la vitesse superficielle de recombinaison à partir de la MPL, et donc de la différencier de la durée de vie en volume [76] ;

ou encore pour la caractérisation des mécanismes de recombinaison sur d'autres matériaux :

- Mickevicius et al., en 2008, ont étudié la dynamique des porteurs dans un échantillon de GaN [70],
- Donetsky et al., en 2009, ont utilisé la MPL pour caractériser les mécanismes de recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace d'une jonction PN InAs/GaSb, matériau pouvant être utile pour des photodétecteurs ou des lasers dans la gamme de longueur d'onde de 3 à  $5 \mu\text{m}$  [74] ,
- Reklaitis et al., en 2017, ont mesuré la durée de vie différentielle de diodes électro-luminescentes à base de InGaN/GaN à différents points de fonctionnement (définis par l'intensité du courant passant dans la diode) pour évaluer les coefficients de recombinaison radiative, SRH et Auger [75],

— Bérenguier et al., en 2019, ont travaillé sur la détection des mécanismes de recombinaison dans le CIGS [71].

Cette liste d'applications est bien sûr non exhaustive.

### 2.4.3 Étude en température

Quelques expériences de MPL ont été faites à diverses températures.

Mickevicius et al. [70] ont regardé l'évolution des durées de vie des mécanismes de recombinaison du GaN en fonction de la température, entre 8 K et 300 K, afin de les identifier. Ils ont observé un V-shape à basse température, mais qui disparaît aux alentours de 140 K.

La dépendance en fonction de la température du diagramme de phase a également été étudiée par Reklaitis et al. [67] pour distinguer les différents canaux de recombinaison, sur une plage de température similaire, entre 10 K et 300 K, mais cette fois sur des puits quantiques d'InGaN/GaN. L'étude a révélé des variations entre les puits quantiques, attribuées notamment à des différences dans la concentration d'indium et la largeur des puits.

Dans sa thèse [77], Ming Xu a regardé l'évolution de la durée de vie mesurée par MPL en fonction de la température, entre 20 K et 300 K, sur une hétérojonction de silicium a-Si :H/c-Si. Il observe une diminution de la durée de vie lorsque la température diminue, indépendamment du niveau d'injection. En combinant ces résultats avec ceux d'autres techniques de PL, il a pu en déduire le coefficient de recombinaison radiative en fonction de la température sur toute la plage de température évoquée, ce qui n'avait été fait que jusqu'à 90 K auparavant.

### 2.4.4 Étude en fonction du niveau d'injection

Des expériences de MPL ont été faites à plusieurs niveaux d'injection. Lorsque le niveau de photogénération augmente, Reklaitis et al. observent une diminution de la durée de vie effective sur un échantillon d'InGaN [67], et Chouffot et al. observent que sur le silicium la durée de vie augmente dans un premier temps puis diminue à partir d'un certain niveau d'injection [73]. Donetsky et al. ont fait des mesures en fonction de l'injection pour extrapoler la valeur de la durée de vie en faible injection qui est la durée de vie des porteurs minoritaires. Ils ont également utilisé cela pour en déduire le dopage de l'échantillon. [74]

Avec une étude en simulation, Bérenguier et al.[68] ont montré l'intérêt de réaliser cette expérience de MPL à différents niveaux d'injection pour détecter des signatures particulières de certains mécanismes de recombinaison. En effet, en faible injection, si on observe une décroissance monotone de la phase de la PL en fonction de la fréquence, sans V-shape (cas 1 de la figure 2.5), on ne peut pas savoir si le mécanisme de recombinaison dominant est radiatif ou SRH. Mais on observe que les deux évoluent différemment lorsque le niveau d'injection augmente (pour le radiatif, la fréquence caractéristique augmente, alors qu'elle diminue dans le cas SRH). On remarque que cette mise en évidence éclaire la divergence sur l'évolution de la durée de vie mesurée sur un matériau III-V ou sur du silicium. En effet, dans le silicium, qui est un matériau à gap indirect, les recombinations radiatives sont faibles et ne sont pas le phénomène limitant alors que dans les III-V il y a davantage de recombinations radiatives et la durée de vie radiative peut être assez proche de la durée de vie effective.

Ming Xu [77] et Sun et al. [78], qui étudient le silicium, ont calculé les taux de recombinaisons de différents chemins de recombinaison (SRH, radiatif et Auger) en fonction du niveau d'injection, et ont montré que les recombinaisons Auger sont le mécanisme dominant en forte injection. On peut noter que dans [78] les recombinaisons Auger sont toujours plus importantes que les recombinaisons radiatives, y compris en faible injection, contrairement à [77]. La nécessité de considérer les recombinaisons Auger dépend donc des paramètres du matériau et du niveau d'injection. En partant de la faible injection, et en augmentant le niveau d'injection, [77] et [78] observent d'abord une augmentation de la durée de vie puis une diminution, comme en TRPL (cf sous-section 2.3.2). Sun et al. [78] l'illustrent en traçant le déphasage à une certaine fréquence de modulation en fonction du niveau d'injection. Ils observent une courbe particulière, présentant un J-shape, caractéristique de l'évolution de l'importance relative des différents mécanismes de recombinaisons, due à leurs non-linéarités respectives.

#### 2.4.5 Modélisation

En petit signal, on étudie des petites variations autour d'un point de fonctionnement, la MPL mesure donc une information locale, ce qu'on appelle la durée de vie différentielle  $\tau_d$ , et qui peut être différente de la durée de vie standard  $\tau_{ss}$ , dite aussi "steady-state" (de régime permanent), comme démontré dans [77]. On définit :

$$\begin{cases} \tau_d = \frac{dn}{dG}, \\ \tau_{ss} = \frac{n}{G}. \end{cases} \quad (2.20)$$

Ces deux quantités sont dépendantes de la concentration de porteurs libres  $n$ , et donc du taux de photogénération  $G$ . On remarque cependant que s'il existe une relation de linéarité entre  $n$  et  $G$  sur une plage d'injection donnée, alors sur cette plage les deux durées de vie sont égales et constantes. Cela est typiquement vrai sur la plage de faible injection.

A partir de ces équations, si on veut connaître  $\tau_{ss}$  à un certain niveau d'injection, il faut alors mesurer et intégrer  $\tau_d$  jusqu'à ce niveau d'injection. Giesecke et al., dans *Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime* [79] montrent une relation entre la durée de vie  $\tau_{ss}$  et la durée de vie différentielle  $\tau_d$  mesurée en MPL :

$$\tau_{ss} = \tau_d \cdot (1 - G_0 \frac{d\tau_{ss}}{dn}|_{n_0}), \quad (2.21)$$

où  $G_0$  est le niveau de photogénération (en  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ), et  $n_0$  la concentration de porteurs minoritaires.

Ils ont nommé cette technique *d2a (differential to actual)* pour transformer une mesure de durée de vie différentielle en une information sur la durée de vie standard. Elle nécessite la réalisation de deux mesures de durée de vie à deux niveaux d'injection proches ( $d\tau_{ss}/dn$  est alors supposée constante localement), et ensuite on fait une boucle d'itération avec les deux équations obtenues pour obtenir les deux valeurs de  $\tau_{ss}$  aux deux niveaux d'injection. Ils ont montré également qu'une distribution des porteurs non-uniforme en profondeur n'impacte pas l'analyse *d2a*.

Giesecke et al, dans *Self-sufficient minority carrier lifetime in silicon from quasi-steady-state photoluminescence* [66], ont également proposé une méthode itérative pour

calculer la durée de vie du matériau, mais à partir d'une unique mesure de MPL (c'est-à-dire à un niveau d'injection et à une seule fréquence, mais celle-ci devant être dans la zone de basse fréquence) à partir de l'équation de continuité.

Néanmoins, dans *Determination of Bulk Lifetime and Surface Recombination Velocity of Silicon Ingots From Dynamic Photoluminescence* [76], ils ont montré que lorsqu'on regarde la MPL en basse fréquence, le déphasage ( $\tau_d$ ) est pas ou peu affecté par les déclins rapides mais est davantage sensible aux temps longs, contrairement au niveau moyen de porteurs  $\Delta n$  (et donc  $\tau_{ss}$ ) qui est davantage déterminé par les mécanismes de recombinaison à déclin rapide. Cette divergence peut conduire à une surestimation de la durée de vie lorsqu'on s'appuie sur la MPL à basse fréquence, par exemple ils obtiennent une durée de vie de  $343 \mu\text{s}$  au lieu de  $15.3 \mu\text{s}$ . Les auteurs proposent également dans cet article une méthode pour différencier les recombinaisons surfaciques des recombinaisons de volume sur un lingot de silicium. Il s'agit d'une procédure itérative basée sur la mesure de l'amplitude de la MPL à deux longueurs d'onde différentes. En effet, les coefficients d'absorption seront différents pour les deux expériences, et lorsque celui-ci est plus élevé alors les porteurs de charge sont plus concentrés dans la zone proche de la surface éclairée, conduisant à davantage de recombinaisons. Cette méthode se base sur des calculs analytiques du profil de concentration des porteurs minoritaires en fonction de l'épaisseur.

Dans [74], Donetsky et al. regardent l'amplitude de la partie modulée de la PL (c'est-à-dire déduit de sa valeur moyenne) en fonction de la fréquence d'excitation et utilisent la formule suivante pour déterminer la durée de vie (différentielle) :

$$I_{PL}(\omega) \propto \frac{G_1 \tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (2.22)$$

où  $\omega$  est la pulsation de mesure ( $\omega=2\pi f$ , avec  $f$  la fréquence)

De même, Chouffot et al., dans [73] considèrent une durée de vie effective (différentielle) et la mesurent avec le déphasage, relié à  $\omega\tau$  par une fonction arctangente :

$$\phi = -\arctan(\omega\tau). \quad (2.23)$$

La pulsation  $1/\tau$  est alors appelée pulsation de cassure ou pulsation caractéristique (on parle de *corner frequency* en anglais).

Il est précisé que le modèle utilisé pour la MPL est très simple avec notamment une hypothèse d'homogénéité des concentrations de porteurs dans le substrat, ce qui n'est pas vrai s'il y a beaucoup de recombinaisons à l'interface.

Reklaitis et al., dans [67], modélisent le comportement des porteurs par trois canaux de recombinaison (avec une durée de vie associée à chacun). Ils obtiennent un diagramme de phase proche d'une arctangente (cas 1 de la figure 2.5), et ils font une étude en température, pour distinguer les différents canaux, étant donné que chaque mécanisme de recombinaison évolue différemment en fonction de la température.

Mickevicius et al. [70] et Bérenguier et al. [71][68] ont observé des V-shapes (comme montré sur le cas 2 de la figure 2.5) qu'ils expliquent par la concurrence entre un mécanisme de piégeage/dépiégeage (un défaut situé près de la bande des porteurs minoritaires), et un mécanisme de recombinaison rapide (un défaut situé au milieu de la bande interdite), et qu'ils modélisent par deux durées de vie. En effet, il est indiqué que le piégeage est un mécanisme important à faible injection et qu'il peut affecter la réponse en MPL, ce qui est montré dans [68] où les V-shapes apparaissent comme une signature de ce mécanisme de piégeage. Il apparaît donc que cette technique de caractérisation est bien adaptée pour caractériser les défauts de type piège de porteurs minoritaires (c'est-à-dire proches de la bande de conduction pour un matériau dopé p).

## 2.4.6 Détection hétérodyne

La détection hétérodyne a été récemment appliquée à la MPL, et a donné lieu à la publication de deux articles en 2021. [78][80] L'échantillon est alors soumis à une double excitation lumineuse sinusoïdale, à deux fréquences de modulation différentes. En régime de forte injection, les auteurs observent et analysent les harmoniques générées par de fortes non-linéarités. Lorsque les deux fréquences de modulation sont séparées de  $\Delta f$ , alors une partie des non-linéarités s'exprime à cette fréquence. Si  $\Delta f$  est petit devant les fréquences utilisées, cela permet d'avoir une détection en basse fréquence de phénomènes créés en haute fréquence. Pour analyser cela, les auteurs ont développé un modèle analytique, basé sur la décomposition en série de Fourier. Ils arrivent ainsi à en déduire les paramètres des différents chemins de recombinaison. Concernant les recombinaisons SRH, Sun et al. dans [78], calculent la durée de vie associée à chaque type de porteur sur du silicium, tandis que Melnikov et al dans [80] calculent la position énergétique et la concentration de défauts de deux niveaux pièges sur du CdZnTe.

## 2.4.7 Lien avec la TRPL

Il existe un lien entre la TRPL et la MPL. En effet, il s'agit de la réponse impulsionnelle ou indicielle et de la réponse fréquentielle du même système. Si on considère le système linéaire (donc notamment en petit-signal), alors on doit mesurer la même durée de vie avec les deux méthodes. Il y a ainsi correspondance entre la décroissance exponentielle observée en TRPL et la fréquence de cassure observée en MPL.

Comme pour le CIGS [54], le ZnTe :Cr a une décroissance de PL bi-exponentielle, dont les auteurs de [81] écrivent la correspondance dans le domaine fréquentiel :

$$S_{PL}(\omega) = C_1 \left( \frac{\tau_1}{1 + i\omega\tau_1} + K \frac{\tau_2}{1 + i\omega\tau_2} \right), \quad (2.24)$$

avec  $C_1$  et  $K$  deux constantes.

Contrairement au CIGS, les deux durées de vie  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont plus rapprochées,  $0,15 \mu s$  et  $2,3 \mu s$ , ce qui ne fait pas apparaître de V-shape. Considérer deux durées de vie permet cependant de mieux rendre compte des résultats expérimentaux, en particulier à haute fréquence.

La TRPL est souvent utilisée pour caractériser les couches minces, mais la décroissance peut être compliquée à interpréter, car de nombreux phénomènes interviennent : recombinaison de volume, aux interfaces, aux joints de grain, mécanismes de piégeage, transport des porteurs de charges,... Bérenguer et al. ont étudié un échantillon de CIGS avec la TRPL et la MPL. [71] Grâce à un algorithme de simulation, basé sur les équations de dérive-diffusion, ils arrivent à déduire des informations sur un piège à porteurs minoritaires : sa position en énergie (entre 0,18 et 0,23 eV sous la bande de conduction), sa densité (entre 1 et  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), la section efficace de capture des électrons (entre 3 et  $9.10^{-16} \text{ cm}^2$ ) et celle des trous (inférieure à  $1.10^{-18} \text{ cm}^2$ ). Il est aussi noté que lorsque l'échantillon est recouvert de CdS, le V-shape disparaît et la durée de vie mesurée en TRPL augmente, mettant ainsi en avant l'effet de passivation du CdS sur le CIGS.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai exposé quatre techniques expérimentales basées sur le phénomène de photoluminescence. La première consiste en l'étude du spectre de la photoluminescence,

qui permet de déduire certains paramètres du matériau. Ensuite, la photoluminescence à deux photons, basée sur le phénomène non-linéaire d'absorption simultanée de deux photons, permet d'étudier des échantillons en fonction de la profondeur et/ou d'être moins sensible aux effets de surface. Finalement, la TRPL et la MPL s'intéressent à la dynamique de la PL en réponse à une excitation lumineuse qui varie en fonction du temps, et permettent notamment d'étudier les mécanismes de recombinaison à l'œuvre dans l'échantillon.

Ces différentes techniques peuvent être utilisées dans différentes conditions expérimentales (notamment de température et de niveau d'injection), pour étudier la réponse de l'échantillon à différentes excitations, et ainsi pouvoir le caractériser plus précisément.

Dans la suite de ce manuscrit, je vais m'intéresser à la technique de MPL, dans le but d'expliquer les résultats récemment obtenus par la plateforme expérimentale de l'IPVF, et notamment l'apparition de V-shape sur le diagramme de phase. Je me concentrerai sur l'analyse et l'interprétation du diagramme de phase, au détriment du diagramme d'amplitude, car les deux contiennent la même information mais le diagramme de phase présente des variations plus visibles. Par ailleurs, la technique de TRPL ayant été davantage étudiée d'un point de vue théorique, les travaux s'y rapportant m'ont également été utile.

# Chapitre 3

## Modélisation

### 3.1 Introduction

Le travail de modélisation est nécessaire pour pouvoir analyser et interpréter les données expérimentales. En effet, cela permet de faire le lien entre la mesure et les propriétés de l'échantillon, les deux pouvant être reliées mathématiquement par un modèle. L'objectif est donc que le modèle soit utile, exploitable dans le cadre expérimental donné (tant concernant les matériaux que les conditions expérimentales).

Ce manuscrit présente deux modèles, dans lesquels sont modélisés le matériau semi-conducteur et l'expérience de caractérisation, en se basant sur les équations de la physique des semi-conducteurs et la théorie des bandes. Le premier, présenté dans la section 3.2, est un modèle analytique. Il est basé sur des hypothèses contraignantes et ignore certains phénomènes physiques, sa justesse et sa précision sont donc limitées, mais il présente l'avantage de la simplicité et de la compréhension physique. Le second, présenté dans la section 3.3, est une modélisation par éléments finis basée sur le logiciel Silvaco Atlas. L'avantage de ce modèle est qu'il prend en compte davantage de paramètres et de phénomènes (on peut pour cela utiliser des sous-modèles plus ou moins précis selon ce qui nous intéresse) que le modèle analytique, ce qui devrait lui permettre de donner des résultats plus précis, mais il a l'inconvénient de masquer complètement les liens entre les causes et les conséquences, entre les paramètres de l'échantillon et le résultat, ce qui rend l'interprétation des résultats de simulation compliquée. Il peut permettre d'affiner les résultats donnés par le modèle analytique. On peut noter que l'utilisation de sous-modèles plus précis dans Silvaco Atlas ne permet pas forcément d'améliorer la précision des résultats, car il faut alors plus de paramètres dont les valeurs présentent une marge d'erreur, et l'erreur se propage alors davantage dans l'algorithme. C'est ce qui est illustré par la courbe en U de la précision en fonction de la complexité du modèle, mentionné par Andrea Saltelli dans [82].

Cette discussion sur ces modèles illustre bien la citation attribuée à Georges Box "All models are false, but some are useful" (Tous les modèles sont faux, mais certains sont utiles).

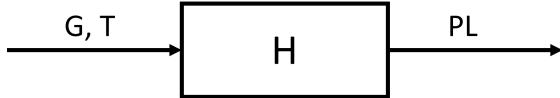


FIGURE 3.1 – Représentation graphique du modèle sous forme de schéma-bloc

## 3.2 Développement d'un modèle analytique

### 3.2.1 Introduction

L'objectif du modèle analytique est de pouvoir décoder, interpréter l'information contenue dans les résultats expérimentaux de cette technique de caractérisation par photoluminescence modulée, et donc de trouver un lien entre le diagramme de phase et les paramètres d'intérêt. Le modèle développé ici permet d'exprimer le diagramme de phase en fonction des variables étudiées, c'est le modèle direct, comme illustré sur la figure 3.1 par la fonction de transfert  $H$  telle que  $PL = H(G, T)$  avec  $G$  la photogénération et  $T$  la température. Comme on le verra, il ne s'agit pas d'une bijection, il n'est donc pas possible de retrouver tous les paramètres à partir d'un diagramme de phase. Néanmoins, il est possible d'en déduire de l'information, et ce d'autant plus que l'expérience est réalisée dans des conditions expérimentales différentes (température et/ou niveau d'injection).

Pour développer ce modèle, je vais considérer un semi-conducteur dopé p caractérisé par une concentration  $N_a$  de dopants de type accepteur, avec un seul défaut dans la bande interdite, à une énergie  $E_t$ , et avec une concentration  $N_t$ . Il peut facilement être adapté au cas d'un semi-conducteur dopé n, et au cas où on considère plusieurs défauts. Je nomme  $n$  et  $p$  les concentrations d'électrons (porteurs minoritaires) et de trous (porteurs majoritaires) respectivement, et  $n_t$  la concentration de défauts occupés par un électron.

Le modèle se base sur l'hypothèse d'une distribution uniforme des porteurs dans l'échantillon, ce qui peut être obtenu lorsque le mécanisme d'homogénéisation est rapide devant l'échelle de temps caractéristique, c'est-à-dire la période du signal de l'excitation lumineuse. Par conséquent, je considère un terme de photogénération de paires électrons-trous uniforme et néglige l'impact des mécanismes de transport sur la distribution des porteurs et les mécanismes de recombinaison (je reviendrai sur cette hypothèse au début de la sous-section 3.2.3 "Approximation dans le régime de faible injection"). Je ne considère pas de courbure de bande au niveau des surfaces, les bandes sont donc plates sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

Outre cela, je vais négliger, dans un premier temps, les recombinaisons de surface. J'étudierai leur influence dans la sous-section 3.2.4.

### 3.2.2 Déphasage de la photoluminescence

Le modèle analytique développé ici se base sur l'équation de neutralité

$$p = N_a + n + n_t, \quad (3.1)$$

et sur les équations de continuité pour les trous et les électrons (sans le terme de transport que je néglige) :

$$\frac{dp}{dt} = G - p\omega_{c,h} + (N_t - n_t)\omega_{r,h} - n\omega_{rad}, \quad (3.2)$$

$$\frac{dn}{dt} = G - n \cdot \omega_{c,e} + n_t \cdot \omega_{r,e} - n \cdot \omega_{rad}, \quad (3.3)$$

où  $G$  est le taux de photogénération des paires électrons-trous, et les pulsations sont ainsi définies :

- pour le processus de recombinaison radiatif caractérisé par la constante  $B$ ,

$$\omega_{rad} = B \cdot p, \quad (3.4)$$

- pour la capture des électrons par le défaut :

$$\omega_{c,e} = v \sigma_n (N_t - n_t), \quad (3.5)$$

avec  $\sigma_n$  la section efficace de capture des électrons et  $v$  la vitesse thermique (considérée identique pour les électrons et les trous),

- pour l'émission d'électrons par le défaut (dé-piégeage) :

$$\omega_{r,e} = v \sigma_n n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right), \quad (3.6)$$

avec  $n_i$  la concentration de porteurs intrinsèque et  $E_i$  le niveau de Fermi intrinsèque,

- pour la capture des trous par le défaut :

$$\omega_{c,h} = v \sigma_p n_t, \quad (3.7)$$

avec  $\sigma_p$  la section efficace de capture des trous,

- pour l'émission de trous par le défaut :

$$\omega_{r,h} = v \sigma_p n_i \exp\left(-\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right). \quad (3.8)$$

Le taux de photogénération peut être écrit sous la forme :

$$G = G_0 + G_1 \sin(\omega t). \quad (3.9)$$

avec  $\omega = 2\pi f$  la pulsation de modulation,  $f$  la fréquence,  $G_0$  la valeur moyenne du taux de photogénération, et  $G_1$  l'amplitude de la partie modulée.

On note que certaines des pulsations ainsi définies sont des fonctions de  $n_t$  ou  $p$ , qui varient au cours du temps, donc elles ne peuvent pas être strictement considérées comme des constantes, en particulier lorsque  $n_t$  présente de grandes fluctuations, ce qui peut être le cas en basse fréquence.

En régime permanent, sous excitation lumineuse sinusoïdale, les équations (3.2) et (3.3) introduisent des non-linéarités, faisant apparaître des harmoniques du fondamental  $\omega$ . Pour extraire la composante du fondamental, je procède à la décomposition en série de Fourier, qui est la décomposition d'une fonction temporelle périodique sur la base orthogonale  $(e^{ik\omega t})_{-\infty < k < +\infty}$ ,  $k$  étant un entier. Comme les fonctions étudiées sont à valeurs réelles, la coordonnée sur  $e^{-ik\omega t}$  est le conjugué de celle sur  $e^{ik\omega t}$ , et on peut écrire :

$$\begin{cases} n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \underline{n}_k e^{ik\omega t}, \\ n_t = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \underline{n}_{t_k} e^{ik\omega t}, \end{cases} \quad (3.10)$$

avec :

$$\begin{cases} \underline{n}_k = n_k e^{i\phi_{n,k}}, \\ \underline{n}_{t_k} = n_{t_k} e^{i\phi_{t,k}}, \end{cases} \quad (3.11)$$

$n_k$  et  $n_{t_k}$  étant des quantités réelles, et comme les concentrations moyennes d'électrons libres et d'électrons piégés (termes avec  $k = 0$ ) sont réelles, il s'ensuit que  $\phi_{n,0} = 0$ ,  $\phi_{t,0} = 0$ ,  $\underline{n}_0 = n_0$  et  $\underline{n}_{t_0} = n_{t_0}$ .

Pour la suite de mon développement, je fais l'hypothèse que les termes avec  $k \geq 2$ , représentant les non-linéarités, sont négligeables devant le fondamental, ce qui correspond à ce qui est observé expérimentalement. Cette hypothèse sera discutée dans le chapitre 4 Résultats.

Le signal de photoluminescence est proportionnel aux recombinaisons radiatives, d'où :

$$PL = K.B.n.p, \quad (3.12)$$

$K$  étant une constante dépendant de la géométrie de l'échantillon étudié et de l'aire de collecte de la PL.

En utilisant l'équation (3.1) pour remplacer la variable  $p$  par  $n$  et  $n_t$ , puis les équations (3.10), le fondamental de la PL s'écrit alors :

$$PL_1 = K.B.\underline{n}_1.(N_a + 2.n_0 + n_{t_0}) + K.B.\underline{n}_{t_1}.n_0. \quad (3.13)$$

Il faut donc calculer  $\underline{n}_1$  et  $\underline{n}_{t_1}$ .

Pour cela, dans les équations (3.2) et (3.3), je remplace  $n$  par  $n_0 + \underline{n}_1 + \underline{n}_{-1}$  et  $n_t$  par  $n_{t_0} + \underline{n}_{t_1} + \underline{n}_{t_{-1}}$ , puis je fais la projection de ces équations sur  $e^{i\omega t}$ , et par orthogonalité, et après ré-arrangement, j'obtiens :

$$\begin{pmatrix} A_1 & A_2 \\ A_3 & A_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{n}_1 \\ \underline{n}_{t_1} \end{pmatrix} = G_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

avec

$$\begin{cases} A_1 = i\omega + v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) + B(N_a + 2n_0 + n_{t_0}), \\ -A_2 = \omega_{r,e} + (v\sigma_n - B)n_0, \\ A_3 = i\omega + v\sigma_p n_{t_0} + B(N_a + 2n_0 + n_{t_0}), \\ A_4 = i\omega + v\sigma_p(N_a + n_0 + 2n_{t_0}) + Bn_0 + \omega_{r,h}. \end{cases} \quad (3.15)$$

En inversant la matrice, on accède aux valeurs de  $\underline{n}_1$  et  $\underline{n}_{t_1}$  :

$$\begin{cases} \underline{n}_1 = \frac{A_4 - A_2}{A_1 A_4 - A_2 A_3} \cdot G_1, \\ \underline{n}_{t_1} = \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_4 - A_2 A_3} \cdot G_1. \end{cases} \quad (3.16)$$

D'après la définition des éléments de la matrice  $A_{1-4}$ , il est nécessaire de connaître a priori les concentrations moyennes  $n_0$  et  $n_{t_0}$  pour calculer la phase de  $n_1$  et  $n_{t_1}$ , et donc le déphasage de la PL par rapport à l'excitation lumineuse. Ces concentrations moyennes peuvent être obtenues d'après les composantes continues des équations (3.2) et (3.3) :

$$\begin{cases} 0 = G_0 - (N_a + n_0 + n_{t_0})v\sigma_p n_{t_0} - Bn_0 * (N_a + n_0 + n_{t_0}) \\ \quad + (N_t - n_{t_0})\omega_{r,h} - 2v\sigma_p n_{t_1}^2 - 2Bn_1^2 - 2(v\sigma_p + B)n_{t_1}n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}), \\ 0 = G_0 + n_{t_0}\omega_{r,e} - n_0v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) - Bn_0 * (N_a + n_0 + n_{t_0}) - 2Bn_1^2 \\ \quad + 2(v\sigma_n - B)n_{t_1}n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}). \end{cases} \quad (3.17)$$

On observe un couplage entre les composantes d'ordre 0 et d'ordre 1. Étant donné que les quantités  $n_1$  et  $n_{t_1}$  dépendent de la pulsation d'excitation  $\omega$  (elles diminuent quand  $\omega$  augmente, d'après (3.16)), il en va de même pour  $n_0$  et  $n_{t_0}$ , ce qui veut dire que la valeur moyenne dépend de  $\omega$ , et donc que le système n'est pas linéaire. Concernant le déphasage entre  $n_1$  et  $n_{t_1}$ , on peut noter qu'il est nul en basse fréquence, et qu'il vaut  $90^\circ$  en haute fréquence, d'après (3.16). On peut noter qu'en régime de petit signal, les composantes d'ordre 1 sont petites devant celles d'ordre 0 et donc on peut les négliger dans (3.17), et il n'y a plus de couplage. On retrouve alors un régime linéaire.

En raison des non-linéarités et du couplage, il n'est pas possible d'obtenir une solution analytique simple pour ces concentrations moyennes ( $n_0$  et  $n_{t_0}$ ). Cependant le système constitué des équations (3.16) et (3.17) peut être résolu numériquement.

Je définis  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_{2bis}$  et  $\omega_3$  par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_0^2 = (A_1 - i\omega)(A_4 - i\omega) + (-A_2)(A_3 - i\omega), \\ S = (A_1 - i\omega) - A_2 + (A_4 - i\omega), \\ \omega_1\omega_3 = \omega_0^2, \\ \omega_1 + \omega_3 = S, \\ \omega_2 = (A_4 - i\omega) - A_2 = \omega_{r,e} + v\sigma_n n_0 + v\sigma_p(N_a + n_0 + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}, \\ \omega_{2bis} = A_1 - A_3 = v\sigma_n(N_t - (1 + \frac{\sigma_p}{\sigma_n})n_{t_0}). \end{cases} \quad (3.18)$$

Ainsi définies, les quantités  $\omega_1$  et  $\omega_3$  peuvent être complexes non réelles, mais je suppose qu'elles sont réelles et positives (ce qui est le cas dans tous les cas que j'ai pu étudier), et je le démontre dans un cas usuel juste après.

Il faut également noter que les grandeurs définies dans (3.18) dépendent de la pulsation  $\omega$  puisque, comme indiqué précédemment, les grandeurs  $n_0$  et  $n_{t_0}$  dépendent de  $\omega$ .

On peut alors ré-écrire les équations (3.16) avec les notations introduites dans (3.18) :

$$\begin{cases} \frac{n_1}{(i\omega)^2 + S.i\omega + \omega_0^2} G_1 = \frac{\omega_2 G_1}{\omega_1 \omega_3} \frac{(1 + i\omega/\omega_2)}{(1 + i\omega/\omega_1)(1 + i\omega/\omega_3)}, \\ \frac{n_{t_1}}{\omega_1 \omega_3} \frac{1}{(1 + i\omega/\omega_1)(1 + i\omega/\omega_3)}. \end{cases} \quad (3.19)$$

A partir de (3.19), le déphasage de  $\underline{n}_1$  peut s'écrire

$$\phi_{n,1} = -\arctan(\omega/\omega_1) + \arctan(\omega/\omega_2) - \arctan(\omega/\omega_3), \quad (3.20)$$

et, d'après (3.13), le déphasage de la PL s'écrit :

$$\phi_{PL} = \arg(\underline{PL}_1) = -\arctan(\omega/\omega_1) + \arctan(\omega/\omega_{2ter}) - \arctan(\omega/\omega_3), \quad (3.21)$$

avec  $\omega_{2ter}$  dépendant de  $\omega_2$  et  $\omega_{2bis}$  :

$$\omega_{2ter} = \omega_2 + \frac{n_0}{N_a + 2.n_0 + n_{t_0}} \omega_{2bis}. \quad (3.22)$$

Dans les équations (3.19) à (3.22), les grandeurs  $\omega_1, \omega_2, \omega_{2bis}, \omega_{2ter}$  et  $\omega_3$  dépendent de  $\omega$  en raison du couplage entre les ordres 0 et 1 dans (3.17). Si on les considère constantes (ce qui sera le cas dans la suite de ce manuscrit), alors le modèle analytique met en évidence trois pulsations caractéristiques, ce qui peut donner lieu à un V-shape sur les diagrammes de phase, avec un minimum local dû à  $\omega_2$ . Cependant, dans le cas où elles présentent des variations significatives, le diagramme de phase peut présenter une allure plus complexe.

### Démonstration de l'inégalité $0 \leq \omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3$ dans le cas usuel

Pour simplifier cette démonstration, j'introduis les notations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_a = A_1 - i\omega, \\ \omega_b = -A_2, \\ \omega_c = A_3 - i\omega, \\ \omega_d = A_4 - i\omega. \end{cases} \quad (3.23)$$

Dans un premier temps, il faut montrer que  $\omega_0^2 \geq 0$  et  $S \geq 0$ . Seul  $\omega_b$  peut être négatif. S'il est positif, cela va de soi. S'il est négatif, on a :

$$\begin{cases} \omega_b \geq -Bn_0, \\ \omega_d \geq Bn_0, \end{cases} \quad (3.24)$$

de telle manière que

$$|\omega_b|\omega_c \leq Bn_0(v\sigma_p n_{t_0} + B(N_a + 2n_o + n_{t_0})) \leq \omega_a \omega_d. \quad (3.25)$$

Donc on a toujours  $S = \omega_a + \omega_b + \omega_d \geq 0$  et  $\omega_0^2 = \omega_a \omega_d + \omega_b \omega_c \geq 0$ . Par conséquent, on peut dire que si  $\omega_1$  et  $\omega_3$  sont réels, alors ils sont positifs.

Le cas auquel je m'intéresse est le cas le plus usuel où  $\omega_c \leq \omega_a$ .

D'après l'équation (3.19), le signe de  $\omega_a - \omega_c$  est le même que celui de  $n_{t_1}$ . Cela veut dire que si  $\omega_c \leq \omega_a$ , alors le défaut est davantage rempli sous illumination que dans le noir. On a :

$$\omega_c - \omega_a = v\sigma_p n_{t_0} - v\sigma_n(N_t - n_{t_0}). \quad (3.26)$$

On a donc

$$\omega_c \leq \omega_a \Leftrightarrow v(\sigma_n + \sigma_p)n_{t_0} \leq v\sigma_n N_t, \quad (3.27)$$

$$\Leftrightarrow n_{t_0} \leq \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} N_t. \quad (3.28)$$

Il s'agit donc du cas où le défaut n'est pas trop près de la bande de valence.

$\omega_1$  et  $\omega_3$  sont solutions de l'équation du second degré

$$x^2 - S.x + \omega_0^2 = 0, \quad (3.29)$$

dont le discriminant est

$$\Delta = S^2 - 4\omega_0^2. \quad (3.30)$$

On a, en supposant  $\omega_B \geq 0$  :

$$\Delta = \omega_a^2 + \omega_b^2 + \omega_d^2 + 2\omega_a\omega_b + 2\omega_a\omega_d + 2\omega_b\omega_d - 4\omega_a\omega_d - 4\omega_b\omega_c, \quad (3.31)$$

$$\Delta \geq \omega_a^2 + \omega_b^2 + \omega_d^2 + 2\omega_a\omega_b - 2\omega_a\omega_d + 2\omega_b\omega_d - 4\omega_b\omega_a, \quad (3.32)$$

$$\Delta \geq (\omega_b + \omega_d - \omega_a)^2 \geq 0. \quad (3.33)$$

Le discriminant étant positif, on en déduit que  $\omega_1$  et  $\omega_3$  sont réels et donc positifs. Par conséquent :

$$\begin{cases} \omega_1 = \frac{S - \sqrt{\Delta}}{2}, \\ \omega_3 = \frac{S + \sqrt{\Delta}}{2}. \end{cases} \quad (3.34)$$

Si  $\omega_2 = \omega_b + \omega_d \geq \omega_a$ , alors

$$\begin{cases} \omega_1 \leq \frac{S - (\omega_b + \omega_d - \omega_a)}{2} = \omega_a \leq \omega_2, \\ \omega_3 \geq \frac{S + (\omega_b + \omega_d - \omega_a)}{2} = \omega_2. \end{cases} \quad (3.35)$$

Sinon, on a  $\omega_2 = \omega_b + \omega_d \leq \omega_a$ , et alors

$$\begin{cases} \omega_1 \leq \frac{S - (\omega_a - \omega_b - \omega_d)}{2} = \omega_2, \\ \omega_3 \geq \frac{S + (\omega_a - \omega_b - \omega_d)}{2} = \omega_a \geq \omega_2. \end{cases} \quad (3.36)$$

Donc dans ces deux cas, on a  $0 \leq \omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3$ .

### Comparaison avec la TRPL

Pour développer ce modèle, j'ai effectué la transformée de Fourier des équations initiales. On peut aussi en effectuer la transformée de Laplace, cela nous donne alors un résultat similaire. En appelant  $p$  la variable de Laplace, et  $H(p)$  la fonction de transfert entre la photogénération  $G$  et la concentration de porteurs minoritaires  $n$ , on obtient :

$$H(p) = \frac{\omega_2}{\omega_0^2} \frac{1 + \tau_2 p}{(1 + \tau_1 p)(1 + \tau_3 p)}, \quad (3.37)$$

avec  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  les trois constantes de temps, qui sont les inverses de  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  respectivement. On peut ré-écrire  $H(p)$  sous la forme :

$$H(p) = \frac{\alpha_1}{1 + \tau_1 p} + \frac{\alpha_2}{1 + \tau_3 p}, \quad (3.38)$$

avec

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{\omega_2}{\omega_0^2} \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 - \tau_3}, \\ \alpha_2 = \frac{\omega_2}{\omega_0^2} \frac{\tau_2 - \tau_3}{\tau_1 - \tau_3}. \end{cases} \quad (3.39)$$

Alors, la réponse impulsionale est de la forme :

$$n(t) = G_0 \left( \frac{\alpha_1}{\tau_1} e^{-t/\tau_1} + \frac{\alpha_2}{\tau_3} e^{-t/\tau_3} \right). \quad (3.40)$$

On obtient donc une décroissance bi-exponentielle de la TRPL comme observé et expliqué par Maiberg et al. dans [54] et [57].

### Durée de vie différentielle des porteurs minoritaires

La durée de vie différentielle  $\tau_d$  est liée à la différence entre la valeur finale et la valeur initiale de  $n(t)$  suite à un petit changement du niveau d'injection (sous la forme d'un échelon), soit

$$\tau_d = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{n(t) - n(t=0)}{\Delta G}. \quad (3.41)$$

Cela s'exprime dans le domaine de Laplace par

$$\lim_{p \rightarrow 0} p \cdot \frac{H(p)}{p} = \frac{\omega_2}{\omega_0^2}. \quad (3.42)$$

D'où

$$\tau_d = \frac{\omega_2}{\omega_1 \omega_3}. \quad (3.43)$$

Lorsqu'on observe qu'une seule pulsation caractéristique sur le diagramme de phase (lorsque  $\omega_1 = \omega_2$ ), alors c'est directement l'inverse de la durée de vie différentielle.

### 3.2.3 Approximation dans le régime de faible injection

On parle de faible injection lorsque la quantité de porteurs photogénérés est faible par rapport aux concentrations de référence de l'échantillon.

Mathématiquement, je traduis et définis cela par

$$n_0 \ll N_a, \quad (3.44)$$

et (au moins) une de ces deux conditions :

- $n_{t_0} \ll \min(N_t, N_a)$  (faible remplissage du défaut),
- $n_{t_1} \ll n_{t_0}$  (faible variation du niveau de remplissage).

### Impact du phénomène de transport

Dans ces conditions de faible injection, il est possible d'apporter une justification partielle au choix de ne pas prendre en considération le phénomène de transport dans ce modèle, montré par Ahrenkiel dans [53]. Je l'adapte ici à mes équations.

Cela se base sur le fait qu'on ait :

$$PL \propto \int_V np = p_0 \int_V n, \quad (3.45)$$

et qu'on suppose que le taux de recombinaison  $R$  est proportionnel aux concentrations de porteurs. Cette dernière hypothèse n'est pas vraie stricto sensu mais l'impact de la concentration est négligeable dans les conditions de faible injection (dans les équations de continuité (3.2) et (3.3), on considère  $v\sigma_p p$ ,  $\omega_{rad}$ , et  $\omega_{c,e}$  indépendants de  $n$  et  $n_t$ ).

Si je suppose une photogénération quelconque (mais respectant les hypothèses de faible injection en tout point), je peux écrire l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(\vec{r}) = G(\vec{r}) - R(n(\vec{r})) + \operatorname{div}(\vec{\phi}(\vec{r})), \quad (3.46)$$

où  $\vec{\phi}$  est le flux de diffusion des électrons, en  $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Lorsqu'on intègre sur tout le volume  $V$  de l'échantillon, en précisant le terme générique de recombinaison, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V n \, dv = \int_V G \, dv - (\omega_{c,e} + \omega_{rad}) \int_V n \, dv + \omega_{r,e} \int_V n_t \, dv + \int_V \operatorname{div}(\vec{\phi}(\vec{r})) \, dv. \quad (3.47)$$

Or, d'après le théorème de Green-Ostrogradski (ou théorème de flux-divergence) :

$$\int_V \operatorname{div}(\vec{\phi}) \, dv = \oint_S \vec{\phi} \cdot \vec{ds} = 0, \quad (3.48)$$

avec  $S$  l'ensemble des surfaces de l'échantillon (c'est donc une surface fermée), et  $\vec{ds}$  le vecteur normal à la surface, dirigé vers l'extérieur et de norme égale à l'élément de surface qu'il représente. Le résultat vient du fait qu'il n'y a pas d'électrons qui sortent de l'échantillon ni de recombinaison sur la surface.

On peut faire le même développement pour l'équation de continuité des trous, et en posant  $\int_V n = n_{moyen}(t).V$ ,  $\int_V n_t = n_{t,moyen}(t).V$  et  $\int_V G = G_{moyen}(t).V$ , on a alors, d'après (3.45), que la PL est proportionnelle à  $n_{moyen}(t)$  et

$$\frac{dn_{moyen}}{dt} = G_{moyen} - n_{moyen}(\omega_{c,e} + \omega_{rad}) + n_{t,moyen}\omega_{r,e}, \quad (3.49)$$

$$\frac{d(n_{moyen} + n_{t,moyen})}{dt} = G_{moyen} - n_{t,moyen}v\sigma_p p_0 + (N_t - n_{t,moyen})\omega_{r,h} - n_{moyen}\omega_{rad}. \quad (3.50)$$

On retrouve alors les équations (3.2) et (3.3) du début du chapitre. On peut donc employer la même démarche pour calculer les valeurs moyennes et du fondamental de  $n_{moyen}$  et  $n_{t,moyen}$ , puis exprimer la PL en fonction de trois arctangentes, en remplaçant simplement  $n$  par  $n_{moyen}$ ,  $n_t$  par  $n_{t,moyen}$  et  $G$  par  $G_{moyen}$  dans les équations.

### Calcul de la valeur des composantes continues

La réalisation de ces conditions de faible injection permet de simplifier les équations précédentes. On peut notamment supprimer les termes de couplage entre les ordres 0 et 1 dans l'équation (3.17) de  $n_0$  et  $n_{t_0}$ . (J'utilise pour cela le fait que  $n_{t_1} \leq n_{t_0}$  et  $n_1 \leq n_0$ ).

Si on est dans le cas où  $n_{t_0} \ll \min(N_a, N_t)$ , alors :

- $2v\sigma_p n_{t_1}^2 \ll v\sigma_p n_{t_0} N_a$ ,
- $2Bn_1^2 \ll Bn_0 N_a$ ,
- $2v\sigma_p n_{t_1} n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}) \ll v\sigma_p n_{t_0} N_a$ ,
- $2Bn_{t_1} n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}) \ll Bn_0 N_a$ ,

$$— 2v\sigma_n n_{t_1} n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}) \ll v\sigma_n n_0 N_t.$$

Si on est dans le cas où  $n_{t_1} \ll n_{t_0}$  alors :

- $2v\sigma_p n_{t_1}^2 \ll v\sigma_p n_{t_0}^2$ ,
- $2Bn_1^2 \ll Bn_0 N_a$ ,
- $2v\sigma_p n_{t_1} n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}) \ll v\sigma_p n_{t_0} N_a$ ,
- $2Bn_{t_1} n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}) \ll Bn_0 N_{t_0}$ ,
- $2v\sigma_n n_{t_1} n_1 \cos(\phi_{n,1} - \phi_{t,1}) \ll v\sigma_n n_0 N_t$ .

Le système d'équations (3.17) devient alors :

$$\begin{cases} 0 = G_0 - (N_a + n_{t_0})v\sigma_p n_{t_0} - Bn_0(N_a + n_{t_0}) + (N_t - n_{t_0})\omega_{r,h}, \\ 0 = G_0 + n_{t_0}\omega_{r,e} - n_0 v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) - Bn_0(N_a + n_{t_0}). \end{cases} \quad (3.51)$$

**Par conséquent,  $n_0$  et  $n_{t_0}$  sont indépendants de  $n_1$  et  $n_{t_1}$ , et donc de  $\omega$ , on peut donc calculer  $n_0$  et  $n_{t_0}$  dans un premier temps, puis  $n_1$  et  $n_{t_1}$ .**

On peut déduire de (3.51), les équations suivantes, qui donnent les concentrations de porteurs libres et piégés :

$$n_0 \simeq \frac{(v\sigma_p p_0 + \omega_{r,e} + \omega_{r,h})G_0 + \omega_{r,e}\omega_{r,h}N_t}{\omega_{rad}\omega_{r,e} + (v\sigma_p p_0 + \omega_{r,h})(\omega_{c,e} + \omega_{rad})} \approx G_0\tau, \quad (3.52)$$

étant donné que la quantité  $\omega_{r,e}\omega_{r,h}N_t$  est en général négligeable, et

$$\frac{n_{t_0}}{N_t} = \frac{\omega_{r,h} + v\sigma_n n_0}{\omega_{r,h} + v\sigma_p p_0 + \omega_{r,e} + v\sigma_n n_0} \simeq \frac{n_{t_0,dark} + G_0\tau_t}{N_t}. \quad (3.53)$$

avec  $n_{t_0,dark}$  la valeur de  $n_{t_0}$  dans l'obscurité et

$$\tau_t = \frac{v\sigma_n N_t}{\omega_{r,h} + v\sigma_p p_0 + \omega_{r,e}} \tau = \frac{v\sigma_n N_t}{\omega_{rad}\omega_{r,e} + (v\sigma_p p_0 + \omega_{r,h})(\omega_{c,e} + \omega_{rad})}. \quad (3.54)$$

On note que  $n_0$  est proportionnel à  $G_0$ , dont le coefficient de proportionnalité est la durée de vie "steady-state" par définition, comme indiqué dans le chapitre 2. Lorsque  $n_{t_0,dark}$  est faible, donc lorsque le défaut n'est pas trop proche de la bande de valence, on a aussi une relation de proportionnalité entre  $n_{t_0}$  et  $G_0$ .

Lorsque  $n_{t_0,dark}$  n'est pas négligeable devant  $N_a$  et/ou  $N_t$ , on a alors  $\omega_{r,e}$  négligeable devant  $\omega_{r,h}$  car le défaut est proche de la bande de valence, et on peut résoudre l'équation du second degré :

$$\frac{n_{t_0,dark}}{N_t} = \frac{\omega_{r,h}}{\omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + n_{t_0})} = \frac{n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})}{N_a + n_{t_0} + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})}, \quad (3.55)$$

dont le discriminant est

$$\Delta = (N_a + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT}))^2 + 4n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})N_t, \quad (3.56)$$

ce qui donne

$$n_{t_0,dark} = \frac{\sqrt{\Delta} - (N_a + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT}))}{2}. \quad (3.57)$$

Dans le cas où  $n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})N_t \ll (N_a + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT}))^2$  (ce qui est le cas lorsqu'il y a moins de défauts que de dopants), alors on peut faire un développement limité de  $\sqrt{\Delta}$ , et on obtient :

$$n_{t_0,dark} \simeq \frac{n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})}{N_a + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})} N_t. \quad (3.58)$$

## Calcul de la valeur des composantes fondamentales

Dans cette partie, je vais d'abord montrer qu'en régime de faible injection on peut simplifier l'expression de la PL, puis je vais définir trois régions pour la position en énergie du défaut, avant d'exposer les simplifications obtenues pour l'expression du déphasage de la PL. Cette division en trois région de l'espace des énergies est un point crucial pour la suite de ce manuscrit, j'y ferai référence régulièrement.

### • Approximation de la PL

Dans le cadre du régime de faible injection, on peut simplifier l'expression de  $\underline{PL}_1$ . D'après les hypothèses effectuées, on a :

$$n_{t_1} \ll N_a + n_{t_0}. \quad (3.59)$$

Cette inégalité étant valable en basse fréquence, on peut écrire

$$\frac{\omega_{2bis}}{\omega_0^2} G_1 \ll N_a + n_{t_0}. \quad (3.60)$$

A partir de cette inéquation, il vient :

$$\frac{n_0}{N_a + 2.n_0 + n_{t_0}} \frac{\omega_{2bis}}{\omega_2} \ll \frac{n_0}{N_a + 2.n_0 + n_{t_0}} \frac{\omega_0^2}{\omega_2 G_1} (N_a + n_{t_0}) \simeq \frac{G_0}{G_1} \simeq 1, \quad (3.61)$$

avec, étant donné que  $n$  est une fonction linéaire de  $G$  lorsqu'on est en faible injection :

$$\frac{\omega_0^2}{\omega_2 G_1} = \frac{1}{n_1(\omega = 0)} \simeq \frac{G_0}{G_1 n_0}. \quad (3.62)$$

Comme on a :

$$\omega_{2ter} = \omega_2 + \frac{n_0}{N_a + 2.n_0 + n_{t_0}} \omega_{2bis}, \quad (3.63)$$

on peut en déduire que  $\omega_{2ter} \simeq \omega_2$ , et

$$\underline{PL}_1 = K.B.\underline{n}_1.(N_a + n_{t_0}), \quad (3.64)$$

c'est-à-dire que le déphasage du fondamental de la photoluminescence est le même que celui de la concentration de porteurs minoritaires.

### • Division en 3 de l'espace des énergies

Je divise l'espace des positions en énergie en trois régions, comme illustré sur la figure 3.2, avec :

$$\begin{cases} E'_F = E_F + k_B T \ln(1 + N_t/N_a), \\ E^*_F = E_i + (E_i - E_F) - k_B T \ln(\sigma_n/\sigma_p). \end{cases} \quad (3.65)$$

Le niveau  $E^*_F$  est déterminé de telle sorte que :

$$E_t > E^*_F \Leftrightarrow \frac{E_t - E_i}{k_B T} > \frac{E_i - E_F}{k_B T} - \ln(\sigma_n/\sigma_p), \quad (3.66)$$

$$\Leftrightarrow v\sigma_n n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \gg v\sigma_n n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) \frac{\sigma_p}{\sigma_n}, \quad (3.67)$$

$$\Leftrightarrow \omega_{r,e} \gg v\sigma_p N_a, \quad (3.68)$$

$$\Leftrightarrow n_t \omega_{r,e} \gg p \omega_{c,h}. \quad (3.69)$$

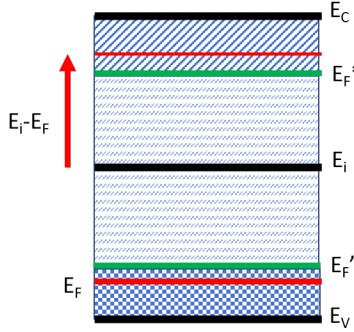


FIGURE 3.2 – Les trois zones de position en énergie

Cela signifie que lorsque  $E_t > E_F^*$ , davantage d'électrons sont émis par le défaut que de trous sont capturés, donc que le défaut fait davantage de piégeage-dépiégeage d'électrons que de recombinaisons électron-trou. C'est ce que j'appelle un piège à porteurs minoritaires (à électrons).

Le niveau  $E'_F$  est déterminé de telle sorte que :

$$E_t > E'_F \Leftrightarrow \frac{E_t - E_i}{k_B T} > \frac{E_F - E_i}{k_B T} + \ln(1 + N_t/N_a), \quad (3.70)$$

$$\Leftrightarrow v\sigma_p n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right)\left(1 + \frac{N_t}{N_a}\right) \ll v\sigma_p n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right), \quad (3.71)$$

$$\Leftrightarrow \omega_{r,h}\left(1 + \frac{N_t}{N_a}\right) \ll v\sigma_p p_{0,dark}. \quad (3.72)$$

avec  $p_{0,dark}$  la concentration de trous dans l'obscurité.

Ensuite, en utilisant l'équation (3.53) dans l'obscurité (on suppose  $n_0$  nul), il vient :

$$E_t > E'_F \Rightarrow \omega_{r,h} \ll v\sigma_p p_{0,dark}, \quad (3.73)$$

$$\Rightarrow n_{t_0,dark} \ll N_t, \quad (3.74)$$

et

$$E_t > E'_F \Rightarrow \omega_{r,h} \frac{N_t}{N_a} \ll v\sigma_p p_{0,dark}, \quad (3.75)$$

$$\Rightarrow n_{t_0,dark} \frac{N_t}{N_a} \ll N_t, \quad (3.76)$$

$$\Rightarrow n_{t_0,dark} \ll N_a. \quad (3.77)$$

D'où  $n_{t_0,dark} \ll \min(N_a, N_t)$  lorsque  $E_t > E'_F$ . On considérera alors qu'on est en faible injection tant que  $n_{t_0} \ll \min(N_a, N_t)$ . Et lorsque  $E_t < E'_F$ , on veillera à respecter  $n_{t_1} \ll n_{t_0}$  pour être en faible injection. Il s'agit du cas où beaucoup (relativement aux concentrations relatives à l'échantillon) de porteurs majoritaires (ici des trous) sont piégés par le défaut, j'y référerai donc sous l'appellation de "piège à porteurs majoritaires".

Lorsque le niveau d'énergie est situé entre  $E'_F$  et  $E_F^*$ , alors je considérerai le défaut comme un centre recombinant.

Les principales approximations associées aux trois zones d'énergie sont récapitulées dans le tableau 3.1.

Il faut noter que le passage d'une région à une autre se fait de manière continue, donc qu'au niveau des deux frontières, il existe un intervalle de quelques  $k_B T$  où les approximations ne sont pas strictement valides.

$E_t$	dénomination	approximations utiles
$E_t > E_F^*$	piège à porteurs minoritaires	$\omega_{r,e} \gg v\sigma_p p_0 \gg \omega_{r,h}$ $n_{t_0} \ll N_t$
$E'_F < E_t < E_F^*$	centre recombinant	$\omega_{r,e} \ll v\sigma_p p_0$ $\omega_{r,h} \ll v\sigma_p p_0$ $n_{t_0} \ll N_t$
$E_t < E'_F$	piège à porteurs majoritaires	$\omega_{r,e} \ll v\sigma_p p_0$ $\omega_{r,e} \ll \omega_{r,h}$

TABLE 3.1 – Synthèse des approximations utilisées en fonction de la position énergétique du défaut

### • Approximations de S et $\omega_0^2$

Je vais maintenant étudier les approximations possibles des équations donnant les valeurs des fréquences caractéristiques en faible injection. Étant donné qu'il n'y a plus de couplage entre les ordres 0 et 1 dans (3.17), les pulsations caractéristiques obtenues sont indépendantes de  $\omega$ .

Je montre en annexe A qu'on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \omega_2 = \omega_{r,e} + v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}, \\ \omega_0^2 = (\omega_{c,e} + \omega_{rad})(v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}) + \omega_{r,e}\omega_{rad} = \omega_{rad}\omega_2 + \omega_{c,e}(v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}), \\ S = \omega_{r,e} + v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h} + \omega_{c,e} + \omega_{rad} = \omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad}, \\ \omega_1\omega_3 = \omega_0^2, \\ \omega_1 + \omega_3 = S. \end{cases} \quad (3.78)$$

Ainsi, le diagramme de phase obtenu en régime de faible injection est indépendant du niveau d'injection, ce qui est un avantage certain pour son analyse, et permet de vérifier expérimentalement que les conditions de faible injection sont respectées.

Une représentation graphique de la résolution de (3.78) est donnée sur la figure 3.3 pour différentes valeurs de la position en énergie  $E_t$  d'un défaut avec  $\sigma_n = 10^{-14} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_p = 10^{-18} \text{ cm}^2$  et  $N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; et sur la figure 3.4 pour  $\sigma_n = 10^{-14} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_p = 10^{-14} \text{ cm}^2$  et  $N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Les deux barres noires délimitent les trois zones précédemment définies, celle de gauche correspondant à  $E_F^*$  et celle de droite à  $E'_F$ . Les valeurs des paramètres du matériau utilisées sont les mêmes que celles utilisées dans le chapitre suivant telles qu'indiquées dans le tableau 4.2. Sur la figure 3.4, on observe une symétrie de  $E_F^*$  et  $E'_F$ , due au fait que  $\sigma_n = \sigma_p$ , alors que dans la figure 3.3, j'ai volontairement pris  $\sigma_n \gg \sigma_p$ , ce qui introduit une certaine dissymétrie.

Maintenant que j'ai démontré les expressions générales dans le cadre du régime de faible injection, je vais maintenant présenter les simplifications possibles selon la position en énergie du défaut.

### Piège à porteurs minoritaires

On s'intéresse, dans un premier temps, au cas où le piège est situé dans la région haute de la figure 3.2. On a alors  $E_t > E_F^*$  et  $E_t > E'_F$ .

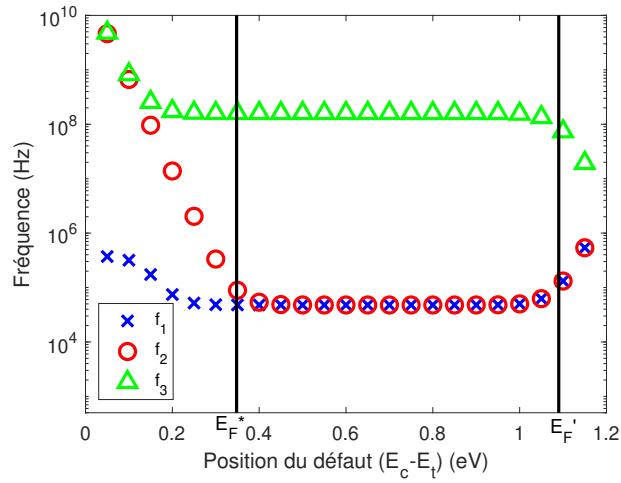


FIGURE 3.3 – Valeurs analytiques des fréquences caractéristiques d'un défaut pour différentes valeurs de  $E_t$  lorsque  $\sigma_n \gg \sigma_p$

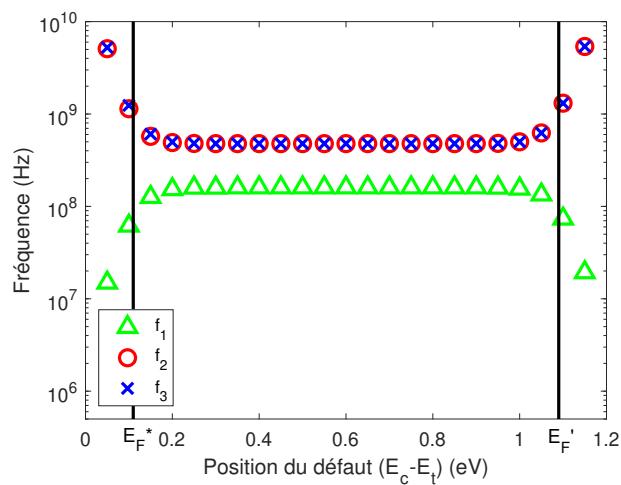


FIGURE 3.4 – Valeurs analytiques des fréquences caractéristiques d'un défaut pour différentes valeurs de  $E_t$  lorsque  $\sigma_n = \sigma_p$

Lorsqu'on reprend les équations (3.78), on peut faire les approximations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_2 = \omega_{r,e}, \\ S = \omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_2, \\ \omega_0^2 = \omega_{c,e} v \sigma_p N_a + \omega_{rad} \omega_2. \end{cases} \quad (3.79)$$

On peut distinguer deux cas. Si les recombinaisons radiatives sont dominantes (une condition suffisante est  $\omega_{c,e} \ll \omega_{rad}$ ), alors

$$\begin{cases} S = \omega_{rad} + \omega_2, \\ \omega_0^2 = \omega_{rad} \omega_2. \end{cases} \quad (3.80)$$

Le déphasage s'exprime alors simplement :

$$\phi_{n,1} = -\arctan(\omega/\omega_{rad}). \quad (3.81)$$

Sinon, si  $\omega_{rad} \ll S$ , je définis :

$$\omega_* = (v \sigma_p N_a + \omega_{rad} \frac{\omega_{r,e}}{\omega_{c,e} + \omega_{rad}}) \times \frac{\omega_{c,e} + \omega_{rad}}{\omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad}}. \quad (3.82)$$

et on a alors :

$$\begin{cases} \omega_0^2 = S \omega_*, \\ \omega_* \ll S. \end{cases} \quad (3.83)$$

On peut en déduire

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_*, \\ \omega_2 = \omega_{r,e}, \\ \omega_3 = S. \end{cases} \quad (3.84)$$

Cela veut dire qu'il y a trois pulsations caractéristiques distinctes, et donc qu'on peut observer un V-shape sur le diagramme de phase.

Cependant, si  $\omega_2 \simeq \omega_3$ , alors on ne verra pas de V-shape. C'est le cas lorsque  $\omega_{r,e}$  est grand devant  $\omega_{c,e} + \omega_{rad}$ , c'est-à-dire lorsque le défaut est très proche de la bande de conduction. Dans ce cas, les électrons ne restent pas piégés, et donc on ne voit pas l'effet de piégeage.

### Centre recombinant

J'étudie maintenant le cas où le défaut se situe dans la région intermédiaire ( $E'_F < E_t < E_F^*$ ). Il se comporte alors comme un centre recombinant. On a les inégalités suivantes :

$$\begin{cases} \omega_{r,e} \ll v \sigma_p N_a, \\ \omega_{r,h} \ll v \sigma_p N_a. \end{cases} \quad (3.85)$$

Le système d'équations (3.78) devient :

$$\begin{cases} \omega_2 = v \sigma_p N_a, \\ S = \omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad}, \\ \omega_0^2 = \omega_2 \times (\omega_{c,e} + \omega_{rad}). \end{cases} \quad (3.86)$$

On en déduit :

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_2 = v\sigma_p N_a, \\ \omega_3 = \omega_{c,e} + \omega_{rad}. \end{cases} \quad (3.87)$$

Et le déphasage s'exprime donc ainsi :

$$\phi_{n,1} = -\arctan(\omega/(\omega_{c,e} + \omega_{rad})). \quad (3.88)$$

On peut noter que ni la position en énergie ni la section efficace de capture des porteurs majoritaires n'interviennent dans l'expression du déphasage, et qu'on ne pourra donc pas avoir d'information sur leurs valeurs en observant le diagramme de phase, contrairement à la concentration de défauts et à la section efficace de capture des porteurs minoritaires.

### Piège à porteurs majoritaires

Il reste le cas où  $E_t < E'_F$ . Dans cette région, on ne peut plus négliger  $n_{t_0,dark}$  devant  $N_a$  ou  $N_t$ . Néanmoins, on a :

$$\omega_{r,h} \gg v\sigma_p N_a \gg \omega_{r,e}. \quad (3.89)$$

On peut alors simplifier le système d'équations (3.78) par

$$\begin{cases} \omega_2 = \omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}), \\ S = \omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad}, \\ \omega_0^2 = \omega_2(\omega_{c,e} + \omega_{rad}), \end{cases} \quad (3.90)$$

d'où :

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_2 = \omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}), \\ \omega_3 = \omega_{c,e} + \omega_{rad} = v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) + B(N_a + n_{t_0}). \end{cases} \quad (3.91)$$

L'expression du déphasage est donc :

$$\phi_{n,1} = -\arctan(\omega/(\omega_{c,e} + \omega_{rad})). \quad (3.92)$$

On obtient la même équation que pour un centre recombinant, sauf qu'ici l'impact de  $n_{t_0}$  n'est pas négligeable dans l'expression de la pulsation caractéristique.

### 3.2.4 Prise en compte des recombinaisons surfaciques

Le modèle développé jusqu'ici ne considère pas les recombinaisons surfaciques, alors qu'elles ne sont pas toujours négligeables. Ici, je modélise ces recombinaisons par une vitesse de recombinaison surfacique SRV (*surface recombination velocity*) en cm/s. Si on considère un défaut, de type centre recombinant, localisé à la surface, alors on a le taux de recombinaison surfacique suivant, en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  :

$$R_s = n_s \cdot v\sigma_n(N_{t,s} - n_{t,s}) = n_s SRV, \quad (3.93)$$

avec  $\sigma_n$  sa section efficace de capture des électrons,  $N_{t,s}$  sa densité surfacique en  $\text{cm}^{-2}$ ,  $n_{t,s}$  la concentration surfacique de défauts occupés, et  $n_s$  la concentration d'électrons à la surface en  $\text{cm}^{-3}$ . Tant qu'on est dans un régime de faible injection, alors on peut considérer  $n_{t,s} \ll N_{t,s}$ , et donc que SRV est indépendant du niveau d'injection.

Lorsque les recombinaisons surfaciques ne sont pas trop importantes, on a  $n_s = n$ , c'est-à-dire que le phénomène de diffusion des porteurs permet de conserver une uniformité de la concentration des porteurs dans l'échantillon.

Mais pour tenir compte de la diffusion, j'introduis

$$\omega_{diff} = \frac{\pi^2}{d^2/D}, \quad (3.94)$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion des porteurs relié à leur mobilité par la relation d'Einstein :

$$D = \mu \frac{k_B T}{q}. \quad (3.95)$$

En considérant un échantillon symétrique possédant les mêmes recombinaisons sur les deux surfaces (avant et arrière), je pose

$$\omega_{sn} = \frac{2.SRV}{d}. \quad (3.96)$$

Je considère alors le taux de recombinaison par unité de volume et de temps suivant [49]

$$R = n\omega_{srv} = n(\omega_{diff}^{-1} + \omega_{sn}^{-1})^{-1}. \quad (3.97)$$

On notera que cette modélisation des recombinaisons surfaciques avec  $\omega_{diff}$  repose sur des hypothèses, non précisées ici, et nous pourrons en observer une limite dans le chapitre suivant, notamment en haute fréquence lorsque la valeur de SRV est élevée.

Lorsque j'ajoute ce taux de recombinaison dans les équations de continuité, j'obtiens

$$\frac{dp}{dt} = G - p.\omega_{c,h} + (N_t - n_t).\omega_{r,h} - n.\omega_{rad} - n.\omega_{srv}, \quad (3.98)$$

$$\frac{dn}{dt} = G - n.\omega_{c,e} + n_t.\omega_{r,e} - n.\omega_{rad} - n.\omega_{srv}. \quad (3.99)$$

En utilisant la même méthode que précédemment, et avec les mêmes notations, on a :

$$\begin{cases} A_1 = i\omega + v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) + B(N_a + 2n_0 + n_{t_0}) + \omega_{srv}, \\ -A_2 = \omega_{r,e} + (v\sigma_n - B)n_0, \\ A_3 = i\omega + v\sigma_p n_{t_0} + B(N_a + 2n_0 + n_{t_0}) + \omega_{srv}, \\ A_4 = i\omega + v\sigma_p(N_a + n_0 + 2n_{t_0}) + Bn_0 + \omega_{r,h}. \end{cases} \quad (3.100)$$

A partir de là, on peut refaire tous les calculs présentés précédemment pour en déduire des expressions analytiques pour toutes les grandeurs, mais cela peut aussi être réalisé numériquement, et je me contente de présenter ici certaines valeurs qui me semblent les plus importantes.

## Piège à électrons en faible injection

Dans le cas où le défaut est un piège à porteurs minoritaires et que nous sommes en régime de faible injection, à partir de ces équations, on peut faire les approximations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_2 = \omega_{r,e}, \\ S = \omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_2 + \omega_{srv}, \\ \omega_0^2 = \omega_{c,e} \cdot v \sigma_p N_a + (\omega_{rad} + \omega_{srv}) \omega_2. \end{cases} \quad (3.101)$$

D'où

$$\begin{cases} \omega_1 = (v \sigma_p N_a + \omega_{r,e} \frac{\omega_{rad} + \omega_{srv}}{\omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_{srv}}) \times \frac{\omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_{srv}}{\omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_{srv}}, \\ \omega_2 = \omega_{r,e}, \\ \omega_3 = S. \end{cases} \quad (3.102)$$

On observe qu'on a toujours un V-shape, que la pulsation caractéristique  $\omega_2$  est insensible à la présence de recombinaisons surfaciques, et que  $\omega_3$  est d'autant plus grande qu'il y a de recombinaisons. Concernant  $\omega_1$ , on note une augmentation de sa valeur, dans une proportion dépendant de la valeur des paramètres.

### Centre recombinant en faible injection

Dans le cas où le défaut est un centre recombinant et que nous sommes en régime de faible injection, alors :

$$\begin{cases} \omega_2 = v \sigma_p N_a, \\ S = \omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_{srv}, \\ \omega_0^2 = \omega_2 \times (\omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_{srv}). \end{cases} \quad (3.103)$$

On en déduit :

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_2 = v \sigma_p N_a, \\ \omega_3 = \omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_{srv}. \end{cases} \quad (3.104)$$

On observe que le diagramme de phase ne présente toujours qu'une seule pulsation caractéristique, et une augmentation de  $\omega_3$  de la valeur de  $\omega_{srv}$ .

### 3.2.5 Étude du modèle en dehors du régime de faible injection

Lorsque le niveau d'injection augmente, on ne peut plus faire l'hypothèse du régime de faible injection, et il faut alors tenir compte des termes jusque là négligés. Si on est dans le cas où  $n_{t_0, dark} \ll N_t$ , alors les concentrations de porteurs  $n_0$  et  $n_{t_0}$  vont augmenter (dans le cas d'un piège à porteurs majoritaires, on peut avoir une diminution du taux de remplissage du piège), ce qui va avoir notamment comme conséquence que  $\omega_{c,e} = v \sigma_n (N_t - n_{t_0})$  va diminuer et  $\omega_{rad} = B \cdot (N_a + n_0 + n_{t_0})$  va augmenter. D'après (3.18), on a également une augmentation de  $\omega_2$  par rapport à la valeur en faible injection. L'impact de ces modifications sur le diagramme de phase dépend des valeurs relatives des paramètres. Par exemple, dans le cas où le mécanisme de recombinaison dominant est un centre recombinant, on s'attend à observer une diminution de la fréquence caractéristique, ce qui correspond à une augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires due à la saturation du défaut.

On peut aussi avoir une modification du diagramme de phase due à une photogénération non uniforme. En effet, les taux de recombinaison ne sont alors plus linéaires par

rapport à la concentration locale des porteurs, et cela implique une dépendance spatiale de  $\omega_{c,e}$  et  $\omega_{rad}$  notamment, que je ne prends pas en compte dans mon modèle. Cela peut amener à une dépendance du diagramme de phase en fonction de la longueur d'onde d'excitation (puisque alors la photogénération sera plus ou moins uniforme dans le matériau).

Pour calculer les pulsations caractéristiques, il faut dans un premier temps calculer les valeurs de  $n_0$  et de  $n_{t_0}$  à partir du système (3.17). Si on a quand même  $n_0 \ll N_a$ , alors pour une première approximation, on peut utiliser l'équation de faible injection pour calculer  $n_0$  puis on peut calculer  $n_{t_0}$  en reprenant les équations (3.17) sans le couplage avec l'harmonique :

$$0 = G_0 + n_{t_0}\omega_{r,e} - n_0v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) - Bn_0.(N_a + n_0 + n_{t_0}). \quad (3.105)$$

On obtient alors :

$$n_{t_0} = \frac{v\sigma_n n_0 N_t + Bn_0(N_a + n_0) - G_0}{\omega_{r,e} + v\sigma_n n_0 - Bn_0}. \quad (3.106)$$

Dans le cas d'un centre recombinant, avec un taux de photogénération tel que certaines approximations de faible injection restent valables, on peut écrire, d'après (3.53) :

$$n_{t_0} \simeq \frac{G_0}{v\sigma_p N_a}. \quad (3.107)$$

Cette équation présente des limites de validité, puisqu'on a nécessairement  $n_{t_0} \leq N_t$ .

Ainsi, en faisant l'expérience à faible injection et en moyenne injection, on obtient deux pulsations caractéristiques, dont on peut exploiter la différence :

$$\Delta\omega_1 = \omega_{1,faible\ injection} - \omega_{1,moyenne\ injection} \quad (3.108)$$

$$= v\sigma_n N_t - v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) \quad (3.109)$$

$$\simeq \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \frac{G_0}{N_a} \quad (3.110)$$

On peut alors extraire l'ordre de grandeur du rapport des sections efficaces de capture. L'équation (3.110) indique que plus le rapport  $\sigma_n/\sigma_p$  est élevé, plus le diagramme de phase se décale vers les basses fréquences lorsqu'on sort du régime de faible injection. Elle n'est applicable que si la pulsation caractéristique diminue lorsque le niveau d'injection augmente. Si ce n'est pas le cas, cela veut dire que les autres mécanismes de recombinaisons (radiatif ou Auger notamment) deviennent dominants avant que le niveau de défaut soit saturé.

Mais lorsque l'échantillon est soumis à une (très) forte injection, alors c'est le radiatif qui devient le mécanisme de recombinaison dominant, puisqu'il est alors proportionnel à  $n_0^2$ , et il devient le seul visible sur le diagramme de phase, masquant les défauts. En effet, on a les approximations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_2 = v(\sigma_n + \sigma_p)n_0, \\ S = 2Bn_0 + v(\sigma_n + \sigma_p)n_0, \\ \omega_0^2 = 2Bn_0 \times v(\sigma_n + \sigma_p)n_0, \end{cases} \quad (3.111)$$

d'où

$$\begin{cases} \omega_1 = 2Bn_0, \\ \omega_2 = \omega_3 = v(\sigma_n + \sigma_p)n_0. \end{cases} \quad (3.112)$$

Dans certains cas, cette concurrence entre les recombinaisons SRH et radiatives peut donner lieu à l'apparition d'un V-shape, comme cela est illustré infra dans la section 4.4. Ce V-shape n'est alors pas dû au phénomène de piégeage/dépiégeage comme en faible injection. Le V-shape n'étant visible qu'en moyenne injection, il est relativement facile de le distinguer d'un V-shape d'un piège à porteurs minoritaires en faisant varier le niveau d'injection.

En forte injection, si  $B \leq v(\sigma_n + \sigma_p)$ , on a  $\omega_2 = \omega_3$ , d'après (3.112). Pour que ce phénomène apparaisse, il est donc nécessaire que  $\omega_2 = \omega_1$  en faible injection, c'est-à-dire :

$$v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h} < v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) + B(N_a + n_{t_0}). \quad (3.113)$$

Je vais maintenant déterminer des équations pour interpréter le diagramme présentant un V-shape. En partant des équations (3.15) et (3.18), qui définissent les pulsations caractéristiques, et en faisant quelques approximations relatives au fait que ce soit un centre recombinant ( $\omega_{r,e} + \omega_{r,h} \ll v\sigma_p N_a$ ) et au fait que le SRH soit le mécanisme dominant par rapport au radiatif, on peut obtenir les équations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_2 - \omega_1 \simeq v\sigma_n n_0, \\ \Delta\omega_3 = \omega_{1,faible\ injection} - \omega_3 \simeq v\sigma_n n_{t_0}. \end{cases} \quad (3.114)$$

On peut en déduire :

$$\frac{n_{t_0}}{N_t} \simeq \frac{\Delta\omega_3}{\omega_{1,faible\ injection}}. \quad (3.115)$$

Or, d'après (3.106), on a aussi :

$$n_{t_0} \simeq N_t - \frac{G_0}{v\sigma_n n_0}. \quad (3.116)$$

On obtient alors les équations suivantes permettant de calculer les valeurs de  $N_t$ ,  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  (les diagrammes obtenus sont indépendants de  $E_t$ , on ne peut donc pas en déduire sa valeur) :

$$N_t = \frac{G_0/v\sigma_n n_0}{1 - n_{t_0}/N_t} = \frac{G_0 \cdot \omega_{1,faible\ injection}}{(\omega_2 - \omega_1) \cdot \omega_3} \quad (3.117)$$

$$v\sigma_n = \frac{\omega_{1,faible\ injection}}{N_t} = \frac{(\omega_2 - \omega_1) \cdot \omega_3}{G_0} \quad (3.118)$$

$$v\sigma_p = \frac{\omega_1}{N_a + n_0 + 2n_{t_0}} = \frac{\omega_1}{N_a + \frac{(\omega_2 - \omega_1 + 2\Delta\omega_3) \cdot G_0}{(\omega_2 - \omega_1) \cdot \omega_3}} \quad (3.119)$$

On peut cependant noter que ces approximations sont peu précises puisque je néglige les harmoniques et les recombinaisons Auger, qui peuvent constituer le mécanisme de recombinaison dominant en forte injection.

### 3.2.6 Étude de la première harmonique

Jusqu'ici j'ai négligé l'étude et l'impact des harmoniques. Or, si l'expérience se fait en régime de grand signal, on peut s'attendre à leur présence lorsque le niveau d'injection augmente.

Pour calculer la composante sur la première harmonique, il faut projeter les équations de continuité (3.2) et (3.3) sur le vecteur  $e^{2i\omega t}$ . On obtient alors :

$$\begin{cases} 2i\omega(\underline{n}_2 + \underline{n}_{t_2}) = -\underline{n}_{t_2}\omega_{r,h} - (N_a + n_0 + n_{t_0})(B.\underline{n}_2 + v\sigma_p\underline{n}_{t_2}) - \\ (\underline{n}_1 + \underline{n}_{t_1})(B.\underline{n}_1 + v\sigma_p\underline{n}_{t_1}) - (\underline{n}_2 + \underline{n}_{t_2})(Bn_0 + v\sigma_p\underline{n}_{t_0}), \\ 2i\omega\underline{n}_2 = \underline{n}_{t_2}\omega_{r,e} - n_0[B(\underline{n}_2 + \underline{n}_{t_2}) - v\sigma_n\underline{n}_{t_2}] - \\ \underline{n}_1[B(\underline{n}_1 + \underline{n}_{t_1}) - v\sigma_n\underline{n}_{t_1}] - \underline{n}_2[B(N_a + n_0 + n_{t_0}) + v\sigma_n(N_t - n_{t_0})]. \end{cases} \quad (3.120)$$

On peut ré-écrire ces équations sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} B_1 & B_2 \\ B_3 & B_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{n}_2 \\ \underline{n}_{t_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \end{pmatrix}, \quad (3.121)$$

avec

$$\begin{cases} B_1 = 2i\omega + B(N_a + 2.n_0 + n_{t_0}) + v\sigma_p n_{t_0}, \\ B_2 = 2i\omega + \omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + n_0 + 2.n_{t_0}) + B.n_0, \\ B_3 = 2i\omega + B(N_a + 2.n_0 + n_{t_0}) + v\sigma_n(N_t - n_{t_0}), \\ B_4 = (B - v\sigma_n)n_0 - \omega_{r,e}, \\ D_1 = -(\underline{n}_1 + \underline{n}_{t_1}).(B.\underline{n}_1 + v\sigma_p\underline{n}_{t_1}), \\ D_2 = -B.\underline{n}_1^2 + (v\sigma_n - B)\underline{n}_1\underline{n}_{t_1}. \end{cases} \quad (3.122)$$

On peut ensuite inverser la matrice, et on obtient :

$$\begin{cases} \underline{n}_2 = \frac{B_4D_1 - B_2D_2}{B_1B_4 - B_2B_3}, \\ \underline{n}_{t_2} = \frac{B_1D_2 - B_3D_1}{B_1B_4 - B_2B_3}. \end{cases} \quad (3.123)$$

Par ailleurs, la photoluminescence sur la première harmonique s'écrit :

$$\underline{PL}_2 = K.[\underline{n}_2.(N_a + 2.n_0 + n_{t_0}) + n_0\underline{n}_{t_2} + \underline{n}_1(\underline{n}_1 + \underline{n}_{t_1})]. \quad (3.124)$$

Pour calculer ces quantités, il faut résoudre en même temps les équations donnant  $n_0$ ,  $n_{t_0}$ ,  $\underline{n}_1$ ,  $\underline{n}_{t_1}$ ,  $\underline{n}_2$  et  $\underline{n}_{t_2}$ . Si on suppose que les composantes sur la première harmonique ont un impact négligeable sur les autres composantes, on peut résoudre les équations séparément.

On peut noter que l'amplitude de  $n_2$  diminue rapidement quand  $\omega$  augmente, car  $n_1$  et  $n_{t_1}$  au numérateur diminuent et le dénominateur est d'ordre 2. Cela implique que les phénomènes non-linéaires sont davantage présents en basse fréquence, et que donc l'harmonique de rang 1 y est plus facilement détectable.

Lorsqu'on regarde la limite en basse fréquence de l'équation (3.123) et qu'on se place dans l'hypothèse de faible injection avec  $n_{t_0} \ll \min(N_a, N_t)$ , on obtient :

$$n_2 \simeq \frac{\omega_{r,e}(n_1 + n_{t_1}).(B.n_1 + v\sigma_p n_{t_1}) + v\sigma_p N_a(B.n_1^2 + (v\sigma_n - B)n_1 n_{t_1})}{BN_a\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a(BN_a + \omega_{c,e})}. \quad (3.125)$$

Or

$$B(n_1 + n_{t_1})n_1 \ll BN_a \frac{\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a}{\omega_{rad}(\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a) + \omega_{c,e}v\sigma_p N_a} G_1, \quad (3.126)$$

$$\ll G_1. \quad (3.127)$$

$$v\sigma_p(n_1 + n_{t_1})n_{t_1} \ll v\sigma_p N_a \frac{\omega_{c,e} - v\sigma_p n_{t_0}}{v\sigma_p N_a (\omega_{c,e} + \omega_{rad})} G_1, \quad (3.128)$$

$$\ll G_1. \quad (3.129)$$

$$v\sigma_p N_a v\sigma_n n_1 n_{t_1} \leq v\sigma_p N_a v\sigma_n n_0 \frac{\omega_{c,e}}{D} G_1, \quad (3.130)$$

$$\ll v\sigma_p N_a \omega_2 \frac{\omega_{c,e}}{D} G_1, \quad (3.131)$$

$$\ll \omega_2 \frac{v\sigma_p N_a \omega_{c,e}}{D} G_1, \quad (3.132)$$

$$\ll \omega_2 G_1. \quad (3.133)$$

D'où

$$n_2 \ll \frac{\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a}{BN_a \omega_{r,e} + v\sigma_p N_a (BN_a + \omega_{c,e})} G_1 = n_1. \quad (3.134)$$

Cela justifie les approximations effectuées précédemment.

On peut imaginer que la présence de recombinaisons surfaciques pourrait impacter les phénomènes non-linéaires, donc l'harmonique de rang 1, ce qui permettrait d'en déduire des informations, en regardant l'écart avec ces calculs analytiques.

### 3.2.7 Étude de la présence simultanée de plusieurs défauts

Les résultats précédents illustrent le cas où on ne considère qu'un seul défaut dans le matériau. Or, il peut y en avoir plusieurs. Le modèle analytique présenté dans la partie précédente peut être élargi pour les prendre en compte. Dans le cas de deux défauts, on peut utiliser la même méthode, mais avec une matrice carrée d'ordre trois.

Les paramètres du premier défaut sont indicés 1 et ceux du second 2. L'ordre des défauts est arbitraire.

En considérant les conditions de faible injection avec  $n_{t,1} \ll N_{t,1}$  et  $n_{t,2} \ll N_{t,2}$  (les deux défauts étant donc des pièges à électrons ou des centres recombinants), on a :

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = G - n.v\sigma_{n,1}N_{t,1} - n.v\sigma_{n,2}N_{t,2} - n.\omega_{rad} + n_{t,1}\omega_{r,e,1} + n_{t,2}\omega_{r,e,2}, \\ \frac{dp}{dt} = G - N_a.v\sigma_{p,1}n_{t,1} - N_a.v\sigma_{p,2}n_{t,2} - n.\omega_{rad}, \\ \frac{dn_{t,1}}{dt} = n.v\sigma_{n,1}N_{t,1} - n_{t,1}\omega_{r,e,1} - N_a.v\sigma_{p,1}n_{t,1}, \end{cases} \quad (3.135)$$

en projetant sur  $e^{i\omega t}$ , on obtient

$$\begin{pmatrix} A_1 & A_2 & A_3 \\ A_4 & A_5 & A_6 \\ A_7 & A_8 & A_9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{n}_1 \\ \underline{n}_{t_1} \\ \underline{n}_{t_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} G_1, \quad (3.136)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = i\omega + v(\sigma_{n,1}N_{t,1} + \sigma_{n,2}N_{t,2}) + BN_a, \\ A_2 = -\omega_{r,e,1}, \\ A_3 = -\omega_{r,e,2}, \\ A_4 = i\omega + BN_a, \\ A_5 = i\omega + v\sigma_{p,1}N_a, \\ A_6 = i\omega + v\sigma_{p,2}N_a, \\ A_7 = -v\sigma_{n,1}N_{t,1}, \\ A_8 = i\omega + \omega_{r,e,1} + v\sigma_{p,1}N_a, \\ A_9 = 0. \end{array} \right. \quad (3.137)$$

On peut ensuite inverser la matrice, et on obtient

$$\underline{n}_1 = \frac{N}{D}G_1, \quad (3.138)$$

avec  $N$  un polynôme en  $(i\omega)$  de degré 2 et  $D$  de degré 3, donné par les équations suivantes :

$$N = (i\omega + v\sigma_{p,1}N_a + \omega_{r,e,1})(i\omega + v\sigma_{p,2}N_a + \omega_{r,e,2}), \quad (3.139)$$

et

$$D = (i\omega + v\sigma_{n,1}N_{t,1} + v\sigma_{n,2}N_{t,2} + BN_a)(i\omega + v\sigma_{p,2}N_a)(i\omega + v\sigma_{p,1}N_a + \omega_{r,e,1}) + (i\omega + BN_a)(i\omega + v\sigma_{p,1}N_a + \omega_{r,e,1})\omega_{r,e,2} + v\sigma_{n,1}N_{t,1}[\omega_{r,e,2}(i\omega + v\sigma_{p,1}N_a) - \omega_{r,e,1}(i\omega + v\sigma_{p,2}N_a)]. \quad (3.140)$$

Le déphasage s'exprime alors comme une somme de cinq fonctions arctangentes, et peut faire apparaître deux V-shape.

Dans le cas où le défaut 1 est un piège à électrons et le défaut 2 un centre recombinant, on peut faire l'approximation suivante :

$$\underline{n}_1 = \frac{i\omega + \omega_{r,e,1}}{(i\omega + \omega_{r,e,1}\frac{\omega_{c,e,2}}{\omega_{c,e,1} + \omega_{c,e,2}}). (i\omega + \omega_{c,e,1} + \omega_{c,e,2})} G_1. \quad (3.141)$$

On a donc

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_1 = \omega_{r,e,1}\frac{\omega_{c,e,2}}{\omega_{c,e,1} + \omega_{c,e,2}}, \\ \omega_2 = \omega_{r,e,1}, \\ \omega_3 = \omega_{c,e,1} + \omega_{c,e,2}. \end{array} \right. \quad (3.142)$$

On en déduit que pour que la présence du piège soit visible sur le diagramme de phase, il faut qu'il y ait un V-shape, c'est-à-dire qu'il faut que les pulsations caractéristiques  $\omega_1$  et  $\omega_2$  soient différentes, et donc que le piège capture suffisamment d'électrons.

On peut également noter que si on analyse un tel diagramme de phase en pensant qu'il n'y a qu'un piège, il ne sera pas correctement interprété et on ne trouvera pas les bons paramètres. Cependant, on trouverait le bon  $\omega_{r,e}$ , et par une étude en température il devrait être possible d'obtenir sa position en énergie.

On peut également montrer que dans le cas général où il y a  $n$  défauts, le déphasage s'exprime comme une somme de  $2n + 1$  fonctions arctangentes ( $n$  avec un signe positif, et  $n + 1$  avec un signe négatif, pouvant donc donner  $n$  V-shape). De plus, chaque fréquence caractéristique de remontée d'un V-shape est liée à la pulsation  $\omega_{r,e}$  d'un seul piège. Ainsi, il serait possible de déterminer les positions en énergie des différents défauts par une étude en température.

### 3.2.8 Prise en compte des recombinaisons Auger

Le modèle développé jusqu'ici ne tient pas compte des recombinaisons Auger, ce qui limite son utilisation, en forte injection notamment (la limite de validité du modèle dépend de l'importance de ce mécanisme de recombinaison dans le matériau étudié). Il est cependant possible de les ajouter au modèle sans que cela n'en change la philosophie.

Les équations de continuité (3.2) et (3.3) deviennent :

$$\frac{dp}{dt} = G - p.\omega_{c,h} + (N_t - n_t).\omega_{r,h} - n.\omega_{rad} - A_n p.n^2 - A_p n.p^2, \quad (3.143)$$

$$\frac{dn}{dt} = G - n.\omega_{c,e} + n_t.\omega_{r,e} - n.\omega_{rad} - A_n p.n^2 - A_p n.p^2, \quad (3.144)$$

avec  $A_n$  et  $A_p$  les coefficients Auger.

En utilisant la même méthode que précédemment, l'équation (3.15) devient alors :

$$\begin{cases} A_1 = i\omega + v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) + B(N_a + 2n_0 + n_{t_0}) + \Delta_{Auger,1}, \\ -A_2 = \omega_{r,e} + (v\sigma_n - B)n_0 - \Delta_{Auger,2} \\ A_3 = i\omega + v\sigma_p n_{t_0} + B(N_a + 2n_0 + n_{t_0}) + \Delta_{Auger,1}, \\ A_4 = i\omega + v\sigma_p(N_a + n_0 + 2n_{t_0}) + Bn_0 + \omega_{r,h} + \Delta_{Auger,2}, \end{cases} \quad (3.145)$$

avec

$$\begin{cases} \Delta_{Auger,1} = A_n n_0^2 + (2A_n n_0 + A_p(N_a + 3n_0 + n_{t_0}))(N_a + n_0 + n_{t_0}), \\ \Delta_{Auger,2} = A_n \cdot n_0^2 + 2A_p \cdot n_0(N_a + n_0 + n_{t_0}). \end{cases} \quad (3.146)$$

On remarque alors, d'après l'équation (3.18), que l'expression de  $\omega_2$  n'est pas modifiée. Néanmoins, les valeurs des concentrations moyennes  $n_0$  et  $n_{t_0}$  le sont et la valeur de  $\omega_2$  peut donc être modifiée. Toutefois, en faible injection, les valeurs des pulsations caractéristiques sont indépendantes des concentrations moyennes de porteurs, donc  $\omega_2$  n'est pas impactée par les recombinaisons Auger.

On peut définir  $\omega_{Auger} = A_p N_a^2$  et on peut alors déterminer une expression analytique des pulsations caractéristiques en faible injection, en reprenant les expressions de la sous-section 3.2.3, et en substituant  $\omega_{rad} + \omega_{Auger}$  à  $\omega_{rad}$ . Il peut arriver que les recombinaisons Auger ne soient pas négligeables dans l'expression du déphasage en faible injection, lorsque  $\omega_{Auger}$  est suffisamment grand par rapport aux autres mécanismes de recombinaisons, c'est-à-dire à  $\omega_{rad}$ ,  $\omega_{c,e}$  et  $\omega_{srv}$ . Cela peut se produire dans le cas d'un échantillon fortement dopé (il faut que la concentration de dopants soit au moins de l'ordre de  $B/A_p$ ) et avec peu de défauts.

### 3.2.9 Limites du modèle

Le modèle analytique développé dans ce chapitre présente certaines limites, dont certaines ont déjà été évoquées.

**Informations fournies par l'expérience** Les développements présentés ici ne sont pas nécessairement suffisants pour pouvoir déduire les paramètres de l'échantillon d'après l'étude de la MPL. Lorsqu'on est à faible injection, on a trois équations (pour chacune des pulsations caractéristiques) pour déterminer au moins les quatre paramètres du défaut (auxquels on peut ajouter la vitesse de recombinaison surfacique notamment) lorsque celui-ci est un piège à porteurs minoritaires, mais on en n'a qu'une seule sinon. A faible injection, on peut donc obtenir le même diagramme de phase pour des jeux de paramètres différents. Et augmenter le niveau d'injection ne permet pas nécessairement de les différencier. Cependant, la variable température n'a pas été étudiée ici et sa variation pourrait permettre de déduire davantage d'information.

**Mécanisme de ré-absorption** Une limite importante du modèle est la non prise en compte des phénomènes de ré-absorption et de *photon recycling* [5]<sup>1</sup>. Sur certains échantillons il est pourtant nécessaire d'en tenir compte, notamment s'ils sont épais par rapport à l'inverse du coefficient d'absorption pris à la longueur d'onde des photons émis par la PL (ce qui correspond à des énergies proches de la largeur de bande interdite).

De manière schématique, si on considère uniquement le phénomène de ré-absorption, c'est-à-dire sans prendre en compte l'impact de cette ré-absorption sur les concentrations de porteurs, on peut séparer l'épaisseur de l'échantillon en deux zones à  $z_0$  : la première (délimitant le volume  $V$  au-dessus de  $z_0$ ) où tous les photons émis sont collectés, et la seconde où aucun photon émis n'est collecté. Alors, en se basant sur le théorème de Green-Ostrogradski, comme au début de la sous-section 3.2.3 "Approximation dans le régime de faible injection", et en se plaçant en faible injection, on peut écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V n \, dV = G - (\omega_{c,e} + \omega_{rad}) \int_V n \, dv + \omega_{r,e} \int_V n_t \, dv + \int_V \text{div}(\vec{\phi}) \, dv, \quad (3.147)$$

$$= G - (\omega_{c,e} + \omega_{rad}) \int_V n \, dv + \omega_{r,e} \int_V n_t \, dv + \oint_S \vec{\phi} \cdot \vec{ds}, \quad (3.148)$$

$$= G - (\omega_{c,e} + \omega_{rad}) \int_V n \, dv + \omega_{r,e} \int_V n_t \, dv + S \cdot \phi(z_0). \quad (3.149)$$

On peut modéliser ce flux  $\phi(z_0)$  à l'interface entre les deux zones susmentionnées par un terme de recombinaison surfacique, et c'est alors comme si l'échantillon était réduit à la zone active avec une vitesse de recombinaison surfacique sur sa face arrière. On se retrouve alors dans le cas étudié infra (mais avec  $\omega_{sn} = SRV/d$  sans le facteur 2 car il n'y a des recombinations que sur une seule surface), et le diagramme de phase est donc impacté par un décalage vers les hautes fréquences.

**Matériaux intrinsèques** La partie principale de ce chapitre est dédiée au régime de faible injection. Or, par définition, celui-ci nécessite un échantillon dopé. Par conséquent,

---

1. On peut faire la différence suivante entre ces deux concepts : dans le cadre de la ré-absorption, on prend seulement en compte la diminution de la PL sans impact sur l'échantillon, alors que dans le cadre du *photon recycling* on prend en compte le fait que les photons ré-absorbés créent une paire électron-trou.

dans le cas de matériaux intrinsèques (comme c'est parfois le cas pour les pérovskites), le régime de faible injection n'existe pas, et il faut toujours considérer les équations dans le régime de forte injection, ce qui complique l'interprétation des données. De même, la notion de porteurs minoritaires n'a pas de sens. Néanmoins, dans le cas d'un piège (proche d'une bande), on peut voir un V-shape et si le taux de photogénération n'est pas trop grand,  $\omega_2$  en est indépendant, et il est alors possible de déterminer l'énergie d'activation du défaut.

**Spectre de la PL** Ce modèle se base sur un modèle très simple des recombinaisons radiatives à la base de la PL, qui ne tient pas compte de son spectre. En réalité, tous les photons ne sont pas émis à la même longueur d'onde, et on peut imaginer analyser la PL en fonction du temps et de la longueur d'onde. Il est possible que cela apporte des informations supplémentaires.

**Position en énergie du défaut** Ce modèle est basé sur la considération d'une position en énergie précise pour le défaut, alors qu'il peut être plus réaliste de modéliser cette position par une distribution gaussienne avec un certain écart-type. Il faudrait regarder l'impact de cette modification sur les diagrammes de phase obtenus.

**Structures plus complexes** Une limite énoncée dès le début est la nécessité d'avoir un échantillon homogène. Ce modèle n'est donc pas adapté à l'étude des jonctions PN ou de tout autre dispositif présentant une courbure de bande ou composé de plusieurs couches. De même, il n'est pas possible de tenir compte de la variation spatiale des paramètres au sein de l'échantillon.

On peut cependant s'interroger sur l'impact de la présence de joints de grains, ou de défauts localisés d'une manière plus générale, puisque j'ai montré précédemment qu'il n'y avait pas besoin de tenir compte du phénomène de transport dans le régime de faible injection. Je suppose qu'il est possible de les modéliser simplement par l'ajout d'un terme de recombinaison dans les équations de continuité, selon le même principe que les recombinaisons de surface, ou grâce à un défaut de type SRH avec une concentration volumique moyenne.

### 3.3 Modélisation par éléments finis

Silvaco est un fournisseur de logiciels commerciaux dans le domaine des semi-conducteurs. Atlas est un logiciel dédié à la simulation 2D et 3D de systèmes à base de silicium ou d'autres éléments, ou d'alliages. La modélisation du système étudié est faite sous Deck-build, où on peut aussi récupérer des résultats de simulations, faire des transformées de Fourier,...

Silvaco Atlas résout les équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis, basée sur une discréttisation de l'espace. Cette méthode consiste à effectuer une linéarisation locale du système d'équations à résoudre, puis à exprimer les relations entre les différents points du maillage par une matrice. En connaissant les conditions aux limites (sur les bords de l'espace considéré), on peut en déduire les valeurs aux différents points.

Certaines équations utilisées pour cette modélisation avec Atlas sont les mêmes que celles que j'ai utilisées pour développer mon modèle analytique. Les principales différences

sont le profil de photogénération non uniforme et les phénomènes de transport. La résolution des équations est aussi différente puisque là elles seront résolues numériquement en donnant un accès direct aux valeurs des quantités considérées au cours du temps, desquelles je pourrai extraire les composantes continues et fondamentales.

Dans la suite, je vais décrire les différentes phases de la modélisation et indiquer comment cela s'exprime avec le logiciel. Les lignes en italiques et en majuscules correspondent donc à des bouts de code de mon programme Silvaco, repris en intégralité dans l'annexe C.

### 3.3.1 Modélisation de l'échantillon

Je commence par modéliser l'échantillon, sa géométrie (les coordonnées sont exprimées en  $\mu m$ ), ses différentes régions (avec leur coordonnées) et les contacts avec les électrodes. Est appelée région une zone constituée du même matériau, avec les mêmes propriétés (certains paramètres peuvent cependant varier, il est par exemple possible de mettre un profil de dopage gaussien). Dans Silvaco, j'écris :

```
REGION NUM=1 MATERIAL=CIGS X.COMP=0.125 Y.MIN=0 Y.MAX=2.3
```

Je définis aussi le maillage de l'échantillon, qui correspond à l'ensemble des points où les calculs par éléments finis seront faits. Lors de la simulation, le logiciel résout les équations pour les différents points du maillage à chaque instant de la simulation. Pour que la résolution des équations soit correcte, il faut prendre suffisamment de points près des interfaces, où les changements des paramètres d'intérêts peuvent être significatifs sur de courtes distances et à l'origine de certaines caractéristiques (flux de porteurs, zone de charge d'espace,...).

Je définis le matériau pour chaque région de mon échantillon. Ici je n'ai qu'une région car je considère un échantillon homogène, mais si j'avais une jonction, alors j'aurais deux régions.

Il faut ensuite que je définisse mes électrodes, ainsi que les caractéristiques de l'interface (notamment les vitesses surfaciques de recombinaison). Il est obligatoire de définir des électrodes, mais on peut les prendre "idéales", sans épaisseur, transparente, et en condition de bandes plates (c'est à dire que le travail de sortie de l'électrode est égal au travail de sortie du matériau), de telle sorte qu'elles n'impactent pas le résultat. Pour modéliser le fait que l'expérience se fasse en circuit ouvert, je mets une résistance élevée au niveau d'une électrode ( $10^{20}\Omega$ ).

```
ELEC NAME=anode TOP
ELEC NAME=cathode BOTTOM
CONTACT NAME=cathode RESISTANCE=1e20
CONTACT NAME=anode
```

### 3.3.2 Modélisation du matériau

Le logiciel connaît les propriétés d'un certain nombre de matériaux. Il a des valeurs par défaut pour le CIGS, mais au lieu de les utiliser, j'indique les valeurs de quelques paramètres du modèle du matériau, dans l'ordre : bande interdite (en eV), affinité électronique (en eV), coefficient de recombinaison radiative (en  $\text{cm}^3/\text{s}$ ), coefficients Auger (en

$\text{cm}^6/\text{s}$ ), permittivité relative, mobilités (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), densité d'états des bandes de conduction et de valence (en  $\text{cm}^{-3}$ ), la masse effective relative pour le calcul des vitesses thermiques  $v$ .

*MATERIAL MATERIAL=CIGS EG300=1.2 AFFINITY=4.5 COPT=8e-11 AUGN=0 AUGP=0 PERMITTIVITY=13.6 MUN=50 MUP=20 NC300=2e18 NV300=2e18 M.VTHN=1.37 M.VTHP=1.37*

J'indique également le dopage type n ou p et la concentration de dopants (en  $\text{cm}^{-3}$ ).

*DOPING REGION=1 UNIFORM P.TYPE CONC=3e16*

Les paramètres ainsi définis interviennent dans les équations de continuité, qui font le lien entre les différents phénomènes, en stipulant que la variation locale d'une quantité de (quasi-)particules est la différence entre ce qui est généré ( $G$ ), ce qui est disparu ( $R$ ) et ce qui est arrivé ou parti par les mécanismes de transport ( $\text{div}(\vec{J})$ ) :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div}(\vec{J}_n) + G_n - R_n, \\ \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div}(\vec{J}_p) + G_p - R_p. \end{cases} \quad (3.150)$$

On peut noter que  $R_n$  et  $R_p$  peuvent être positifs ou négatifs, puisqu'ils tiennent compte de l'émission des porteurs par les défauts. Ces équations de continuité sont des équations générales, il faut les préciser par des modèles physiques particuliers pour chaque phénomène.

Pour la recombinaison radiative, Atlas ne tient pas compte du spectre d'émission, et considère simplement (le taux de recombinaison est le même pour les trous et les électrons) :

$$R_{rad} = R_{n,rad} = R_{p,rad} = B(n.p - n_i^2). \quad (3.151)$$

Concernant le transport des porteurs de charges, il est modélisé par l'équation de Poisson et le modèle de dérive-diffusion (*drift-diffusion* en anglais). Étant donné les échelles spatiales, il est raisonnable de penser que ce modèle est suffisant. En effet, le manuel d'utilisateur d'Atlas [83] précise qu'il néglige certains phénomènes non-locaux, comme l'impact de la température des porteurs sur la diffusion, qui peuvent avoir une incidence significative à l'échelle nanométrique. Pour cela, Atlas propose d'autres modèles de transport de charges : le modèle hydrodynamique et le modèle de bilan énergétique (*Energy balance model*), qui introduisent deux nouvelles variables, la température des électrons et celle des trous.

L'équation de Poisson est :

$$\text{div}(-\varepsilon \vec{\nabla} \psi) = \text{div}(\varepsilon \vec{E}) = \rho, \quad (3.152)$$

avec  $\psi$  le potentiel électrostatique,  $\vec{E}$  le champ électrique, et  $\rho$  la densité de charge d'espace locale, qui vaut, en considérant tous les dopants ionisés :

$$\rho = q.(p - N_a - n - n_t). \quad (3.153)$$

Les équations de dérive-diffusion décomposent le courant en un terme de diffusion dû à la répartition des porteurs de charges, et un terme de dérive dû au champ électrique :

$$\begin{cases} \vec{J}_n = qD_n \vec{\nabla} n + qn\mu_n \vec{E}_n, \\ \vec{J}_p = -qD_p \vec{\nabla} p + qp\mu_p \vec{E}_p. \end{cases} \quad (3.154)$$

Il y a ensuite différents modèles, plus ou moins précis, plus ou moins adaptés à certains matériaux ou à certaines plages de fonctionnement, pour la concentration des porteurs (statistiques de Boltzman, de Fermi-Dirac, prise en compte de l'effet de rétrécissement de la largeur de bande interdite), pour la mobilité (une unique valeur, ou dépendance en fonction de la concentration et de la température), mais il est également possible de coder un autre modèle en langage C.

### 3.3.3 Modélisation des défauts volumiques

Je définis également le (ou les) défaut(s) que je considère dans mon matériau, pour chaque région. La modélisation d'un défaut se base sur plusieurs paramètres, dans l'ordre : type donneur ou accepteur, sa position énergétique (pour le type accepteur, en eV en-dessous de la bande de conduction), sa densité (en  $\text{cm}^{-3}$ ), son facteur de dégénérescence et ses sections efficaces de capture (en  $\text{cm}^2$ ). Ici, je considère que tous les défauts sont à la même position en énergie, mais il est également possible de considérer des distributions de défauts.

```
TRAP REGION=1 ACCEPTOR E.LEVEL=0.18 DENSITY=1e16 DEGEN.FAC=1
SIGN=1e-15 SIGP=1e-18
```

Pour la modélisation temporelle, une autre équation est alors ajoutée, avec les mêmes notations que pour le modèle analytique :

$$\frac{dn_t}{dt} = (N_t - n_t)\omega_{r,h} - p.\omega_{c,h} + n\omega_{c,e} - n_t\omega_{r,e}. \quad (3.155)$$

### 3.3.4 Modélisation des défauts de surface

Il y a deux possibilités pour modéliser les défauts de surface, que je vais décrire successivement.

#### Modélisation par une vitesse surfacique de recombinaison

La première possibilité est d'indiquer une vitesse de recombinaison surfacique au niveau du contact avec l'électrode, avec *VSURFN* et *VSURFP* les vitesses surfaciques de recombinaison des électrons et des trous respectivement, en cm/s.

```
CONTACT NAME=cathode SURF.REC VSURFN=1 VSURFP=1 RESISTANCE=1e20
CONTACT NAME=anode SURF.REC VSURFN=1 VSURFP=1
```

Le logiciel calcule alors un flux de porteurs sortant qui s'ajoute au courant  $\vec{J}$  aux points de calcul de l'interface, selon les équations :

$$\begin{cases} J_{sn} = q \cdot s_n \cdot (n_s - n_{eq}), \\ J_{sp} = q \cdot s_p \cdot (p_s - p_{eq}), \end{cases} \quad (3.156)$$

avec  $s_n$  et  $s_p$  les vitesses surfaciques de recombinaison des électrons et des trous,  $n_s$  et  $p_s$  les concentrations d'électrons et de trous à la surface et  $n_{eq}$  et  $p_{eq}$  les concentrations d'équilibre.

Avec ce modèle, les vitesses indiquées sont notamment indépendantes du niveau d'injection.

### Modélisation par une couche de défauts

Pour avoir une meilleure modélisation des recombinaisons de surface, je peux considérer une fine couche de matériau avec une concentration volumique élevée de défauts. Ces défauts peuvent être à un niveau d'énergie déterminée, ou répartis selon une certaine distribution en énergie. Je ne considère pas de recombinaison surfacique supplémentaire au niveau des électrodes.

Si on considère un seul type de défaut dans cette couche, on peut faire le lien avec  $s_n$  en écrivant :

$$s_n = \frac{\delta}{\tau_{SRH}} = \delta v \sigma_n N_t \cdot \frac{\sigma_p p}{\sigma_n n_i \exp(E_t - E_i/kT) + \sigma_p p}, \quad (3.157)$$

avec  $\delta$  l'épaisseur de la couche considérée, qui doit être très faible devant l'épaisseur de l'échantillon, de l'ordre de grandeur du nanomètre ou de la dizaine de nanomètres. Si le défaut est un centre recombinant on a

$$s_n = v \sigma_n N_t \delta. \quad (3.158)$$

Dans certains cas, il peut être plus réaliste de considérer que les défauts sont répartis sur tout le gap. Si on considère une répartition uniforme en énergie des défauts, on a

$$N_t = d_n E_g, \quad (3.159)$$

avec  $d_n$  la densité d'états en  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ , et  $N_t$  la concentration totale de défauts en  $\text{cm}^{-3}$ .

Silvaco ne propose pas de distribution uniforme, mais c'est possible de l'approcher par une gaussienne large centrée au milieu du gap. Avec les notations de Silvaco :

$$d_n(E) = NGA \cdot \exp\left(-\left(\frac{EGA - E}{WGA}\right)^2\right), \quad (3.160)$$

avec  $NGA$  la densité maximale de défauts,  $EGA$  la position en énergie sur laquelle est centrée la gaussienne, et  $WGA$  l'énergie caractéristique de décroissance de la gaussienne (on a  $d_n(EGA + WGA) = NGA/e \simeq 0,37.NGA$ ).

### 3.3.5 Modélisation de l'expérience

Pour modéliser l'expérience de photoluminescence modulée, il faut définir l'excitation lumineuse puis ce qui est relatif à la simulation temporelle, au stockage et traitement des résultats.

Concernant l'excitation lumineuse, le logiciel dispose de commandes raccourcies pour les éclairages de base (éclairement continu (à une longueur d'onde donnée ou avec le

spectre solaire) ou simple variation de la puissance entre 2 valeurs). Mais pour modéliser une excitation sinusoïdale, il faut écrire un algorithme annexe en langage C qui renvoie le taux de photogénération de porteurs  $G$  (en  $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) en tout point de l'échantillon et à tout moment. Cela se fait par la commande :

```
BEAM NUM=3 F.RADIATE=mygenerationMPL.c
```

Ici, l'algorithme se réduit à l'équation suivante, quel que soit la position spatiale (coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$ ) ou temporelle :

$$G(x, y, z, t) = N_{ph} \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot y \cdot 10^{-4}) \times [1 + \sin(2\pi \cdot f \cdot t - \pi/2)]/2. \quad (3.161)$$

On peut noter l'indépendance de  $G$  en fonction des variables  $x$  et  $z$ , qui est due au fait que je suppose que mon échantillon est uniformément éclairé selon ces deux dimensions,  $y$  étant la profondeur. Par rapport à la définition de  $G$  utilisée dans le modèle analytique (équation (3.9)), j'utilise ici  $G_1 = G_0$ , et je considère une dépendance spatiale. Le coefficient  $\alpha$  est le coefficient d'absorption dans le matériau (en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $f$  est la fréquence de modulation, et  $N_{ph}$  est le flux maximal du laser (en  $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) reçu à la surface de l'échantillon. Le flux moyen est donc de  $N_{ph}/2$ , et le taux moyen de photogénération est  $G_0 = N_{ph}/2.d$  avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon ( $2,3 \mu\text{m}$ ). Le facteur  $10^{-4}$  dans l'exponentielle vient du fait que la variable  $y$  est exprimée en  $\mu\text{m}$  et non en cm. Je considère un déphasage de  $\pi/2$  dans la photogénération afin d'avoir  $G = 0$  à  $t = 0$  et donc d'avoir une continuité dans la photogénération et de faciliter la convergence, étant entendu que la simulation commence à  $t=0$  et que l'état initial est l'état d'équilibre à l'obscurité. Les grandeurs  $N_{ph}$  et  $f$  sont définies en tant que variable globale permettant de les modifier directement dans le fichier Atlas.

J'indique ensuite les grandeurs à mémoriser aux différents instants, et notamment la photoluminescence que je définis comme l'intégrale de l'émission radiative sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

```
PROBE NAME=PL RADIATIVE INTEGRATED X.MIN=0 X.MAX=5
Y.MIN=0 Y.MAX=2.3
```

Pour que le logiciel résolve les équations dans le domaine temporel, il faut lui donner quelques paramètres comme notamment le pas temporel initial et la durée de la simulation.

Enfin, je lui indique de réaliser la transformée de Fourier (sur la partie stationnaire) de différentes grandeurs, puis d'extraire de cette analyse le déphasage entre la photogénération et le fondamental de la photoluminescence.

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai tout d'abord développé un modèle analytique basé sur les équations de la physique des semi-conducteurs, en considérant un seul niveau de défaut dans l'échantillon. Les hypothèses et approximations réalisées font qu'il est particulièrement adapté au régime de faible injection. Dans le cadre de ce régime, j'ai montré que la position en énergie du défaut déterminait la forme du diagramme de phase. En effet, si on observe un V-shape sur ce dernier, alors on peut en déduire que le défaut se comporte

comme un piège à porteurs minoritaires et donc qu'il est relativement proche de la bande des porteurs minoritaires.

Dans un second temps, j'ai développé un modèle en utilisant le logiciel Silvaco Atlas, qui est un logiciel de modélisation par éléments finis.

Dans le chapitre suivant, je vais utiliser les modèles ainsi développés pour réaliser des simulations, dans le but de comparer les résultats obtenus entre les deux modèles et d'étudier les possibilités offertes par la MPL.

# Chapitre 4

## Résultats

La majeure partie de ce chapitre est dédiée à la présentation et l'analyse de résultats de simulation. Celles-ci ont été réalisées avec Silvaco Atlas (avec le modèle par éléments finis) ou avec Matlab, logiciel sur lequel j'ai codé un algorithme résolvant le modèle analytique. Les algorithmes que j'ai créés sont disponibles en annexe C pour Silvaco et en annexe D pour Matlab. Les résultats présentés sur les figures 4.2 à 4.15 ont été réalisées avec Silvaco, et correspondent aux cas C1 à C23, présentés dans le tableau 4.1. Ils permettent d'évaluer l'influence des paramètres de recombinaison, et dans la suite, ils seront regroupés de telle manière à étudier séparément l'influence de quelques paramètres. Ainsi, pour les cas C1 à C4, je fais varier la section efficace de capture des électrons  $\sigma_n$ , pour les cas C5 à C7 je regarde l'influence de la concentration de défauts  $N_t$ , pour C8 et C9 je m'intéresse à la position en énergie  $E_t$ , pour C10 à C12 les simulations sont réalisées à différents niveaux d'injection, puis pour les cas suivants il s'agit principalement de l'étude de l'impact des recombinaisons surfaciques. Je présenterai les principaux résultats, mais les fréquences caractéristiques obtenues sont également présentées de manière plus détaillée en annexe B.

J'ai essayé d'avoir une certaine diversité des cas simulés, sans me restreindre à des valeurs associées à certains matériaux, dans le but de montrer que ces résultats pouvaient être appliqués largement. A partir du diagramme de phase calculé par Silvaco, je trouve les fréquences caractéristiques ( $f_1, f_2, f_3, f_4$  et  $f_5$ ) en réalisant un fit avec une somme de fonctions arctangentes, selon l'équation :

$$\phi(f) = -\arctan(f/f_1) + \arctan(f/f_2) - \arctan(f/f_3) + \arctan(f/f_4) - \arctan(f/f_5). \quad (4.1)$$

Dans les cas simples, le fit est réalisé visuellement avec un logiciel de type tableur-grapheur, mais dans les cas plus complexes le fit est réalisé grâce à un algorithme sur Matlab qui minimise la distance entre le fit et les données. Pour donner une idée de la précision du fit, on peut voir sur la figure 4.1 une comparaison entre deux fits du cas C1 par une fonction arctangente. La fréquence caractéristique  $f_0$  du second fit est 10% plus grande que celle du premier, et on peut distinguer l'écart entre les deux courbes. Dans les tableaux 4.3 à 4.8, les grandeurs  $f_1$  et  $f_3$  font référence aux fréquences ainsi trouvées (fit des résultats de Silvaco), tandis que les grandeurs indiquées  $a_n$  ( $f_{1,a_n}$  et  $f_{3,a_n}$  notamment) sont calculées à partir du modèle analytique avec Matlab.

La dernière partie de ce chapitre est, quant à elle, dédiée à l'analyse de résultats expérimentaux, pour illustrer l'utilisation de la méthode développée sur un cas concret.

Les notations utilisées dans ce chapitre sont les mêmes que celles définies dans le chapitre précédent. Les valeurs par défaut des paramètres utilisées pour modéliser le

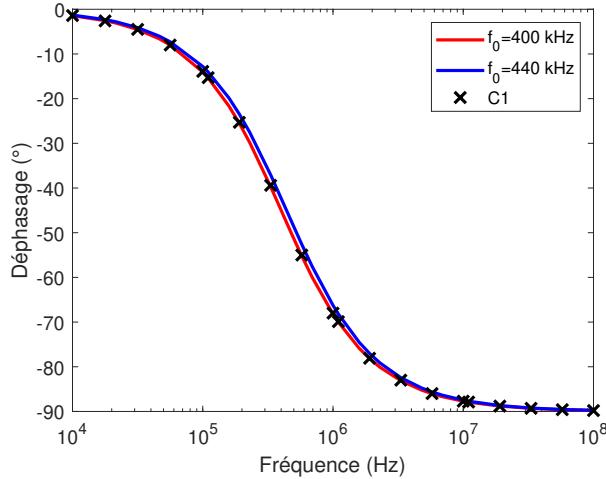


FIGURE 4.1 – Illustration de la précision du fit avec une seule fréquence caractéristique

matériau sont indiquées dans le tableau 4.2. Elles sont représentatives du CIGS et issues de l'article [71]. J'ai également choisi d'utiliser un taux de modulation de 100%, c'est-à-dire que j'ai  $G_1 = G_0$ , pour mes simulations avec Matlab et Silvaco. Lorsque la photogénération n'est pas uniforme, la valeur par défaut du coefficient d'absorption est de  $1,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  qui est la valeur indiquée dans [71] pour la longueur d'onde 532 nm.

Les objectifs de ce chapitre sont de comparer les résultats obtenus par les deux modèles, afin de valider le modèle analytique et ses approximations (la simulation par éléments finis prenant en compte davantage de paramètres et de phénomènes physiques), d'illustrer certaines équations obtenues avec le modèle analytique, et certains phénomènes, et de discuter de la manière dont on peut analyser et interpréter des diagrammes de phase de MPL, pour en déduire des informations sur l'échantillon étudié.

## 4.1 Validation du modèle analytique à faible injection

Dans un premier temps, pour être dans des conditions proches de celles de mon modèle analytique, je considère une photogénération uniforme (indépendante de la profondeur  $y$ ) et un taux négligeable de recombinaisons surfaciques. Le taux de photogénération utilisé est  $G_0 = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , et le profil de photogénération s'exprime par :

$$G(y, t) = G_0 \cdot [1 + \sin(2\pi \cdot f \cdot t - \pi/2)]. \quad (4.2)$$

Lorsque les simulations sont exécutées, il faut vérifier que les conditions de faible injection sont respectées. Par exemple, pour C5, nous obtenons  $n_0 = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{t_0} = 5,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , donc nous avons bien  $n_0 \ll N_a$  et  $n_{t_0} \ll \min(N_t, N_a)$ .

**Cas d'un centre recombinant** Sur la figure 4.2, quatre diagrammes de phase sont représentés, correspondant à des centres recombinants. Les cas C1, C2 et C3 ont le même niveau d'énergie ( $E_t = E_c - 0,3 \text{ eV}$ ) mais différentes sections efficaces de capture des électrons ( $\sigma_n$ ),  $1 \cdot 10^{-18}$ ,  $1 \cdot 10^{-16}$  et  $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ , respectivement, alors que C4 est un défaut plus profond, au milieu du gap avec  $\sigma_n = 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Conformément au modèle analytique,

courbe	Ec-Et (eV)	$-\log(\sigma_n/1\text{cm}^2)$	$-\log(\sigma_p/1\text{cm}^2)$	$\log(N_t/1\text{cm}^{-3})$	SRV $s_n$ (cm/s)
C1	0,3	18	18	16	1
C2	0,3	16	18	16	1
C3	0,3	14	14	16	1
C4	0,6	14	18	16	1
C5	0,18	15	18	16	1
C6	0,18	15	18	15	1
C7	0,18	15	18	14	1
C8	1,1	15	18	17	1
C9	1,15	15	18	17	1
C10 (G×10)	0,18	15	18	16	1
C11 (G×100)	0,18	15	18	16	1
C12 (G×1000)	0,18	15	18	16	1
C13	x	x	x	x	$1.10^3$
C14	x	x	x	x	$1.10^5$
C15	0,6	14	14	16	$1.10^5$
C16	0,6	16	14	16	$1.10^5$
C17	0,18	15	18	16	$1.10^3$
C18	0,18	15	18	16	$1.10^5$
C19	0,18	15	18	16	$1.10^7$
C20	0,18	15	18	16	$1/1.10^5$
C21	0,18	15	18	16	$1.10^5/1$
C22	0,6	16	14	16	$1.10^5$
C23	0,6	16	14	16	140

TABLE 4.1 – Paramètres des simulations

Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	2,3
Bandgap $E_g$ (eV)	1,2
Dopage type P $N_a$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.10^{16}$
Densité d'états des bandes de conduction et de valence $N_c/N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.10^{18}$
Affinité électronique (eV)	4,1
Permittivité relative $\epsilon_r$	13,6
Mobilité des électrons $\mu_n$ ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	50
Mobilité des trous $\mu_p$ ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	20
Coefficient de recombinaison radiative B ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$8.10^{-11}$
$k_B T$ (eV)	0,0258
$v_{th}$ (cm/s)	$1.10^7$

TABLE 4.2 – Paramètres utilisés pour le modèle

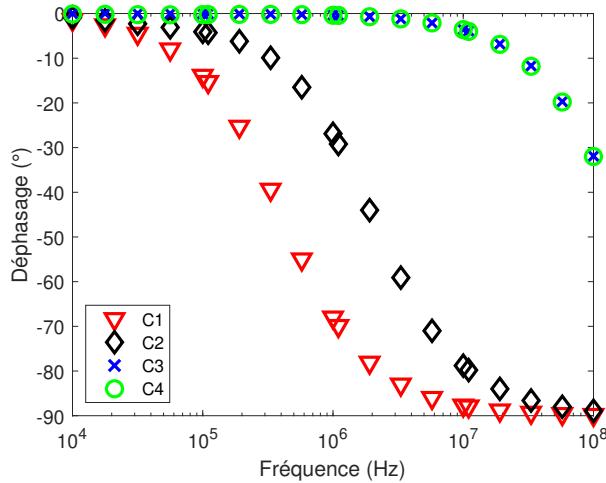


FIGURE 4.2 – Diagrammes de phase dans le cas de centres recombinants en faible injection

nous observons une seule fréquence caractéristique. De plus, leur valeur ( $f_1$ ) est conforme à celle du modèle ( $f_{1,an}$ , calculé à partir de l'équation (3.87)), comme indiqué dans le tableau 4.3. Dans ce tableau, on peut aussi voir les valeurs de  $f_{rad} = \omega_{rad}/2\pi$  et de  $f_{c,e} = \omega_{c,e}/2\pi$  calculées de manière analytique. Pour C1, c'est la durée de vie radiative qui domine, car elle est plus petite que celle due à la capture par le défaut ( $\tau_{rad} = 4,2.10^{-7}\text{s} \ll \tau_{SRH} = 1.10^{-5}\text{s}$ ). Au contraire, pour C3, seule la durée de vie SRH est visible ( $1.10^{-9}\text{s}$ ). Les simulations C3 et C4 donnent le même résultat, le même diagramme de phase. Cela est dû au fait que dans le cas d'un centre recombinant, la valeur de la fréquence caractéristique dépend seulement de  $\sigma_n$  et  $N_t$ , qui sont les mêmes pour ces deux cas.

**Cas d'un piège à porteurs minoritaires** Lorsque le défaut est près de la bande de conduction, avec une section efficace de capture des électrons grande devant celle des trous, afin de diminuer  $E_F^*$ , on est dans le cas d'un piège à électrons. Les cas C5, C6 et C7 correspondent au même niveau piège mais avec des concentrations de défauts

courbe	$\sigma_n$ (cm $^2$ )	$f_1$ (Hz)	$f_{rad}$ (Hz)	$f_{c,e}$ (Hz)	$f_{1,an}$ (Hz)
C1	$1.10^{-18}$	$4.10^5$	$3.8.10^5$	$1.6.10^4$	$4.10^5$
C2	$1.10^{-16}$	$2.10^6$	$3.8.10^5$	$1.6.10^6$	$2.10^6$
C3	$1.10^{-14}$	$1.6.10^8$	$3.8.10^5$	$1.6.10^8$	$1.6.10^8$
C4	$1.10^{-14}$	$1.6.10^8$	$3.8.10^5$	$1.6.10^8$	$1.6.10^8$

TABLE 4.3 – Valeur de la fréquence caractéristique des cas C1 à C4 (centres recombinants) calculée avec les deux modèles. On a  $f_{1,an} = f_{c,e} + f_{rad}$ .

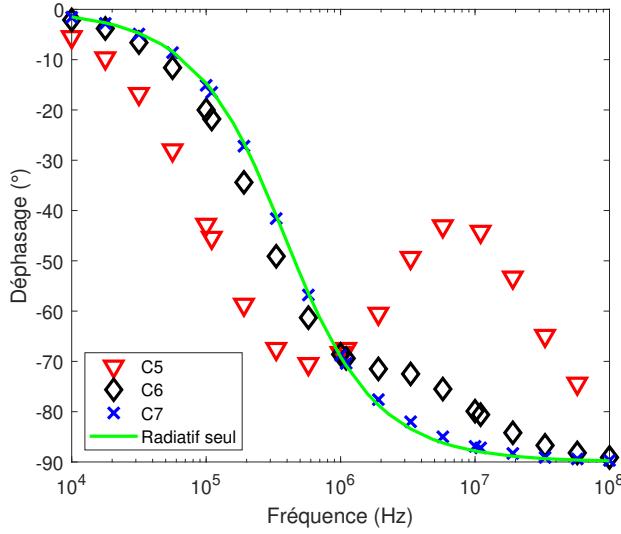


FIGURE 4.3 – Diagrammes de phase dans le cas de pièges à électrons en faible injection

différentes, respectivement  $1.10^{16}$ ,  $1.10^{15}$  et  $1.10^{14}$  cm $^{-3}$ . Les résultats obtenus, illustrés sur la figure 4.3, sont en accord avec le modèle analytique. On obtient la même valeur de  $f_2$  pour C5 et C6, qui est égale à  $f_{r,e} = \omega_{r,e}/2\pi = 3.10^6$  Hz, quantité indépendante de la concentration des défauts  $N_t$ . Le tableau 4.4 compare les résultats obtenus par Silvaco ( $f_3$ ) et par le modèle analytique ( $f_{3,an}$ ), et indique également les valeurs de  $f_{r,e}$  et  $f_{c,e}$ . On peut observer des V-shapes pour C5 et C6 (équation (3.84)). Le V-shape est plus marqué sur le diagramme de phase de C5 que sur celui de C6, correspondant à une concentration de défauts dix fois plus faible. Cela se traduit par un écart entre  $f_2$  et  $f_3$  plus faible pour C6 que pour C5. Pour C7, la concentration de défauts est encore plus faible, ce qui fait que la durée de vie radiative devient prépondérante, et une seule fréquence caractéristique est observée, correspondant au radiatif (équation (3.80)). Le défaut est alors invisible. Cela illustre la limite de détection de la technique.

**Cas d'un piège à porteurs majoritaires** La figure 4.4 montre les résultats obtenus lorsque le défaut est proche de la bande de valence, à 0,1 et 0,05 eV pour C8 et C9 respectivement. La concentration de défauts est de  $10^{17}$  cm $^{-3}$  pour que  $E'_F$  soit plus éloigné du bord de bande et donc que l'effet soit plus marqué. Pour obtenir des valeurs analytiques (notamment  $n_{t0,an}$ ), je fais l'approximation que  $n_{t0}$  est proche de la concentration de défauts occupés à l'obscurité, que je peux calculer grâce à l'équation (3.55). Je peux ensuite calculer la valeur de la fréquence caractéristique  $f_{1,an}$  avec l'équation (3.91) et

courbe	$N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$f_3$ (Hz)	$f_{r,e}$ (Hz)	$f_{c,e}$ (Hz)	$f_{3,an}$ (Hz)
C5	$1..10^{16}$	$1,9.10^7$	$3.10^6$	$1,6.10^7$	$1,9.10^7$
C6	$1..10^{15}$	$4,8.10^6$	$3.10^6$	$1,6.10^6$	$4,8.10^6$
C7	$1..10^{14}$	×	$3.10^6$	$1,6.10^5$	$3,2.10^6$

TABLE 4.4 – Valeur de la fréquence caractéristique  $f_3$  des cas C5, C6 et C7 (pièges à électrons) calculée avec les deux modèles. On a  $f_{3,an} = f_{c,e} + f_{r,e}$ .

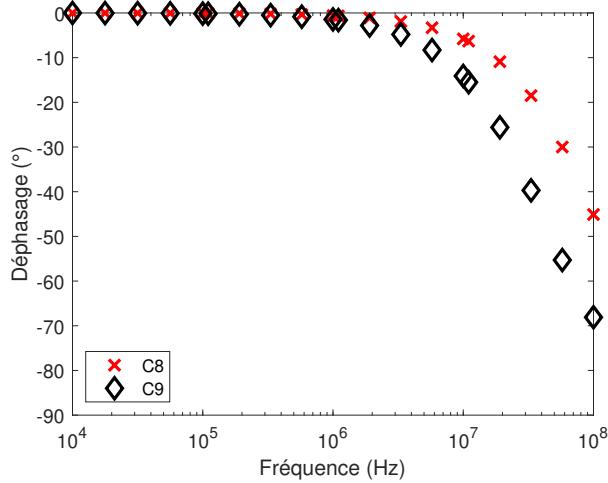


FIGURE 4.4 – Diagrammes de phase dans le cas de pièges à trous en faible injection

cela permet d'obtenir des résultats satisfaisants, comme indiqué dans le tableau 4.5 où je compare la valeur de la fréquence caractéristique trouvée avec Silvaco ( $f_1$ ) et celle trouvée de manière analytique ( $f_{1,an}$ ). Sans tenir compte de  $n_{t_0}$ , on trouve une fréquence supérieure, à  $1,6.10^8$  Hz. Cela illustre la correction nécessaire dans le cas d'un piège à porteurs majoritaires par rapport à un centre recombinant.

## 4.2 Simulations avec un taux de photogénération non uniforme

En pratique, la photogénération n'est pas uniforme. Cependant, en régime de faible injection et sans recombinaison surfacique, les mêmes résultats sont obtenus avec un coefficient d'absorption  $\alpha = 1,4.10^5 \text{ cm}^{-1}$  et avec une photogénération uniforme. On peut néanmoins observer un léger décalage entre les deux résultats, surtout à haute fréquence,

courbe	$E_c - E_t$ (eV)	$f_1$ (Hz)	$n_{t_0,an}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$f_{c,e}$ (Hz)	$f_{1,an}$ (Hz)
C8	1.1	$9.10^7$	$3,8.10^{16}$	$9,9.10^7$	$1.10^8$
C9	1.15	$4.10^7$	$7,4.10^{16}$	$4,1.10^7$	$4,3.10^7$

TABLE 4.5 – Valeur de la fréquence caractéristique des cas C8 et C9 (pièges à trous) calculée avec les deux modèles

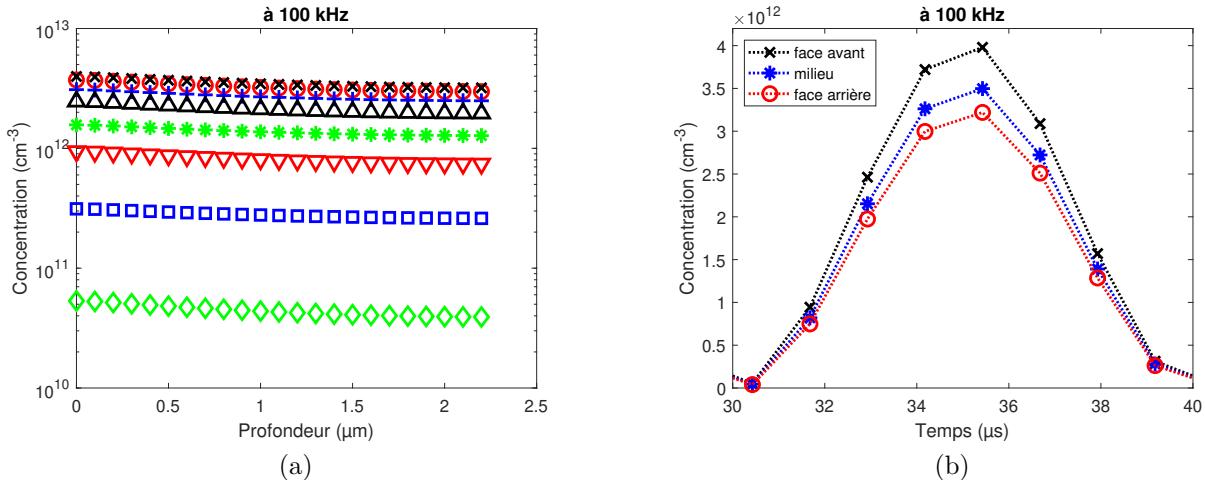


FIGURE 4.5 – Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 100 kHz. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b).

de l'ordre du degré, mais qui est l'ordre de grandeur de l'erreur de calcul. Cela est cohérent avec le développement théorique de la partie "Impact du phénomène de transport" au début de la sous-section 3.2.3 "Approximation dans le régime de faible injection", où je supposais une durée de vie des porteurs indépendante de la position et de la concentration des porteurs, et valide l'hypothèse de négliger la loi de Beer-Lambert dans l'approche analytique. Les mêmes résultats sont également observés avec un coefficient d'absorption plus élevé, lorsque la totalité de la photogénération se fait à la surface. Ainsi, il n'y a pas d'impact significatif de la valeur du coefficient d'absorption, tant que les conditions de faible injection sont vérifiées en tout point. Il faut également noter que le résultat obtenu est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon considéré, tant qu'on peut négliger le phénomène de réabsorption.

De plus, avec  $\alpha = 1,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , on observe sur la figure 4.5a que le profil de concentration des porteurs de charge en fonction de la profondeur, tracé à différents instants régulièrement espacés au cours d'une période tels qu'indiqués sur la figure 4.5b, est uniforme en basse fréquence (à 100 kHz sur la figure), et ce jusqu'à environ 1 MHz. Cette valeur est faible devant celle de la fréquence liée au phénomène de diffusion :

$$f_{diff} = \frac{\omega_{diff}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{\pi^2}{d^2/D} = 38 \text{ MHz}, \quad (4.3)$$

avec  $D=1,29 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  le coefficient de diffusion.

En plus haute fréquence (10 MHz), on observe sur la figure 4.6 que la valeur moyenne et surtout le déphasage de la concentration de porteurs minoritaires dépendent de la profondeur. Cela illustre le fait qu'il va être nécessaire de tenir compte de cette absence d'homogénéité lors de l'analyse de diagramme de phase lorsque les conditions de faible injection et d'absence de recombinaison surfacique ne sont plus satisfaites (si ces deux conditions sont réunies, alors j'ai montré dans la sous-section 3.2.3 que la distribution spatiale des porteurs n'avait pas d'impact sur la PL). L'impact des recombinaisons superficiques est discuté infra dans la sous-section 4.3.3.

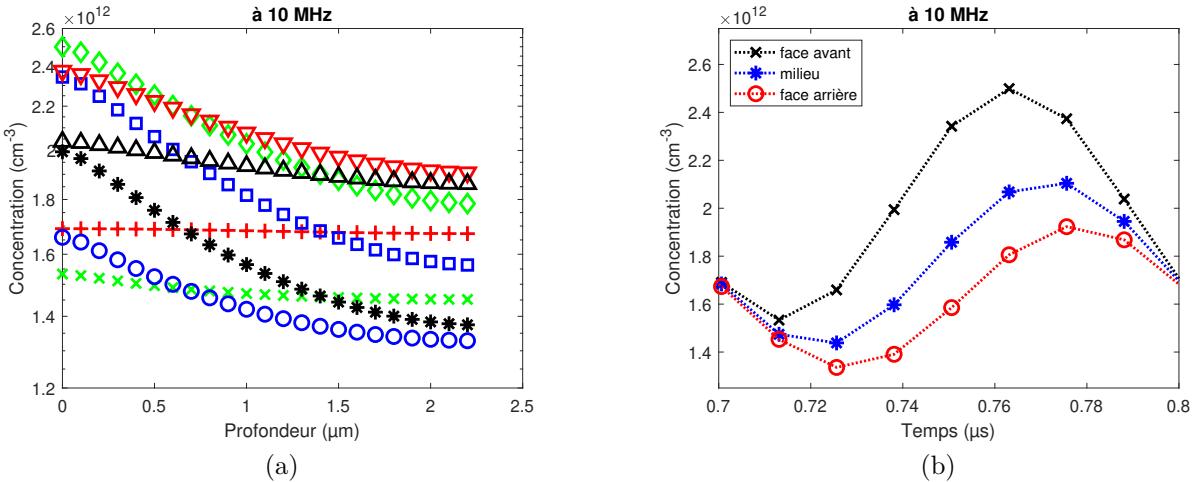


FIGURE 4.6 – Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 10 MHz. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b).

courbe	SRV (cm/s)	$f_1$ (Hz)	$f_{rad}$ (Hz)	$f_{SRV}$ (Hz)	$f_{1,an}$ (Hz)
C13	$1.10^3$	$1.8 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^6$
C14	$1.10^5$	$3 \cdot 10^7$	$3.8 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$

TABLE 4.6 – Valeurs obtenues avec les deux modèles pour la fréquence caractéristique dans le cas de recombinaisons radiatives et de surface. On a  $f_{1,an} = f_{SRV} + f_{rad}$ .

## 4.3 Prise en compte des recombinaisons surfaciques

J'étudie maintenant l'impact des recombinaisons de surface. Dans un premier temps, je les modélise par une vitesse surfacique de recombinaison SRV. Dans un second temps, je regarderai si l'utilisation d'un modèle plus précis change le résultat.

### 4.3.1 En considérant une vitesse surfacique de recombinaison

La figure 4.7 montre le cas où je considère seulement les recombinaisons radiatives et de surface. Je compare le cas du radiatif seul avec les cas C13 ( $SRV = 10^3$  cm/s) et C14 ( $SRV = 10^5$  cm/s). On observe que la fréquence caractéristique augmente avec SRV, ce qui est cohérent avec une décroissance de la durée de vie globale.

Sur le diagramme de phase de C14, qui correspond au cas où SRV est grand, on voit apparaître un début de V-shape dans la partie des hautes fréquences, et il semble que les pulsations caractéristiques puissent être identifiées avec :

$$\begin{cases} \omega_1^{-1} = \omega_{diff}^{-1} + \omega_{sn}^{-1}, \\ \omega_3 = \omega_{sn}, \end{cases} \quad (4.4)$$

avec  $\omega_{diff}$  et  $\omega_{sn}$  définies dans la sous-section 3.2.4 p.66.

Le tableau 4.6 récapitule les valeurs des fréquences caractéristiques pour ces deux courbes, avec  $f_{SRV} = \omega_{SRV}/2\pi$  défini p.66.

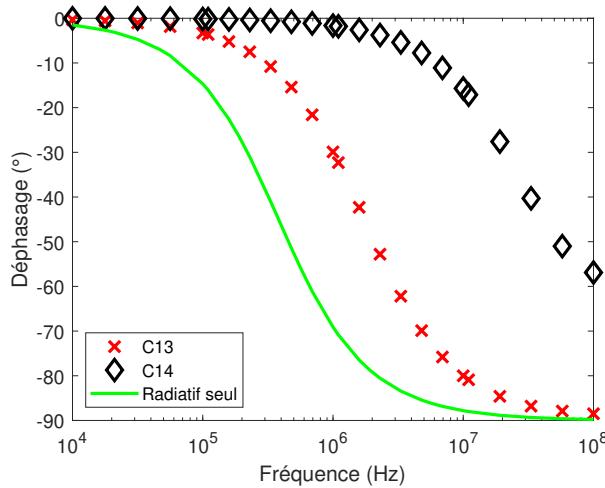


FIGURE 4.7 – Diagrammes de phase obtenus en ne prenant en compte que les recombinaisons radiatives et surfaciques, pour trois vitesses surfaciques de recombinaisons différentes

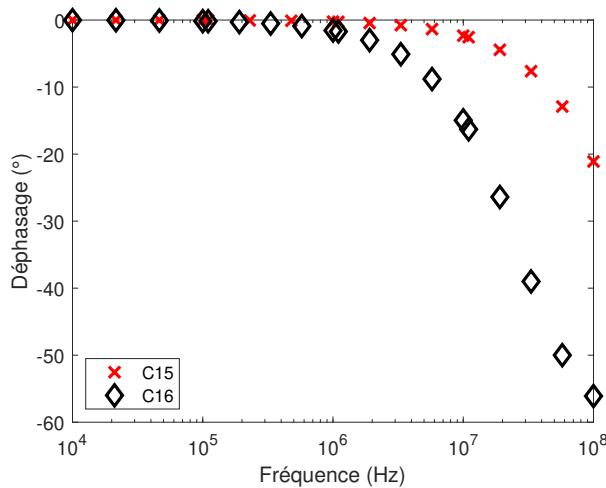


FIGURE 4.8 – Diagrammes de phase dans le cas d'un centre recombinant avec des recombinaisons surfaciques

La figure 4.8 montre le cas où il y a un centre recombinant en plus. Comme dans le cas précédent, on observe également un décalage vers les hautes fréquences du diagramme de phase, comme prédit par le modèle analytique.

Les deux diagrammes sont faits avec la même vitesse surfacique de recombinaison ( $SRV=1.10^5$  cm/s), mais le diagramme de phase de C15 peut être reproduit avec une seule fonction arctangente, alors que celui de C16 présente un V-shape et nécessite trois fonctions arctangentes. Je propose comme explication que cela est dû au fait que dans le cas C15  $\omega_{sn} = 8, 7.10^8 < \omega_{c,e} = 1.10^9$  rad/s alors que dans le cas C16,  $\omega_{c,e}$  est plus petit, donc on voit l'impact de la diffusion, et on peut alors supposer que  $\omega_3 = \omega_{sn}$ . Le tableau 4.7 compare les valeurs de la fréquence caractéristique obtenue par Silvaco ( $f_1$ ) et celle obtenue par le modèle analytique ( $f_{1,an}$ ).

Les figures 4.9 et 4.10 montrent la concentration instantanée de porteurs en fonction de la profondeur pour différents instants au cours d'une période, pour le cas C16, à  $1.10^5$  et  $1.10^7$  Hz respectivement. Comme dans le cas sans SRV (figures 4.5 et 4.6), on observe

courbe	$f_1$ (Hz)	$f_{c,e}$ (Hz)	$f_{SRV}$ (Hz)	$f_{1,an}$ (Hz)
C15	$2,5 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^8$
C16	$3,2 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$

TABLE 4.7 – Valeurs obtenues avec les deux modèles pour la fréquence caractéristique dans le cas d'un centre recombinant avec des recombinaisons de surface. On a  $f_{1,an} \simeq f_{c,e} + f_{SRV}$ .

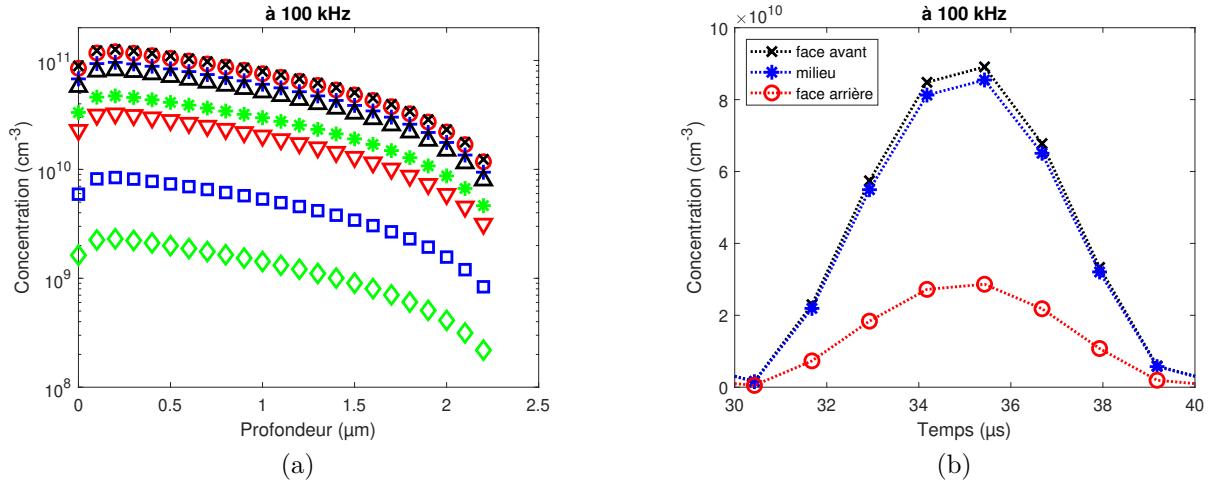


FIGURE 4.9 – Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 100 kHz, en présence de recombinaisons surfaciques. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b).

que le déphasage de  $n(z, t)$  dépend de la profondeur à  $1.10^7$  Hz mais pas à  $1.10^5$  Hz. En effet, à 10 MHz, le déphasage de la PL est de  $15^\circ$ , celui de la concentration d'électrons au niveau de la surface avant est de  $4^\circ$  et celui au niveau de la surface arrière est de  $28^\circ$ . Cette répartition non uniforme des porteurs en haute fréquence peut avoir un impact sur le diagramme de phase, comme je le montre dans la sous-section 4.3.3.

La figure 4.11 montre le cas où le défaut considéré est un piège à porteurs minoritaires, le même que C5, avec  $SRV = 1.10^3, 1.10^5$  et  $1.10^7$  cm/s pour C17, C18 et C19 respectivement. On observe que  $\omega_2$  est indépendant de SRV, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec le modèle analytique. On observe aussi que les diagrammes de C18 et C19 sont quasiment identiques. Cela veut dire qu'à partir d'une certaine valeur de SRV, l'impact d'une variation de sa valeur est négligeable, et donc qu'on atteint une limite due à la diffusion. Il est alors difficile de déduire la valeur de SRV à partir du diagramme. Le tableau 4.8 compare les valeurs de la troisième fréquence caractéristique obtenues par Silvaco ( $f_3$ ) et par le modèle analytique ( $f_{3,an}$ ), et également avec celle du cas C5 où il n'y avait pas de recombinaison surfacique (pour C5, on avait  $f_3 = f_{3,an}$ ).

La figure 4.12 montre le cas où les vitesses surfaciques de recombinaisons ne sont pas les mêmes en face avant et en face arrière, avec un piège à électrons (le même que dans les cas C5 et C18). Le cas C20 a été obtenu avec  $SRV_{avant} = 1\text{cm/s}$  et  $SRV_{arriere}=1.10^5\text{cm/s}$ , et le cas C21 avec  $SRV_{avant} = 1.10^5\text{cm/s}$  et  $SRV_{arriere}=1\text{cm/s}$ . Ces deux valeurs de SRV correspondent à celles utilisées de manière symétrique dans les cas C5 et C18. On observe

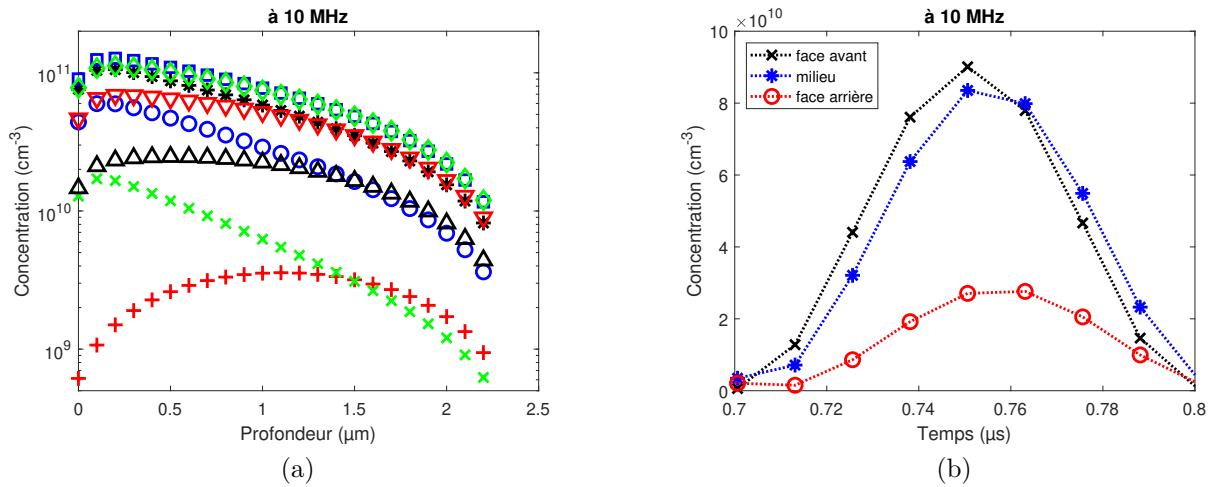


FIGURE 4.10 – Concentration d'électrons en fonction de la profondeur à différents instants (a) et évolution temporelle à trois profondeurs différentes (b), lorsque l'excitation est à 10 MHz, en présence de recombinaisons surfaciques. Les instants de (a) sont ceux des symboles de (b).

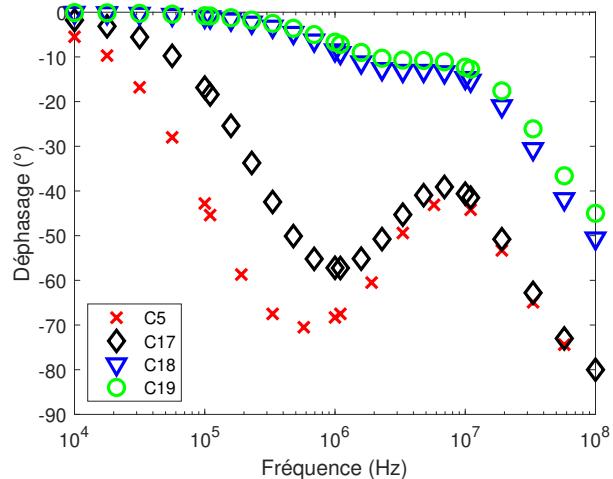


FIGURE 4.11 – Diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électron avec des recombinaisons surfaciques

courbe	SRV (cm/s)	$f_3$ (Hz)	$f_{3,C5}$ (Hz)	$f_{SRV}$ (Hz)	$f_{3,an}$ (Hz)
C17	$1.10^3$	$2.10^7$	$1.9.10^7$	$1.3.10^6$	$2.10^7$
C18	$1.10^5$	$4.9.10^7$	$1.9.10^7$	$3.10^7$	$4.7.10^7$
C19	$1.10^7$	$5.8.10^7$	$1.9.10^7$	$3.8.10^7$	$5.5.10^7$

TABLE 4.8 – Valeurs obtenues avec les deux modèles pour la fréquence caractéristique  $f_3$  dans le cas d'un piège à électron avec des recombinaisons de surface. On a  $f_{3,an} \simeq f_{3,C5} + f_{SRV}$ .

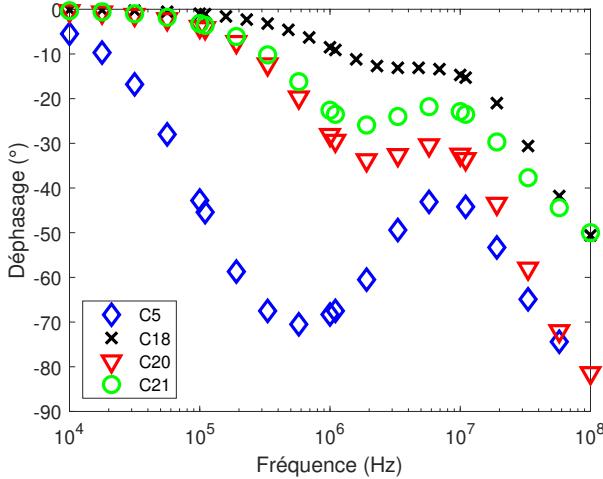


FIGURE 4.12 – Diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électron avec des recombinaisons surfaciques asymétriques

qu'en basse fréquence les diagrammes de C20 et C21 sont similaires à celui de C18, ce qui signifie qu'il y a une certaine homogénéisation. En haute fréquence, par contre, on observe que les diagrammes de phase de C20 et C21 rejoignent celui correspondant au cas où la valeur de  $SRV_{avant}$  a été utilisée de manière symétrique, c'est-à-dire C5 et C18 respectivement. On peut en déduire qu'on est alors sensible principalement à la face avant, là où la photogénération est la plus importante.

### 4.3.2 Avec un modèle plus précis de recombinaisons surfaciques

Pour modéliser le défaut de surface, j'utilise ici une couche superficielle d'épaisseur  $\delta=1$  nm, située en face avant, dans laquelle je considère la présence d'un défaut, et son symétrique en face arrière, comme mentionné dans le chapitre précédent p.80.

Je considère un centre recombinant dans le volume, le même que dans le cas C16, et un défaut en surface. Dans le premier cas (C22), je prends comme défaut de surface un centre recombinant avec  $E_c - E_t = 0,6$  eV,  $\sigma_n = 1.10^{-14} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_p = 1.10^{-14} \text{ cm}^2$  et  $N_t = 1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , de telle sorte que  $s_n = 1.10^5 \text{ cm/s}$  d'après (3.157). On a donc a priori les mêmes paramètres que pour le cas C16. Et on peut voir sur la figure 4.13 que les deux courbes sont superposables. Pour le second cas (C23), je prends comme défaut de surface un piège à électrons avec  $E_c - E_t = 0,18$  eV,  $\sigma_n = 1.10^{-14} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_p = 1.10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $N_t = 1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Lorsque j'utilise l'équation (3.157), j'obtiens  $s_n = 140 \text{ cm/s}$ , ce qui me permet de retrouver avec l'équation (3.104) la valeur de la fréquence caractéristique extraite du diagramme de phase présenté sur la figure 4.13 (2,2 MHz). On peut noter que le fait que les recombinaisons de surface se fassent par l'intermédiaire d'un piège à électrons ne génère pas de V-shape ni de forme caractéristique. On ne peut donc pas faire d'hypothèse quant à la position du défaut de surface en regardant simplement le diagramme de phase à faible injection.

Lorsque je considère une répartition uniforme de défauts dans la bande interdite, dans la couche d'épaisseur  $\delta$ , pour modéliser les recombinaisons de surface, et un centre recombinant dans le volume, j'observe une décroissance de la phase de la PL selon une arctangente, comme si je considérais une vitesse surfacique de recombinaison. Ainsi, en regardant le diagramme de phase, on ne peut pas obtenir d'information sur la nature des

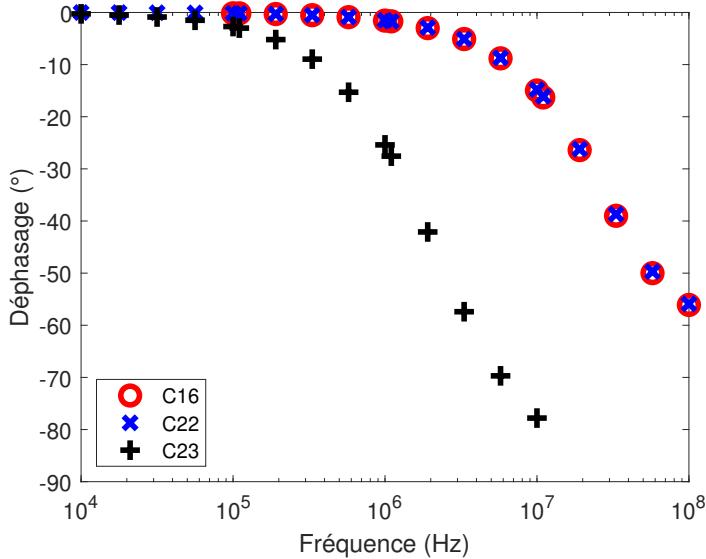


FIGURE 4.13 – Diagrammes de phase obtenus en considérant un modèle plus réaliste de recombinaisons surfaciques

recombinaisons surfaciques, il n'y a pas de signe distinctif selon le(s) type(s) de défauts présents en surface.

### 4.3.3 Impact de la valeur du coefficient d'absorption

J'ai indiqué dans la section 4.2 "Simulations avec un taux de photogénération non uniforme" que le coefficient d'absorption n'avait pas d'influence sur le diagramme de phase lorsqu'il n'y a pas de recombinaison surfacique. Je vais maintenant regarder ce qu'il se passe lorsqu'il y en a. Comme mentionné dans le chapitre 2, plusieurs articles utilisent la comparaison des résultats de PL réalisée à deux longueurs d'ondes différentes (donc deux coefficients d'absorption différents) pour en déduire des informations sur les recombinaisons surfaciques, que ce soit en TRPL ou en MPL (notamment [76] pour la MPL).

Sur la figure 4.14, on peut observer les diagrammes de phase du cas C18 obtenus avec  $\alpha = 1.10^4$  et  $\alpha = 1, 4.10^5 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que le modèle analytique avec trois fréquences caractéristiques. On observe que pour les fréquences supérieures à 10 MHz il y a un décalage significatif entre les deux courbes. Il semble donc possible de séparer les recombinaisons surfaciques des recombinaisons de volume par cette méthode.

De manière analytique, en ne considérant pas le coefficient d'absorption, je peux calculer les valeurs de  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  et  $f_5$ . J'arrive à reproduire les deux diagrammes de phase de la figure 4.14 avec les mêmes valeurs pour ces quatre fréquences caractéristiques, en changeant seulement la valeur de  $f_4$ . Pour  $\alpha = 1.10^4 \text{ cm}^{-1}$  j'ai  $f_4 = 1, 2.10^8 \text{ Hz}$ , et pour  $\alpha = 1, 4.10^5 \text{ cm}^{-1}$  j'ai  $f_4 = 9.10^7 \text{ Hz}$ . Une étude pourrait donc être menée pour exprimer la dépendance de  $f_4$  en fonction du coefficient d'absorption.

Cependant, lorsque SRV est faible, j'arrive à exprimer les fréquences caractéristiques avec le modèle analytique, indépendamment du coefficient d'absorption. Les simulations réalisées avec Silvaco Atlas sont en accord avec le fait que dans ce cas le coefficient d'absorption n'a pas d'influence sur le diagramme de phase. Cette technique ne peut donc pas être utilisée. On peut quand même noter que si on obtient le même résultat à deux longueurs d'onde différentes, alors les recombinaisons surfaciques ne sont pas trop

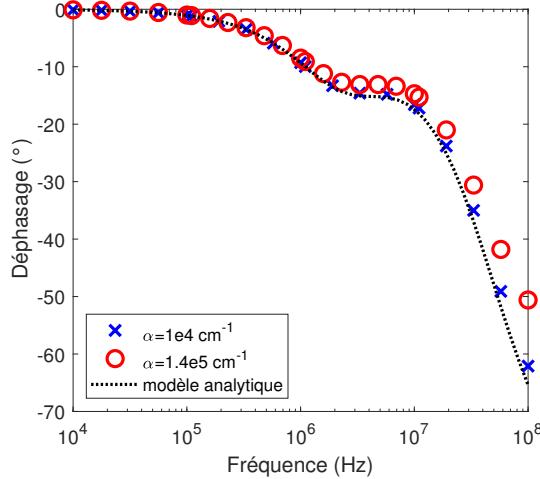


FIGURE 4.14 – Diagrammes de phase réalisés avec deux coefficients d’absorption différents

importantes.

## 4.4 Étude à plus forte injection

La dépendance au niveau d’injection a précédemment été illustrée par Bérenguier et al. dans [68] de manière qualitative. Je vais ici utiliser le modèle analytique pour interpréter les résultats. Ce modèle a cependant été développé en négligeant l’impact des non-linéarités, qui peuvent devenir importantes lorsque le niveau d’injection augmente.

### 4.4.1 Cas d’un piège à porteurs minoritaires

Les cas C10, C11 et C12 correspondent à la même configuration que le cas C5 avec un piège à électrons, mais avec un taux de photogénération plus important, respectivement multiplié par 10, 100 et 1000 (ce qui donne  $G_0 = 2,2 \cdot 10^{20}$ ,  $2,2 \cdot 10^{21}$ , et  $2,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les simulations ont été réalisées sous Silvaco avec une photogénération uniforme et sans SRV. Les diagrammes de phase sont représentés sur la figure 4.15. On observe que les diagrammes de phase de C5 et C10 sont identiques, ce qui illustre qu’en faible injection le diagramme de phase est indépendant du niveau d’injection. Mais lorsque le niveau d’injection continue d’augmenter, les hypothèses de simplification ne sont plus respectées et notamment  $n_{t_0} \ll \min(N_t, N_a)$ . En effet, pour C11, on obtient avec Silvaco  $n_0 = 5,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{t_0} = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Alors, la valeur de  $n_{t_0}$  impacte le temps de capture ( $\omega_{c,e}$ ). De plus,  $v_{th}\sigma_n n_0 = 5,5 \cdot 10^6 \text{ rad/s}$  n’est plus négligeable devant  $\omega_2$ , il faut donc en tenir compte. En reprenant les équations (3.18), on a de manière analytique :

$$\begin{cases} \omega_2 \simeq \omega_{r,e} + v_{th}\sigma_n n_0 = 2,5 \cdot 10^7 \text{ rad/s } (3,9 \cdot 10^6 \text{ Hz}), \\ \omega_3 \simeq \omega_2 + v_{th}\sigma_n (N_t - n_{t_0}) = 1 \cdot 10^8 \text{ rad/s } (1,6 \cdot 10^7 \text{ Hz}). \end{cases} \quad (4.5)$$

Les fréquences caractéristiques extraites des simulations sont en excellent accord avec ces calculs analytiques. En effet, on obtient  $f_2 = 4 \cdot 10^6 \text{ Hz}$  au lieu de  $3,9 \cdot 10^6 \text{ Hz}$  et  $f_3 = 1,7 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  au lieu de  $1,6 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ .

Comme indiqué dans la sous-section 3.2.5 "Étude du modèle en dehors du régime de faible injection", pour les calculs analytiques j’utilise l’équation en faible injection pour

courbe	$G_0$ ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )	$n_{0,an}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$n_{t_0,an}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\omega_{2,an}$ (rad/s)
C10	$2,2.10^{20}$	$5,5.10^{13}$	$2,8.10^{14}$	$2.10^7$
C11	$2,2.10^{21}$	$5,5.10^{14}$	$2,3.10^{15}$	$2,5.10^7$
C12	$2,2.10^{22}$	$5,5.10^{15}$	$7,2.10^{15}$	$7,3.10^7$

TABLE 4.9 – Valeurs analytiques de  $n_0$  et  $n_{t_0}$  à différents niveaux d'injection

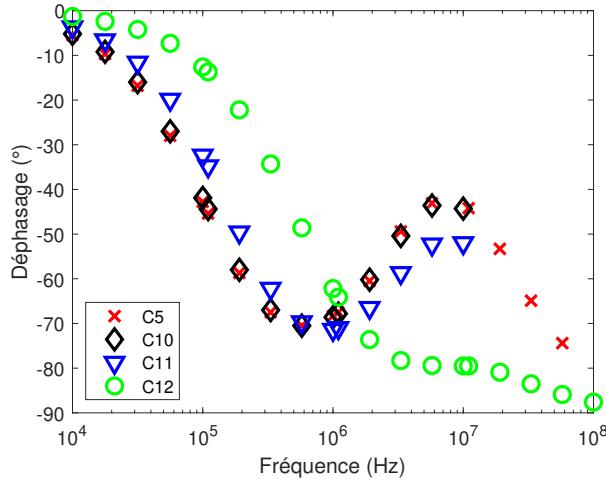


FIGURE 4.15 – Diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électron à plusieurs niveaux d'injection

calculer  $n_0$ , et l'équation (3.106) pour calculer  $n_{t_0}$ . Les résultats obtenus avec le modèle analytique sont compilés dans le tableau 4.9.

Pour C12, on observe que le V-shape est moins visible. Cela est dû au fait que  $\omega_2$  est plus grand en raison de l'augmentation de  $n_0$ , et que  $\omega_{c,e} = v_{th}\sigma_n(N_t - n_{t_0})$  devient plus petit. On obtient avec Silvaco  $n_0 = 5,4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{t_0} = 7,3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , et de manière analytique  $n_0 = 5,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{t_0} = 7,2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . L'approximation analytique donne :

$$\begin{cases} \omega_1 \simeq B(N_a + n_{t_0}) = 3.10^6 \text{ rad/s } (4,8.10^5 \text{ Hz}), \\ \omega_2 \simeq \omega_{r,e} + v_{th}\sigma_n n_0 = 7,5.10^7 \text{ rad/s } (1,2.10^7 \text{ Hz}), \\ \omega_3 \simeq \omega_2 + v_{th}\sigma_n(N_t - n_{t_0}) = 1.10^8 \text{ rad/s } (1,6.10^7 \text{ Hz}). \end{cases} \quad (4.6)$$

Ces résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus avec Silvaco :  $f_1=4,8.10^5 \text{ Hz}$ ,  $f_2=1,1.10^7 \text{ Hz}$  et  $f_3=1,5.10^7 \text{ Hz}$ .

Sur la figure 4.16, on peut voir l'évolution des fréquences caractéristiques calculées avec le modèle analytique sous Matlab en fonction du niveau d'injection.

Ainsi, dans le cas présent et en négligeant les recombinaisons Auger, on constate que le modèle analytique permet d'obtenir des résultats quantitatifs corrects lorsque le niveau d'injection augmente. Faire l'expérience à un niveau d'injection plus élevé permet donc d'obtenir une équation supplémentaire, et donc la possibilité de résoudre le problème inverse, c'est-à-dire de retrouver les paramètres de l'échantillon à partir des diagrammes de phase. En effet, on a :

$$v\sigma_n n_0 \simeq \Delta\omega_2 = \omega_2(G_0 = 2,2.10^{21}) - \omega_2(G_0 = 2,2.10^{19}) = 6,3.10^6 \text{ rad/s}. \quad (4.7)$$

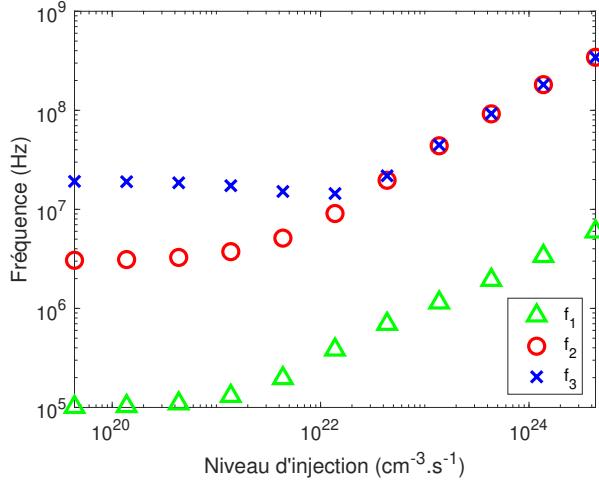


FIGURE 4.16 – Évolution des fréquences caractéristiques du diagramme de phase dans le cas d'un piège à électrons en fonction du niveau d'injection, avec apparition d'un V-shape

Connaissant  $\omega_{r,e}$  et  $\omega_{c,e}$ , et en utilisant l'équation (3.52) pour calculer  $n_0$ , on trouve

$$\sigma_n = \frac{\Delta\omega_2}{v} \frac{\omega_{rad}\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a \omega_{c,e}}{\omega_{r,e} G_0} = 1,1.10^{-15} \text{ cm}^2, \quad (4.8)$$

ce qui est très proche de la valeur introduite dans le modèle ( $1.10^{-15} \text{ cm}^2$ ), et qui permet ensuite d'en déduire  $N_t$  et  $E_t$  à partir des équations en régime de faible injection.

#### 4.4.2 Cas d'un centre recombinant

Les diagrammes de phase présentés ici ont été calculés à partir du modèle analytique par Matlab.

Dans le cas d'un centre recombinant, le diagramme de phase peut évoluer de deux manières différentes en fonction du niveau d'injection. La première est celle qui a été illustrée par Bérenguier et al. dans [68]. Quelque soit le niveau d'injection, le diagramme de phase peut être reproduit avec une seule fonction arctangente, et donc une seule fréquence caractéristique. On observe alors une diminution de la fréquence caractéristique lorsque le niveau d'injection augmente. Cela est dû à la saturation du centre recombinant. En effet, on a :

$$\omega_1 = v\sigma_n(N_t - n_{t_0}) + B(N_a + n_{t_0} + n_0) < \omega_{1,faible\ injection}. \quad (4.9)$$

Cependant, on voit dans cette équation que lorsque le niveau d'injection augmente fortement, alors on va avoir une augmentation de la fréquence caractéristique, portée par les recombinaisons radiatives.

Sur la figure 4.17, on peut observer l'évolution en fonction du niveau d'injection de la fréquence caractéristique associée à différents centres recombinants, dont les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 4.10. On observe que les quatre cas ont la même fréquence caractéristique en faible injection, mais que tous n'évoluent pas de la même façon. Il est donc possible de déduire de l'information en faisant l'expérience à plusieurs niveaux d'injection. Cependant, on observe qu'il n'est pas possible de distinguer les cas R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> (seule la position en énergie du défaut diffère entre les deux). Finalement, on observe

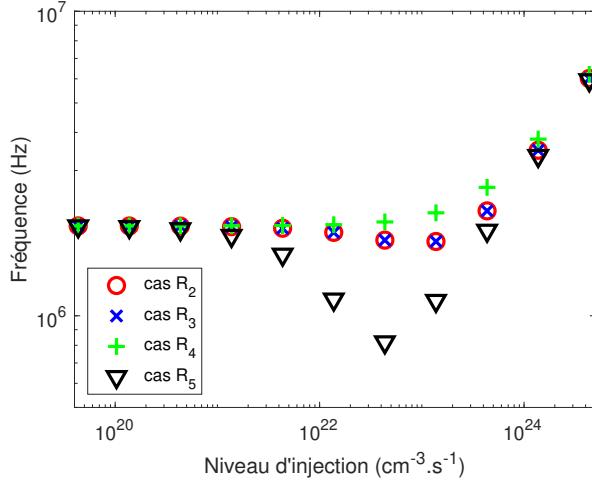


FIGURE 4.17 – Évolution de la fréquence caractéristique de diagrammes de phase dans le cas d'un centre recombinant en fonction du niveau d'injection

courbe	$E_c - E_t$ (eV)	$\sigma_n$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_p$ ( $\text{cm}^2$ )	$N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
R <sub>1</sub>	0,6	$1.10^{-15}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{17}$
R <sub>2</sub>	0,6	$1.10^{-16}$	$1.10^{-16}$	$1.10^{16}$
R <sub>3</sub>	0,9	$1.10^{-16}$	$1.10^{-16}$	$1.10^{16}$
R <sub>4</sub>	0,6	$1.10^{-16}$	$1.10^{-15}$	$1.10^{16}$
R <sub>5</sub>	0,6	$1.10^{-15}$	$1.10^{-16}$	$1.10^{15}$

TABLE 4.10 – Paramètres des défauts utilisés pour les cas R<sub>1</sub> à R<sub>5</sub>

aussi, qu'en très forte injection, les quatre cas ont quasiment la même fréquence caractéristique, et qu'elle augmente avec le niveau d'injection. Cela est dû à la prédominance du radiatif à partir d'un certain niveau d'injection.

Dans la sous-section 3.2.5, j'ai montré que l'évolution du diagramme de phase était liée au rapport  $\sigma_n/\sigma_p$ . En appliquant l'équation (3.110) au cas R<sub>5</sub>, on obtient un rapport des sections efficaces de capture  $\sigma_n/\sigma_p$  de 12 en se plaçant à  $G_0 = 1, 2.10^{22} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ , et de 5 à  $G_0 = 4, 3.10^{22} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec les paramètres (on a  $\sigma_n/\sigma_p = 10$ ).

Pour les cas R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, on trouve un rapport de 0,9 à  $G_0 = 4, 3.10^{22} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ , au lieu de 1.

Mais certains centres recombinants peuvent être à l'origine d'une évolution plus complexe du diagramme de phase, et un V-shape peut apparaître en moyenne injection, comme illustrée sur la figure 4.18 par le cas R<sub>1</sub> décrit dans le tableau 4.10. On peut voir l'évolution des trois fréquences caractéristiques sur la figure 4.19.

On observe sur la figure 4.18 qu'en faible injection (courbe avec les triangles verts), c'est le SRH qui domine car la fréquence caractéristique diminue quand le niveau d'injection augmente. Au contraire, en forte injection (courbe avec les croix bleues), c'est le radiatif qui domine, car la fréquence caractéristique augmente avec le niveau d'injection. L'apparition du V-shape est due à cette concurrence entre ces deux mécanismes de recombinations. On peut alors utiliser les équations développées dans la sous-section 3.2.5, notamment (3.117), (3.118) et (3.119) pour calculer les paramètres  $N_t$ ,  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  respecti-

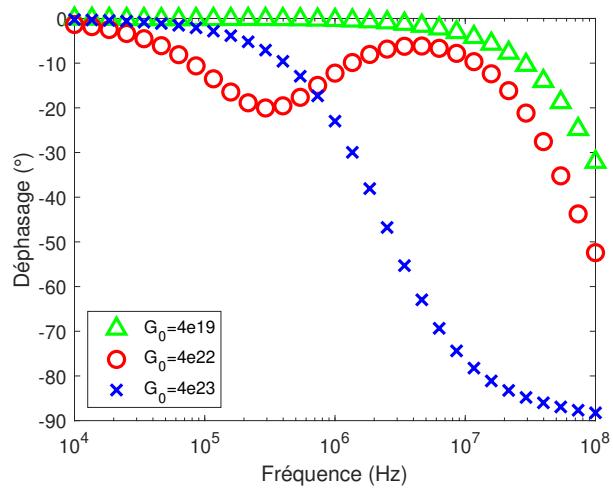


FIGURE 4.18 – Diagrammes de phase dans le cas d'un centre recombinant à plusieurs niveaux d'injection, avec apparition d'un V-shape

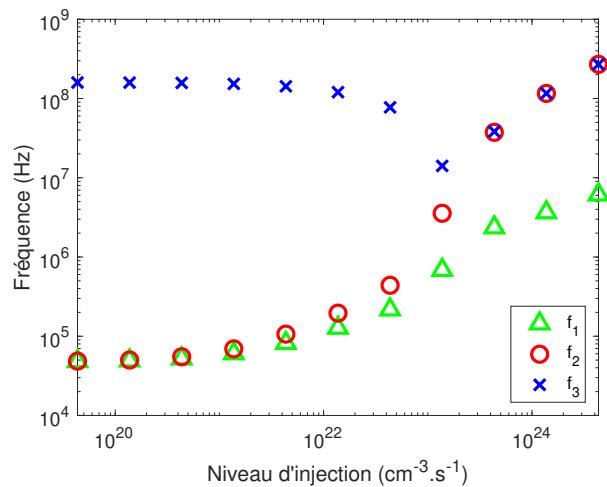


FIGURE 4.19 – Évolution des fréquences caractéristiques du diagramme de phase dans le cas d'un centre recombinant en fonction du niveau d'injection, avec apparition d'un V-shape

vement.

Dans l'exemple R<sub>1</sub>, cela donne les résultats suivants, à  $G_0 = 4,3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  :  $f_1 = 2,2 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ ,  $f_2 = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ ,  $f_3 = 7,8 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ , et  $N_t = 1,10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\sigma_n = 9,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $\sigma_p = 1,10^{-18} \text{ cm}^2$ , en très bon accord avec les paramètres de la simulation.

#### 4.4.3 Cas d'un piège à porteurs majoritaires

Dans le cas d'un piège à porteurs majoritaires, on peut également observer un V-shape lorsque le niveau d'injection augmente, comme dans le cas d'un centre recombinant. Cependant, dans certains cas, lorsqu'il n'y a pas de V-shape, la fréquence caractéristique peut rester relativement constante jusqu'à des niveaux d'injection assez élevés. En effet, si  $n_{t_0}$  change peu, alors la somme  $\omega_{c,e} + \omega_{rad}$  va peu changée également jusqu'à ce que  $n_0$  ne soit plus négligeable devant les autres quantités.

#### 4.4.4 Prise en compte des recombinaisons Auger

Je m'intéresse ici à l'influence des recombinaisons Auger sur le diagramme de phase. Je prends  $A_n = A_p = 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les coefficients Auger, qui sont les valeurs de l'article [68] pour du CIGS. Les recombinaisons Auger sont négligeables devant les recombinaisons radiatives tant que :

$$A(p.n^2 + n.p^2) \ll Bnp \Leftrightarrow A(n + p) \ll B, \quad (4.10)$$

$$\Rightarrow n \ll B/2A = 4,10^{17} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.11)$$

Cela montre que, dans ce cas, les recombinaisons Auger sont négligeables en faible injection mais qu'elles peuvent avoir un impact en forte injection.

Pour illustrer, je considère le cas d'un piège à porteurs minoritaires, le cas C5, à deux niveaux de forte injection, à  $G_0=G_0=2,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , et à  $G_0 = 10 \times G_0$ , sachant que  $G_0$  correspond au niveau d'injection maximal considéré dans la figure 4.15 (évolution du diagramme de phase du cas C5 en fonction du niveau d'injection).

Sur la figure 4.20, je compare les résultats obtenus avec et sans prise en compte des recombinaisons Auger. On observe que l'influence est négligeable à  $G_0$ , mais qu'il y a un petit décalage à  $10 \times G_0$ . En effet, le diagramme est décalé vers les hautes fréquences, ce qui correspond à une diminution de la durée de vie effective, ce qui est cohérent avec l'ajout d'un chemin de recombinaison.

Sur la figure 4.21, je compare les résultats obtenus en utilisant des coefficients Auger dix fois plus grands. On observe alors un décalage plus conséquent, et qui n'est pas négligeable à  $G_0$ . Concernant les fréquences caractéristiques à  $G_0$ ,  $f_1$  passe de 0,48 MHz sans les recombinaisons Auger à 0,60 MHz, ce qui correspond à une augmentation de 25%,  $f_2$  diminue un peu, et  $f_3$  passe de 15 à 18 MHz.

De cette étude préliminaire de l'influence des recombinaisons Auger, on peut noter que la nécessité de tenir compte de ces recombinaisons dans l'interprétation des diagrammes de phase dépend du niveau d'injection et de la valeur des paramètres du matériau. Néanmoins, dans les conditions de faible injection, pour le cas étudié, les recombinaisons Auger n'impactent pas le diagramme de phase.

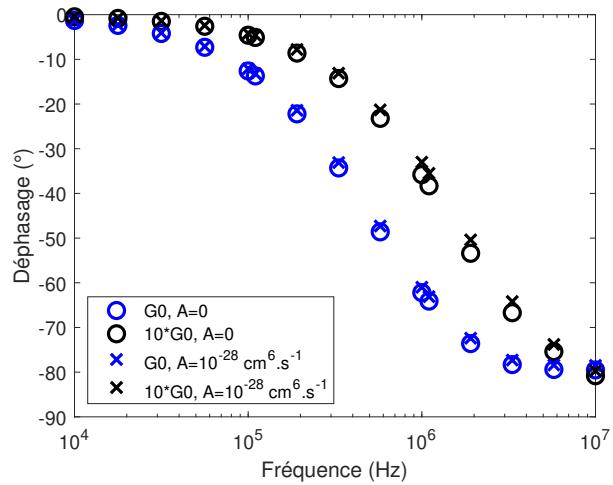


FIGURE 4.20 – Diagrammes de phase en forte injection avec et sans prise en compte des recombinaisons Auger, avec  $A=10^{-28}\text{cm}^6/\text{s}$

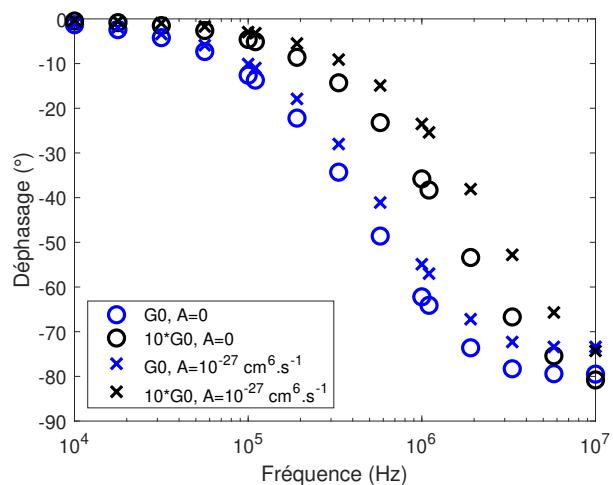


FIGURE 4.21 – Diagrammes de phase en forte injection avec et sans prise en compte des recombinaisons Auger, avec  $A=10^{-27}\text{cm}^6/\text{s}$

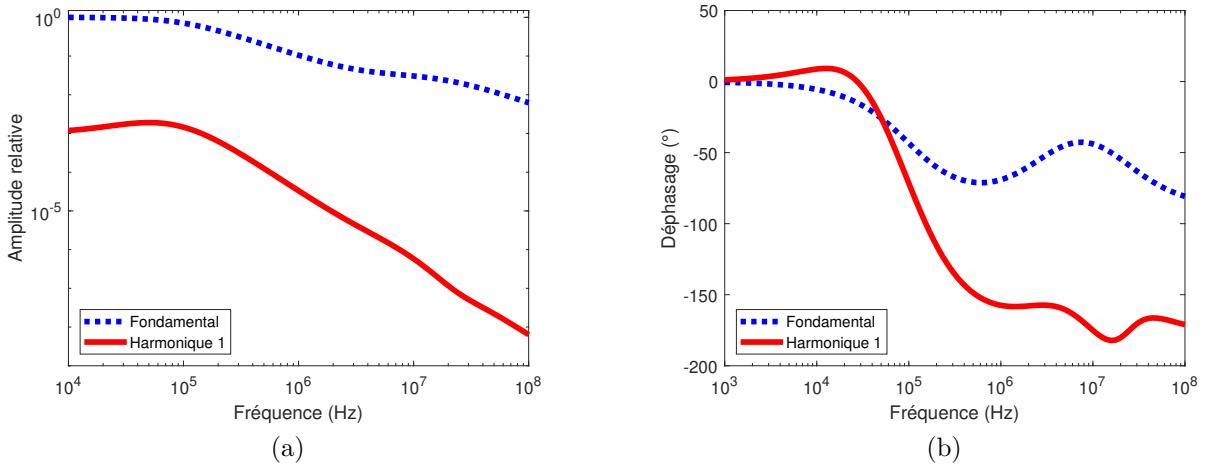


FIGURE 4.22 – Amplitude relative (a) et déphasage (b) du fondamental et de la première harmonique dans le cas d'un piège à électrons en faible injection

## 4.5 Étude de la première harmonique

Comme l'expérience se fait en mode grand signal, on s'attend à ce que les non-linéarités soit davantage visible qu'en mode petit-signal. Cela peut notamment se traduire par le signal sur la première harmonique (à une fréquence double de l'excitation, le fondamental). Néanmoins, dans le régime de faible injection, avec un échantillon homogène et sans recombinaison de surface, la durée de vie est indépendante de la concentration de porteurs, donc on peut s'attendre à ce que les non-linéarités soient peu visibles, comme montré dans la sous-section 3.2.6. Les paramètres utilisés pour les cas H1 et H2 sous-mentionnés sont dans le tableau 4.11. Le cas H1 est le même que le cas C5 évoqué précédemment.

En faible injection, dans les simulations réalisées avec Silvaco, la puissance du signal de l'harmonique se confond dans le bruit, ce qui ne permet pas de l'exploiter, mais ce qui valide notre hypothèse de linéarité.

Le modèle analytique développé dans le chapitre précédent a été utilisé pour faire des simulations avec Matlab. J'ai pu vérifier qu'en faible injection l'amplitude de l'harmonique est négligeable devant celle du fondamental sur plusieurs exemples, et qu'elle l'est d'autant plus que la fréquence d'excitation est élevée. On peut voir sur la figure 4.22 l'amplitude et le déphasage du fondamental et de la première harmonique pour le cas H1 (piège à électrons), calculés avec Matlab.

Lorsque le niveau d'injection augmente, l'amplitude relative de l'harmonique en fait autant, jusqu'à un certain point. Sur la figure 4.23, on peut voir l'amplitude relative de la première harmonique et du fondamental, calculées à partir du modèle analytique sous Matlab, en faible injection (a) et à un niveau d'injection plus élevé (b) (avec  $G_0 = 2.10^{23} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dans le cas H2 d'un centre recombinant. Dans ce dernier cas, le rapport à basse fréquence entre le fondamental et l'harmonique est de 3,2 (j'obtiens une valeur plus élevée avec Silvaco, environ 8).

Sur la figure 4.24, on peut observer le rapport entre l'amplitude du fondamental et celle de la première harmonique en fonction du niveau d'injection pour le même défaut que H2 avec différentes valeurs de la vitesse surfacique de recombinaison ( $1, 10^3$  et  $10^5 \text{ cm/s}$ ), d'après des simulations faites avec Silvaco. Les valeurs ont été mesurées en basse fréquence, à 10 kHz, là où on s'attend à ce que le rapport soit minimal. Plus le rapport

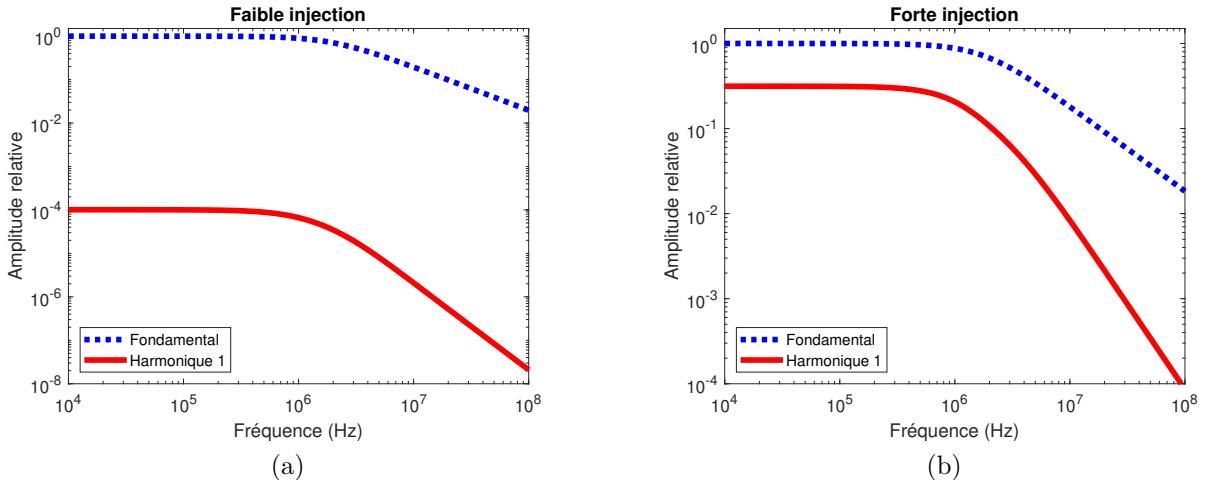


FIGURE 4.23 – Amplitude relative du fondamental et de la première harmonique dans le cas d'un centre recombinant à deux niveaux d'injection

courbe	$E_c - E_t$ (eV)	$\sigma_n$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\sigma_p$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
H1	0,18	$1.10^{-15}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{16}$
H2	0,3	$1.10^{-16}$	$1.10^{-16}$	$1.10^{16}$

TABLE 4.11 – Paramètres des simulations H1 et H2

est faible, plus l'harmonique a d'importance et donc plus il est facile de mesurer son amplitude de manière expérimentale. On observe que l'amplitude de l'harmonique et la position du maximum relativement à l'amplitude du fondamental dépendent de SRV, ce qui indique qu'il serait possible de déduire de l'information sur l'échantillon à partir d'un tel diagramme.

Les résultats présentés dans cette partie peuvent être comparés à ceux obtenus par Sun et al. dans [78]. Dans cet article, les auteurs développent un modèle analytique dans le cas d'un centre recombinant en régime de forte injection pour un échantillon de silicium. Ils calculent alors l'amplitude relative des neuf premières harmoniques par rapport à celle du fondamental, et en basse fréquence ils obtiennent respectivement environ 20% et 8% pour les deux premières harmoniques. Dans la suite de leur article, ils utilisent l'information portée par ces harmoniques (amplitude et phase) pour déduire les paramètres de l'échantillon.

## 4.6 Étude en température

Pour obtenir des informations sur l'échantillon, il est possible de faire des mesures en température, comme illustré dans le chapitre 2 "Méthodes de caractérisation par photoluminescence". En ce qui concerne la MPL, on voit une dépendance explicite à la température des termes  $\omega_{r,e}$  et  $\omega_{r,h}$  avec un facteur  $\exp(1/T)$ , mais il y a aussi des dépendances cachées, car certains paramètres du modèle dépendent de la température, dont  $v$ ,  $\sigma_n$ ,  $n_i$  ou encore le coefficient radiatif  $B$ . Il se pose donc le problème d'avoir un modèle pour chaque variable de cette dépendance en température. Cela étant hors de mon sujet d'étude, je ne rentrerais pas dans ces détails. Pour le résultat de simulation que je présente sur la figure

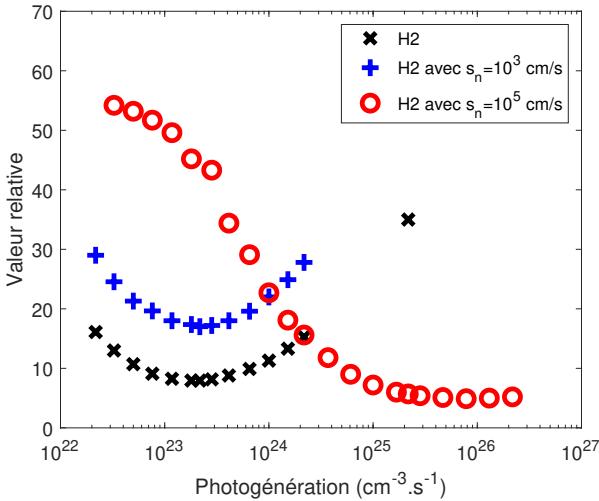


FIGURE 4.24 – Impact des recombinaisons surfaciques sur le rapport entre l'amplitude du fondamental et de la première harmonique

4.25, j'ai utilisé les modèles par défaut de Silvaco, sans lui préciser autre chose que la température. En analysant les résultats, il semble que ces modèles correspondent à ceux mentionnés, par exemple, par Ozder et al. dans [84], avec :

$$\begin{cases} v_T = v_{300} \sqrt{T/300}, \\ N_{c,T} = N_{c,300} (T/300)^{1.5}, \end{cases} \quad (4.12)$$

avec  $T$  en Kelvin,  $v_{300}$ , la valeur de  $v$  à 300K, et  $N_{c,300}$  la valeur de  $N_c$  à 300K.

L'évolution de  $n_i$  est déduite de celle de  $N_c$  à partir de l'équation (1.5), et concorde également bien avec les valeurs données par Silvaco.

Par contre pour la section efficace de capture  $\sigma_n$ , Silvaco la considère indépendante de la température, alors que l'article susmentionné propose, avec  $\sigma_{n,0}$  et  $E_\sigma$  deux constantes :

$$\sigma_{n,T} = \sigma_{n,0} \exp(-E_\sigma/k_B T). \quad (4.13)$$

Pour illustrer l'impact de la température, je vais m'intéresser au cas d'un piège à porteurs minoritaires dont le diagramme de phase présente un V-shape. On peut voir sur la figure 4.25 les résultats obtenus à 300K et à 270K avec Silvaco. Les paramètres du défaut sont  $E_t = E_c - 0.18$  eV,  $\sigma_n = 1.10^{-15}$  cm $^2$ ,  $\sigma_p = 1.10^{-18}$  cm $^2$  et  $N_t = 1.10^{16}$  cm $^{-3}$  (ce qui correspond au cas C5 à 300K).

En utilisant le modèle analytique et les équations (4.12), j'arrive à retrouver les mêmes valeurs des fréquences caractéristiques que celles que je peux extraire de la courbe réalisée avec Silvaco à 270K. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4.12 et comparés à ceux obtenus à la température par défaut, 300K.

A partir de ces deux courbes, en faisant l'approximation  $\omega_2 = \omega_{r,e}$  et  $\omega_3 = \omega_2 + \omega_{c,e}$ , je peux extraire  $\omega_{r,e,T_1}$ ,  $\omega_{r,e,T_2}$ ,  $\omega_{c,e,T_1}$  et  $\omega_{c,e,T_2}$ , avec ici  $T_1=270$ K et  $T_2=300$ K (l'ordre est choisi de manière arbitraire). Je peux alors écrire :

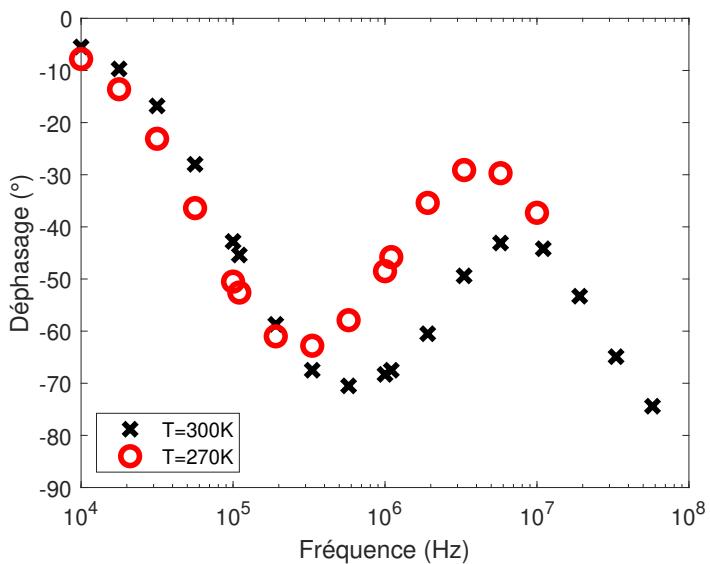


FIGURE 4.25 – Diagramme de phase dans le cas d'un piège à électrons à deux températures différentes

	$T=270\text{K}$ , analytique	$T=270\text{K}$ , Silvaco	$T=300\text{K}$
$f_1$ (Hz)	$7.10^4$	$7.10^4$	$1.10^5$
$f_2$ (Hz)	$1.2.10^6$	$1.1.10^6$	$3.10^6$
$f_3$ (Hz)	$1.6.10^7$	$1.6.10^7$	$1.9.10^7$

TABLE 4.12 – Fréquences caractéristiques des diagrammes de phase dans le cas d'un piège à électrons à deux températures différentes

$$\frac{\omega_{r,e,T_1}}{\omega_{r,e,T_2}} = \frac{v_{T_1}\sigma_{n,T_1}N_{c,T_1}}{v_{T_2}\sigma_{n,T_2}N_{c,T_2}} \frac{\exp(\frac{E_c - E_t}{k_B T_1})}{\exp(\frac{E_c - E_t}{k_B T_2})}, \quad (4.14)$$

$$= \zeta \exp\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot \frac{E_c - E_t}{k_B T_1}\right), \quad (4.15)$$

avec, d'après (4.12),

$$\zeta = \frac{\omega_{c,e,T_1}}{\omega_{c,e,T_2}} (T_1/T_2)^{1,5}. \quad (4.16)$$

Et on peut alors en déduire :

$$E_t - E_i = \frac{k_B T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{\omega_{r,e,T_1}}{\zeta \cdot \omega_{r,e,T_2}}\right). \quad (4.17)$$

On peut ensuite facilement obtenir les valeurs de  $\sigma_n$  à partir de l'équation de  $\omega_{r,e}$ , et de  $N_t$  à partir de l'équation de  $\omega_{c,e}$ .

Lorsque j'applique ces équations au cas étudié, j'ai :

$$\begin{cases} f_{r,e,T_1} = 1,1.10^6 \text{ Hz}, \\ f_{r,e,T_2} = 3.10^6 \text{ Hz}, \\ f_{c,e,T_1} = 1,6.10^7 \text{ Hz}, \\ f_{c,e,T_2} = 1,49.10^7 \text{ Hz}, \end{cases} \quad (4.18)$$

ce qui me donne  $E_c - E_t = 0,18$  eV, ce qui exactement la valeur introduite dans le modèle. Néanmoins le résultat peut être sensible à certaines petites variations des données d'entrée, ce qui peut générer une marge d'erreur non négligeable.

Une variante consiste à tracer un diagramme d'Arrhenius, comme sur la figure 4.26, où je représente  $\ln(f_2/T^2)$  en fonction de  $1000/T$ , pour déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  du défaut. Cela permet, expérimentalement, d'effectuer davantage de mesures pour minimiser l'impact des erreurs de mesures. D'après l'équation (4.12) et l'expression de  $f_2$ , et en supposant  $\sigma_n$  indépendant de la température, on doit obtenir une droite dont le coefficient directeur est :

$$a = -q \frac{E_a}{1000 k_B} \quad (4.19)$$

avec  $E_a$  en eV.

Sur mon exemple, j'obtiens  $a = 2,16$ , et je retrouve bien  $E_a = E_c - E_t = 0,18$  eV.

On peut noter que cette technique pour déterminer  $E_t$  reste valable en présence de recombinaisons surfaciques et de recombinaisons Auger, puisque ces deux mécanismes n'impactent pas  $f_2$  en faible injection.

## 4.7 Étude de l'impact du phénomène de réabsorption

J'ai réalisé des simulations avec Silvaco d'un échantillon d'InP (phosphure d'indium, matériau semi-conducteur de type III-V) dopé n (avec  $N_d = 4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) et de  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur, en ne considérant que les recombinaisons radiatives ( $B = 6.10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ , soit

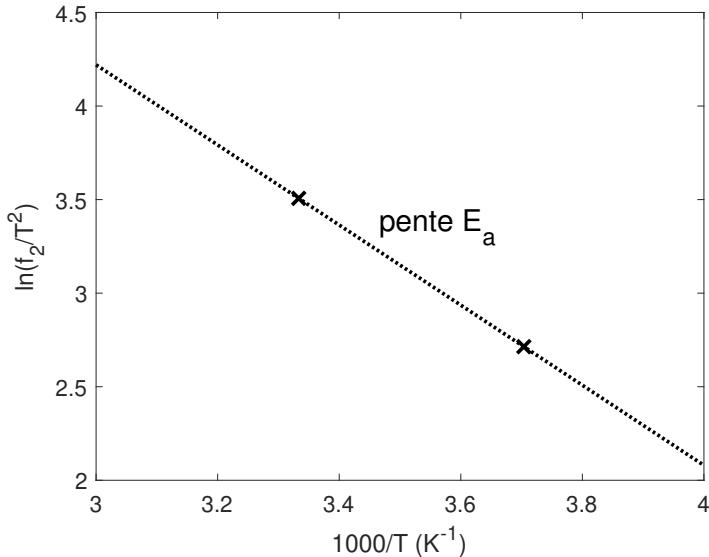


FIGURE 4.26 – Diagramme d’Arrhenius dans le cas d’un piège à électrons à deux températures différentes

$f_{rad} = 3,8 \cdot 10^7$  Hz). Son coefficient de réabsorption est de l’ordre de grandeur de  $\alpha_{reabs} = 1.10^4$  cm $^{-1}$  (soit 1  $\mu m^{-1}$ ). Ainsi, la réabsorption n’est pas négligeable étant donné l’épaisseur de l’échantillon modélisé. On peut voir son impact sur le diagramme de phase sur la figure 4.27. On constate un décalage vers les hautes fréquences, comme prévu par le modèle analytique. Pour générer cette figure, les données obtenues avec Silvaco (qui ne tiennent pas compte du phénomène de réabsorption) ont été traitées avec Matlab. Grâce à Silvaco, je récupère les taux de recombinaison radiative  $R_{rad}$  en un certain nombre de points régulièrement espacés selon l’épaisseur, et avec Matlab, je les somme en leur appliquant un certain poids selon leur position, ce qui me donne l’équation suivante :

$$PL \propto \sum R_{rad}(y) \cdot \exp(-\alpha_{reabs} y). \quad (4.20)$$

Je calcule cette somme aux différents instants, puis j’effectue une transformée de Fourier rapide pour obtenir le déphasage. Et cela pour chaque fréquence d’excitation considérée.

Dans l’échantillon, il y a une forte inhomogénéité de la concentration des porteurs, elle est beaucoup plus faible en face arrière qu’en face avant. Le déphasage de cette concentration par rapport à la photogénération dépend également de la profondeur, il augmente au fur et à mesure qu’on s’éloigne de la face avant. Ces deux aspects sont illustrés sur la figure 4.28, à une fréquence de  $4.10^7$  Hz. Mais malgré cela, on observe que le diagramme de phase qui ne tient pas compte de la réabsorption correspond bien à celui qu’on obtient avec le modèle analytique, c’est-à-dire que la fréquence caractéristique correspond à la fréquence du radiatif.

Lorsqu’on regarde la PL issue de seulement la partie avant de l’échantillon (entre 0 et  $z_0$ ), on peut écrire, d’après (3.149) :

$$\omega_1 = \omega_{rad} + \omega_{srv}, \quad (4.21)$$

avec

$$\omega_{srv} = \frac{p(z_0)}{p_0} \frac{\phi(z_0)}{d.p(z_0)}. \quad (4.22)$$

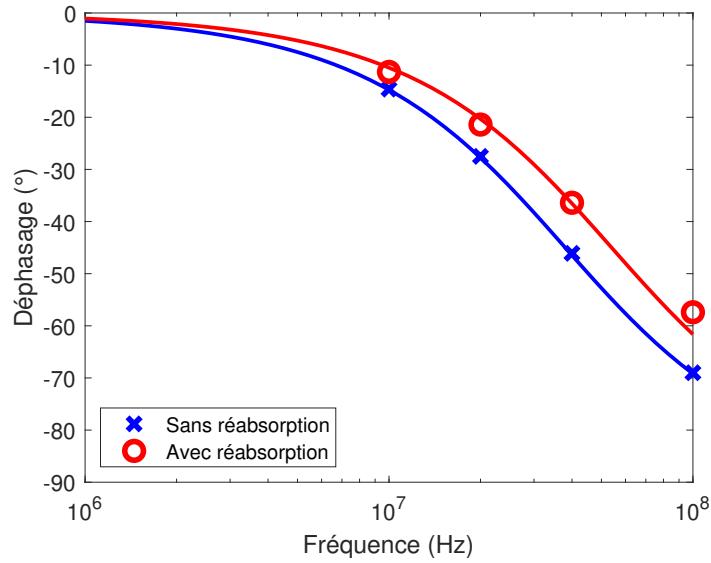


FIGURE 4.27 – Impact de la réabsorption sur le diagramme de phase simulé d'un échantillon d'InP

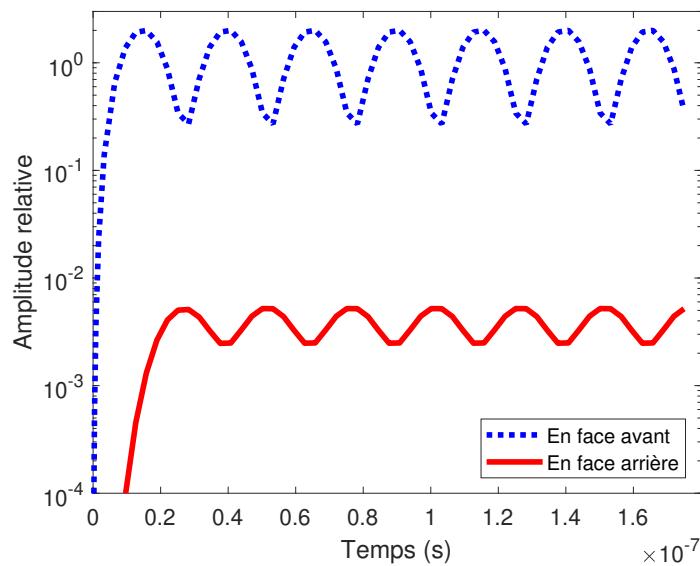


FIGURE 4.28 – Évolution temporelle de la concentration d'électrons en face avant et en face arrière d'un échantillon épais

courbe	$E_{t,1}$ eV	$E_{t,2}$ eV	$\sigma_{n,1}$ $\text{cm}^2$	$\sigma_{n,2}$ $\text{cm}^2$	$\sigma_{p,1}$ $\text{cm}^2$	$\sigma_{p,2}$ $\text{cm}^2$	$N_{t,1}$ $\text{cm}^{-3}$	$N_{t,2}$ $\text{cm}^{-3}$
D1	0,18	0,6	$1.10^{-15}$	$1.10^{-15}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{17}$	$1.10^{17}$
D2	0,18	0,6	$1.10^{-15}$	$1.10^{-15}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{16}$	$1.10^{17}$
D3 ( $N_a \div 10$ )	0,18	0,15	$5.10^{-16}$	$1.10^{-14}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{16}$	$1.10^{16}$
D4	0,18	0,15	$5.10^{-16}$	$1.10^{-14}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{16}$	$1.10^{17}$
D5	0,13	0,15	$1.10^{-16}$	$1.10^{-15}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{-18}$	$1.10^{16}$	$1.10^{16}$

TABLE 4.13 – Paramètres des défauts utilisés pour les simulations avec deux défauts

Ici les porteurs minoritaires sont les trous (dopage de type n), c'est la raison pour laquelle je remplace les  $n$  du chapitre précédent par  $p$ .

Lorsque je prends  $z_0 = 1,5/\alpha_{reabs}$ , le diagramme de phase obtenu est proche de celui calculé en considérant la réabsorption. Il faudrait tester sur d'autres cas pour voir si ce coefficient 1,5 est robuste.

En se basant sur les points obtenus avec la réabsorption de la figure 4.27, je trouve  $f_1 = 5, 7.10^7$  Hz, et j'en déduis SRV= $1.8.10^4$  cm/s. Les valeurs données par Silvaco sont les suivantes :  $\phi(1,5) = 2,75.10^{-4}/1,6.10^{-19} = 1,7.10^{15}$  cm $^{-2}.s^{-1}$  et  $p(1,5) = 5,5.10^{10}$  cm $^{-3}$ , soit SRV= $3.10^4$  cm/s. En ne considérant que cette partie supérieure de l'échantillon, j'ai en moyenne  $p_0 = 8,3.10^{10}$  cm $^{-3}$ , ce qui me donne SRV $_{eq}=2.10^4$  cm/s au lieu de  $1.8.10^4$  cm/s tel qu'attendu par l'analyse du diagramme de phase. J'obtiens donc bien des résultats similaires.

## 4.8 Simulations avec deux défauts

Les paramètres des défauts utilisés pour les différents cas mentionnés dans cette partie sont répertoriés dans le tableau 4.13. Pour D3, je considère un dopage dix fois plus faible que pour les autres courbes,  $N_a=3.10^{15}$  cm $^{-3}$ .

J'ai codé avec Matlab un algorithme résolvant l'équation générale du fondamental de la concentration d'électrons en faible injection en présence de deux défauts (3.138). Les diagrammes de phase présentés ici ont été réalisés avec cet algorithme, qui me donne également les valeurs des cinq fréquences caractéristiques, indiquées dans le tableau 4.14.

### 4.8.1 Cas d'un piège et d'un centre recombinant

Le cas D2 correspond au cas où il y a un piège à porteurs minoritaires et un centre recombinant. Je peux donc utiliser l'équation (3.142) du chapitre précédent, et j'obtiens :

$$\begin{cases} f_1 = 1,5 \text{ MHz}, \\ f_2 = 3 \text{ MHz}, \\ f_3 = 320 \text{ MHz}. \end{cases} \quad (4.23)$$

Le diagramme de phase ainsi obtenu est visible sur la figure 4.29, et est cohérent avec les résultats obtenus par Bérenguier et al. dans [68], qui ont considéré les deux mêmes défauts.

Lorsqu'on diminue la concentration du niveau piège d'un facteur 10 ( $N_{t,1} = 1.10^{16}$  cm $^{-3}$ ), on obtient le cas D1 et on observe sur la figure 4.29 que le V-shape s'atténue

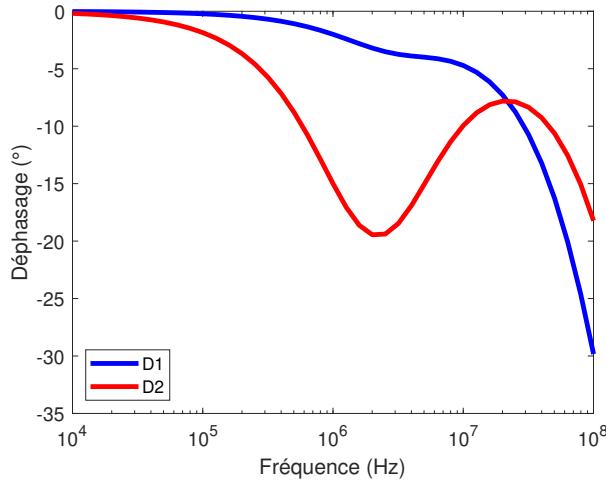


FIGURE 4.29 – Diagrammes de phase analytiques dans le cas de la présence simultanée d'un piège et d'un centre recombinant

courbe	$f_{1,an}$ (Hz)	$f_{2,an}$ (Hz)	$f_{3,an}$ (Hz)	$f_{4,an}$ (Hz)	$f_{5,an}$ (Hz)
D1	$1,5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^8$		
D2	$2,7 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^8$		
D3	$8,9 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8$
D4	$6,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^9$
D5	$1,4 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^7$

TABLE 4.14 – Fréquences caractéristiques analytiques des simulations réalisés avec deux défauts

fortement, et le diagramme obtenu est plus difficilement exploitable pour en déduire les fréquences caractéristiques. Cela est dû au fait que le piège capture dix fois moins d'électrons que le centre recombinant et a donc un impact modéré sur le déphasage de la PL.

#### 4.8.2 Cas de deux pièges à porteurs minoritaires

Les cas D3, D4 et D5 correspondent au cas où il y a deux pièges à porteurs minoritaires. On peut observer sur la figure 4.30 que les diagrammes de phase obtenus peuvent présenter des courbes d'aspects variés (et les exemples présentés ne sont pas exhaustifs). Pour le cas D3, je compare les résultats obtenus avec Silvaco Atlas et Matlab, et on peut voir que le modèle analytique (avec Matlab, en trait continu) est très proche des points obtenus par simulation par éléments finis (avec Silvaco). Sur cette courbe, on observe la présence de deux V-shapes distincts. Pour le cas D4, les deux V-shapes sont "fusionnés" pour former un large plateau avant de remonter. Pour le cas D5, on peut observer un élargissement du V-shape. En effet, sur sa partie haute fréquence, la remontée est moins raide que sur un V-shape standard.

On peut noter que les valeurs obtenues dans le tableau 4.14 vérifient la relation suivante :

$$f_5 \simeq f_4 + f_{c,e,1} + f_{c,e,2}. \quad (4.24)$$

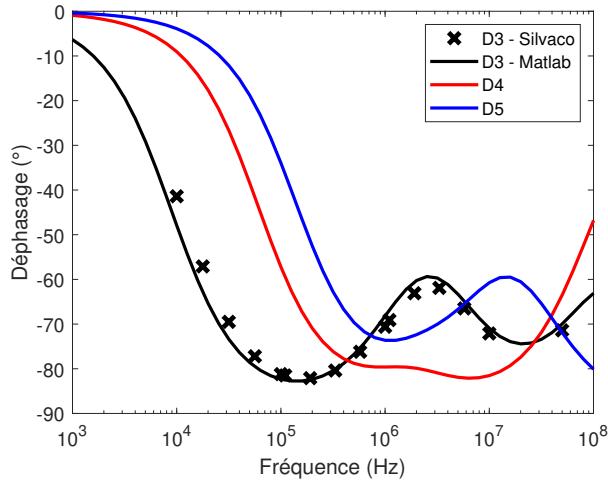


FIGURE 4.30 – Diagrammes de phase de deux pièges

Pour identifier les deux défauts, il pourrait être intéressant de regarder le diagramme de phase à différentes températures car les fréquences caractéristiques des deux défauts évoluent différemment.

#### 4.8.3 Comparaison avec le cas d'un échantillon non homogène

On peut se demander si le résultat obtenu lorsqu'il y a deux défauts est similaire à la somme des résultats obtenus séparément pour chaque défaut, comme si on collectait la PL d'un échantillon divisé latéralement en deux zones qui ne communiquent pas.

Pour faire cette comparaison, j'ai réalisé une simulation avec Matlab (avec mon modèle analytique) où je calcule successivement la PL émise par un échantillon où il n'y aurait qu'un seul défaut, puis je somme les deux contributions. Pour les deux défaut du cas D1, le diagramme de phase est visible sur la figure 4.31b et on observe qu'il est bien différent de celui de la figure 4.29. Sur la figure 4.31a on peut voir le diagramme en amplitude, qui reflète la différence entre les concentrations de porteurs en fonction de la fréquence, ce qui fait que la PL totale est plus sensible à un défaut que l'autre aux différentes fréquences considérées. Sur ces deux diagrammes, PL1 correspond au cas où il y a seulement le piège à électrons, et PL2 au cas où il y a seulement le centre recombinant.

### 4.9 Analyse de résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux ont été obtenus par Baptiste Bérenguier, Ingénieur de Recherche CNRS à l'UMR IPVF. Ils sont reproduits avec son autorisation.

Les conditions expérimentales sont spécifiées dans [71] et [85].

Les résultats suivants ont été obtenus sur un échantillon de CIGS dopé p produit par Nicolas Barreau à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Le même échantillon a été caractérisé deux fois, avant et après une période de vieillissement à l'air libre. Cela étant dit, les modifications observées ne sont pas forcément dues au vieillissement.

Les résultats de la première expérience, en faible injection, déjà publiés dans [71], sont présentés sur la figure 4.32, avec une approximation par une somme de trois fonctions arctangentes, comme dans le modèle analytique, dont les fréquences caractéristiques sont :

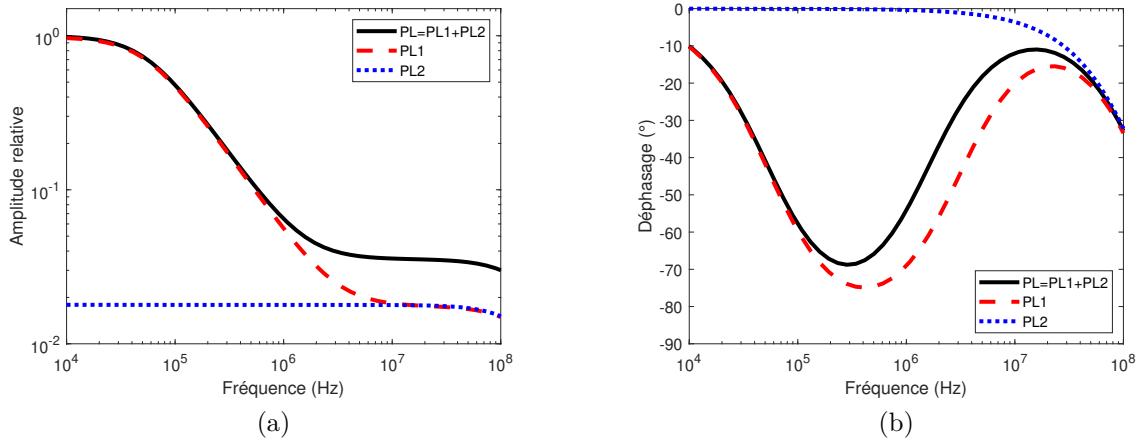


FIGURE 4.31 – Amplitudes (a) et diagrammes de phase (b) obtenus en sommant les contributions calculées de manière séparées pour le cas D1

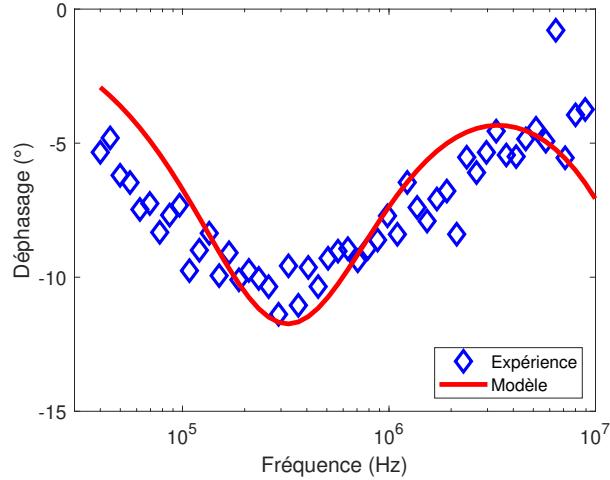


FIGURE 4.32 – Résultat expérimental sur l'échantillon de CIGS

$$\begin{cases} f_1 = 2,6 \cdot 10^5 \text{ Hz}, \\ f_2 = 3,9 \cdot 10^5 \text{ Hz}, \\ f_3 = 9 \cdot 10^7 \text{ Hz}. \end{cases} \quad (4.25)$$

On remarque sur cette figure que le V-shape est élargi par rapport au modèle analytique, cela peut être dû au désordre et à la nature polycristalline du CIGS et donc à une absence d'homogénéité sur la zone sondée.

Pour l'échantillon vieilli, en faible injection toujours, nous obtenons le diagramme de phase présenté sur la figure 4.33. Les fréquences caractéristiques permettant d'optimiser l'approximation du diagramme expérimental par une somme de trois fonctions arctangentes sont les suivantes :

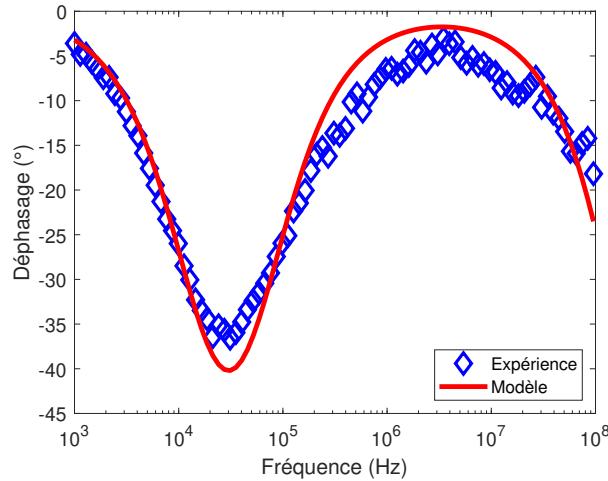


FIGURE 4.33 – Résultat expérimental sur l'échantillon de CIGS vieilli

$$\begin{cases} f_1 = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Hz}, \\ f_2 = 6,5 \cdot 10^4 \text{ Hz}, \\ f_3 = 2,2 \cdot 10^8 \text{ Hz}. \end{cases} \quad (4.26)$$

Étant donné la présence d'un V-shape, on peut en déduire la présence d'un piège à électrons, comme décrit précédemment. On suppose les recombinaisons de surface négligeables, et on peut utiliser les équations analytiques suivantes :

$$\begin{cases} \omega_1 = (v_{th}\sigma_p N_a + \omega_{rad} \frac{\omega_{r,e}}{\omega_{c,e} + \omega_{rad}}) * \frac{\omega_{c,e} + \omega_{rad}}{\omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad}}, \\ \omega_2 = \omega_{r,e} + v_{th}\sigma_p N_a, \\ \omega_3 = \omega_{c,e} + \omega_{rad} + \omega_2. \end{cases} \quad (4.27)$$

Pour les valeurs de  $B$  et  $N_a$ , j'utilise celles du tableau 4.2, et on a donc  $\omega_{rad} = 2,4 \cdot 10^6$  rad/s. Les équations (4.27) peuvent ensuite être simplifiées, et j'obtiens :  
pour l'échantillon initial :

$$\begin{cases} \sigma_p = \frac{\omega_1}{v \cdot N_a} = 5,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2, \\ N_t \sigma_n = \frac{\omega_3}{v} = 56,5 \text{ cm}^{-1}, \\ \sigma_n n_i \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) = \frac{\omega_2 - \omega_1}{v} = 0,082 \text{ cm}^{-1}; \end{cases} \quad (4.28)$$

et pour l'échantillon vieilli :

échantillon	$E_c - E_t$ (eV)	$\sigma_n$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_p$ (cm <sup>2</sup> )	$N_t$ (cm <sup>-3</sup> )	type de défaut [86]
CIGS	0,19	$6,1.10^{-17}$	$5,5.10^{-18}$	$9,3.10^{17}$	$(In_{Cu}+V_{Cu})^+$
CIGS vieilli	0,26	$3,8.10^{-16}$	$3.10^{-19}$	$3,7.10^{17}$	$In_{Cu}^+$

TABLE 4.15 – Valeurs obtenues après analyse des résultats expérimentaux

$$\begin{cases} \sigma_p = \frac{\omega_1}{v.N_a} = 3.10^{-19} \text{ cm}^2, \\ N_t\sigma_n = \frac{\omega_3}{v} = 140 \text{ cm}^{-1}, \\ \sigma_n n_i \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) = \frac{\omega_2 - \omega_1}{v} = 0,032 \text{ cm}^{-1}. \end{cases} \quad (4.29)$$

Il y a alors trois équations pour quatre inconnues, il n'y a donc pas une solution unique. Pour contourner cette difficulté, je me réfère à la littérature scientifique pour voir les défauts habituels dans le CIGS, notamment [86]. Les équations sont compatibles avec les données bibliographiques, et les résultats sont indiqués dans le tableau 4.15. Pour confirmer ou infirmer ces résultats, il faudrait procéder à d'autres expériences de caractérisation sur cet échantillon.

## 4.10 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai utilisé les modèles développés dans le chapitre précédent pour réaliser des simulations dans le but de comparer les résultats obtenus entre les deux modèles et d'étudier les possibilités offertes par la MPL. La première partie de ce chapitre a montré la validité du modèle analytique pour interpréter des diagrammes de phase en faible injection, avec ou sans recombinaisons surfaciques, mais aussi en dehors du régime de faible injection. J'ai pu confirmer que la position en énergie du défaut considéré est déterminante pour l'apparition d'un V-shape sur le diagramme de phase.

J'ai ensuite réalisé des simulations avec le modèle analytique et le modèle par éléments finis pour étudier et illustrer des aspects que je n'avais pas ou peu décrit dans le chapitre précédent. J'ai ainsi mis en évidence que la première harmonique était porteuse d'informations, et que la présence de deux défauts ou de réabsorption rendait l'interprétation du diagramme de phase plus complexe. J'ai aussi montré qu'il était possible de déduire certains paramètres de l'échantillon en analysant la dépendance du diagramme de phase en fonction du niveau d'injection ou de la température.

Finalement, j'ai appliqué mon modèle analytique à des résultats expérimentaux, et j'ai obtenu des résultats cohérents avec la littérature.

# Chapitre 5

## Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, je me suis focalisé sur l'explication des diagrammes de phase obtenus en photoluminescence modulée sur des matériaux semi-conducteurs. Les résultats obtenus sont prometteurs pour la caractérisation des matériaux à courtes durées de vie et pour les cellules photovoltaïques à couches minces, et permettent déjà, sur des cas simples, d'interpréter des diagrammes expérimentaux en accord avec la littérature. L'étude devra cependant être poursuivie pour pouvoir interpréter des résultats et/ou des échantillons plus complexes.

Dans une première partie (chapitre 3), j'ai développé un modèle analytique simplifié, en ne considérant qu'un seul niveau de défaut dans la bande interdite et un échantillon uniforme (pas de jonction). Grâce à celui-ci, j'ai pu montrer l'indépendance du diagramme de phase en fonction du niveau d'injection lorsque les conditions de faible injection sont respectées, et expliquer l'influence de la position énergétique dudit défaut dans la bande interdite sur le diagramme de phase obtenu par MPL en régime de faible injection et à température ambiante. J'ai notamment pu faire le lien entre l'apparition d'un V-shape sur le diagramme de phase et la présence d'un piège à porteurs minoritaires dans l'échantillon. Dans ce cas, le diagramme de phase peut être reproduit par une somme de trois fonctions arctangentes définissant trois fréquences caractéristiques. Cependant, lorsque le défaut agit comme un centre recombinant ou un piège à porteurs majoritaires, le diagramme de phase peut s'exprimer avec une seule fonction arctangente, avec un déphasage qui évolue donc de manière monotone. J'ai ensuite enrichi le modèle pour qu'il prenne en compte les recombinaisons surfaciques. J'ai également calculé l'amplitude de la première harmonique et montré que celle-ci était négligeable en faible injection, validant ainsi ce que je considérais comme une hypothèse pour les calculs précédents. Le modèle analytique a été développé pour être utilisé principalement en faible injection, sur des échantillons uniformes et peu épais de semi-conducteurs. Ses différentes limites de validité sont principalement liées à cela, et notamment le fait qu'il ne prenne pas en compte les recombinaisons Auger ou le phénomène de ré-absorption.

La deuxième partie (chapitre 4) est consacrée à l'étude de résultats de simulations. Des simulations réalisées avec un modèle par éléments finis (avec le logiciel Silvaco Atlas) ont tout d'abord permis de valider les hypothèses utilisées pour le modèle analytique, notamment l'absence d'impact du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de l'échantillon sur le résultat, lorsqu'il n'y a pas de recombinaison surfacique. De plus, les diagrammes de phase ainsi simulés étaient en accord avec ceux prédis par le modèle analytique, quelle que soit la position du défaut. En dehors du régime de faible injection et en présence de recombinaisons surfaciques, les résultats restent cohérents avec le modèle analytique. Cela

permet donc de valider l'utilité de ce modèle pour interpréter des diagrammes de phase et en déduire des informations quantitatives sur les mécanismes de recombinaisons.

Les simulations par éléments finis ont toutefois permis d'aller plus loin dans l'analyse des diagrammes de phase. Par exemple, en présence de fortes recombinaisons de surface, le diagramme de phase peut devenir plus complexe en raison des inhomogénéités créées dans la répartition des porteurs, et le résultat obtenu dépend alors de la longueur d'onde utilisée pour exciter le matériau, ce qui est cohérent avec la littérature. Un autre exemple est l'impact du niveau d'injection. En effet, lorsque les conditions de faible injection ne sont plus respectées, l'évolution du diagramme de phase en fonction du niveau d'injection peut donner accès à des informations supplémentaires sur les paramètres de l'échantillon. Et il est notamment possible pour un centre recombinant d'être à l'origine d'un V-shape en dehors du régime de faible injection. Par ailleurs, en présence du phénomène de réabsorption sur un échantillon épais (devant la longueur de diffusion des porteurs), j'ai pu observer que le diagramme de phase se décale vers les hautes fréquences.

Ces simulations ont également permis d'illustrer des phénomènes que je n'ai pas (ou peu) développés d'un point de vue analytique. J'ai notamment pu illustrer le fait qu'en dehors du régime de faible injection, il devient possible de détecter la première harmonique, et que son maximum d'amplitude dépend des recombinaisons de surface. J'ai pu également illustrer l'impact de la température ainsi qu'une méthode permettant de retrouver les paramètres de l'échantillon dans le cas d'un piège à porteurs minoritaires.

Plusieurs perspectives d'études sont ainsi évoquées dans ce manuscrit pour obtenir une caractérisation la plus complète possible par la technique de photoluminescence modulée, notamment dans l'objectif de pouvoir étudier des structures multi-couches ou des échantillons présentant plusieurs niveaux de défauts. Concernant ce dernier cas, des simulations préliminaires basées sur le modèle analytique et présentées dans ce manuscrit montrent une grande diversité de diagrammes de phase possibles, en lien avec la multiplication des paramètres à prendre en compte. Les possibilités pour affiner la caractérisation sont l'étude du diagramme de phase en fonction du niveau d'injection et/ou de la température, et l'étude de la première harmonique (à un niveau d'injection suffisant pour qu'elle soit détectable). Une autre perspective, plus exploratoire, serait l'étude du spectre de la photoluminescence, pour voir si celui-ci varie au cours du temps et en fonction de la fréquence d'excitation, et si ces variations sont dépendantes des paramètres de recombinaison de l'échantillon.

Les objectifs applicatifs de ces études sur les techniques de caractérisation par photoluminescence sont de disposer d'outils pour identifier les facteurs limitant les performances d'un échantillon en vue d'améliorer sa fabrication, et de pouvoir également mesurer la qualité de cet échantillon pour prédire ses performances dans un contexte donné.

## Annexe A

# Démonstration des simplifications effectuées dans le modèle analytique pour le régime de faible injection

Je vais montrer ici que dans les conditions de faible injection, définies dans la sous-section 3.2.3, on peut faire les approximations suivantes :

$$\begin{cases} \omega_2 = \omega_{r,e} + v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}, \\ \omega_0^2 = (\omega_{c,e} + \omega_{rad})(v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}) + \omega_{r,e}\omega_{rad} = \omega_{rad}\omega_2 + \omega_{c,e}(v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h}), \\ S = \omega_{r,e} + v\sigma_p(N_a + 2n_{t_0}) + \omega_{r,h} + \omega_{c,e} + \omega_{rad} = \omega_2 + \omega_{c,e} + \omega_{rad}, \\ \omega_1\omega_3 = \omega_0^2, \\ \omega_1 + \omega_3 = S. \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Pour faire ces simplifications, il faut démontrer

$$\begin{cases} v\sigma_n n_0 \ll \omega_2, \\ v\sigma_n n_0 \omega_{rad} \ll \omega_0^2, \\ Bn_0(\omega_{c,e} - v\sigma_p n_{t,0}) \ll \omega_0^2, \\ v\sigma_p n_{t,0} \omega_{r,e} \ll \omega_0^2, \\ v\sigma_n n_0 v\sigma_p n_{t,0} \ll \omega_0^2. \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

### Démonstration de $v\sigma_n n_0 \ll \omega_2$

Je vais diviser cette démonstration en deux, je m'intéresse dans un premier temps au cas  $n_{t_0} \ll \min(N_t, N_a)$ .

$$n_{t_0} \ll N_t \Leftrightarrow \omega_{r,h} + v\sigma_n n_0 \ll \omega_{r,h} + v\sigma_p p_0 + \omega_{r,e} + v\sigma_n n_0, \quad (\text{A.3})$$

$$\Leftrightarrow \omega_{r,h} + v\sigma_n n_0 \ll v\sigma_p p_0 + \omega_{r,e}, \quad (\text{A.4})$$

$$\Rightarrow v\sigma_n n_0 \ll v\sigma_p p_0 + \omega_{r,e} < \omega_2. \quad (\text{A.5})$$

$$(\text{A.6})$$

L'inégalité étant démontrée dans ce premier cas, je considère maintenant le cas  $n_{t_1} \ll n_{t_0}$ .

Si  $\sigma_n \leq \sigma_p$ , alors comme  $n_0 \ll N_a$ , on a  $v\sigma_n n_0 \ll v\sigma_p N_a \leq \omega_2$ .

Sinon, on peut écrire

$$\begin{cases} \frac{n_{t_0}}{N_t} \simeq \frac{n_{t_0, dark}}{N_t} = \frac{\omega_{r,h}}{\omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + n_{t_0})}, \\ \frac{n_{t_0} + n_{t_1}}{N_t} = \frac{\omega_{r,h} + v\sigma_n n_0}{\omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + n_{t_0}) + v\sigma_n n_0}. \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Lorsque le défaut n'est pas trop près de la bande de valence, il faut que  $v\sigma_n n_0 \ll \omega_{r,h} \leq \omega_2$  pour respecter  $n_{t_1} \ll n_{t_0}$ .

Cependant, dans le cas où  $\sigma_n \geq \sigma_p$ , les variations de  $n_{t_1}$  peuvent rester faibles même lorsque  $n_0 \geq N_a$  suivant la position du défaut. Il semble qu'il soit possible de respecter les conditions énoncées pour le régime de faible injection et d'avoir  $v\sigma_n n_0 \geq \omega_2$ . On impose alors cette condition supplémentaire dans ce cas particulier.

### Démonstration de $v\sigma_n n_0 \omega_{rad} \ll \omega_0^2$

Du calcul précédent, il s'ensuit directement :

$$v\sigma_n n_0 \omega_{rad} \ll \omega_2 \omega_{rad} < \omega_0^2. \quad (\text{A.8})$$

### Démonstration de $Bn_0(\omega_{c,e} - v\sigma_p n_{t,0}) \ll \omega_0^2$

Pour démontrer cette inégalité, j'utilise les valeurs de  $n_1$  et  $n_{t_1}$  en basse fréquence, et le fait qu'alors  $n_0 \simeq n_1$ .

$$Bn_0(\omega_{c,e} - v\sigma_p n_{t,0}) = Bn_0 n_{t,1} \frac{\omega_0^2}{G_1}, \quad (\text{A.9})$$

$$= Bn_0 n_{t,1} \frac{1}{G_1} \frac{G_1 \omega_2}{n_1}, \quad (\text{A.10})$$

$$= B \frac{n_0}{n_1} n_{t_1} \omega_2, \quad (\text{A.11})$$

$$\simeq B n_{t_1} \omega_2, \quad (\text{A.12})$$

$$\ll B(N_a + n_{t_0}) \omega_2 < \omega_{rad} \omega_2, \quad (\text{A.13})$$

$$\ll \omega_0^2. \quad (\text{A.14})$$

### Démonstration de $v\sigma_p n_{t,0} \omega_{r,e} \ll \omega_0^2$

Je considère d'abord le cas où  $n_{t_0} \ll \min(N_t, N_a)$  :

$$\frac{n_{t_0}}{N_t} \simeq \frac{v\sigma_n n_0}{\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a} \Rightarrow v\sigma_p n_{t_0} (\omega_{r,e} + v\sigma_p N_a) \simeq v\sigma_n n_0 v\sigma_p N_t, \quad (\text{A.15})$$

$$\Rightarrow v\sigma_p n_{t_0} \omega_{r,e} < v\sigma_n N_t v\sigma_p n_0 \ll v\sigma_n N_t v\sigma_p N_a < \omega_0^2. \quad (\text{A.16})$$

$$(\text{A.17})$$

Je considère maintenant le cas où  $n_{t_1} \ll n_{t_0}$ . On peut supposer, sans que cela ne soit contraignant,  $\omega_{r,e} \ll \omega_{c,e}$ . On a alors :

$$v\sigma_p n_{t_0} \omega_{r,e} \ll v\sigma_p n_{t_0} \omega_{c,e} < \omega_0^2. \quad (\text{A.18})$$

**Démonstration de**  $v\sigma_n n_0 v\sigma_p n_{t,0} \ll \omega_0^2$

On a :

$$\omega_{c,e}\omega_{r,h} = v\sigma_n(N_t - n_{t_0})\omega_{r,h}, \quad (\text{A.19})$$

$$= v\sigma_n N_t \left(1 - \frac{\omega_{r,h} + v\sigma_n n_0}{\omega_{r,h} + \omega_{r,e} + v\sigma_p(N_a + n_{t_0}) + v\sigma_n n_0}\right) \omega_{r,h}, \quad (\text{A.20})$$

$$= v\sigma_n N_t \frac{v\sigma_p(N_a + n_{t_0}) + \omega_{r,e}}{\omega_{r,e} + \omega_{r,h} + v\sigma_p(N_a + n_{t_0})} \omega_{r,h} \text{ (on a } v\sigma_n n_0 \ll \omega_2), \quad (\text{A.21})$$

$$= v\sigma_n N_t (v\sigma_p(N_a + n_{t_0}) + \omega_{r,e}) \frac{n_{t_0,dark}}{N_t}, \quad (\text{A.22})$$

$$= v\sigma_n n_{t_0,dark} \cdot (v\sigma_p(N_a + n_{t_0}) + \omega_{r,e}). \quad (\text{A.23})$$

D'où

$$v\sigma_n n_0 v\sigma_p n_{t_0} \ll v\sigma_n n_{t_0,dark} \cdot (v\sigma_p(N_a + n_{t_0}) + \omega_{r,e}) = \omega_{c,e}\omega_{r,h} < \omega_0^2. \quad (\text{A.24})$$

## Annexe B

### Récapitulatif des simulations effectuées avec Silvaco Atlas

Les deux tableaux ci-après synthétisent les fréquences caractéristiques extraites des diagrammes de phase produits par Silvaco (Tableau B.1) et les valeurs obtenues avec le modèle analytique (Tableau B.2), pour les simulations présentées dans le tableau 4.1 p.85 du chapitre 4.

La dénomination "piège" dans le tableau B.1 indique un piège à électrons. Les points d'interrogations dans les deux tableaux indiquent l'impossibilité de calculer la valeur correspondante.

courbe	type de défaut	$f_1$ (Hz)	$f_2$ (Hz)	$f_3$ (Hz)	$f_4$ (Hz)	$f_5$ (Hz)
C1	centre recombinant	$4.10^5$				
C2	centre recombinant	$2.10^6$				
C3	centre recombinant	$1,6.10^8$				
C4	centre recombinant	$1,6.10^8$				
C5	piège	$1.10^5$	$3.10^6$	$1,9.10^7$		
C6	piège	$2,6.10^5$	$3.10^6$	$4,8.10^6$		
C7	piège	$3,8.10^5$				
C8	piège à trous	$9.10^7$				
C9	piège à trous	$4.10^7$				
C10	piège	$1.10^5$	$3.10^6$	$1,9.10^7$		
C11	piège	$1,5.10^5$	$4.10^6$	$1,7.10^7$		
C12	piège	$4,8.10^5$	$1,1.10^7$	$1,5.10^7$		
C13	radiatif+SRV	$1,8.10^6$				
C14	radiatif+SRV	$3.10^7$	$8,5.10^7$	$1,38.10^8$		
C15	centre recombinant+SRV	$2,5.10^8$				
C16	centre recombinant+SRV	$3,2.10^7$	$8,5.10^7$	$1,4.10^8$		
C17	piège+SRV	$3.10^5$	$3.10^6$	$2.10^7$		
C18	piège+SRV	$2.10^6$	$3.10^6$	$4,9.10^7$	$9.10^7$	$1,4.10^8$
C19	piège+SRV	$2,2.10^6$	$3.10^6$	$5,8.10^7$	$3,5.10^8$	?
C20	piège+SRV	$1.10^6$	$3.10^6$	$2,3.10^7$		
C21	piège+SRV	$1,1.10^6$	$2,6.10^6$	$2,9.10^7$	$7,5.10^7$	$1,85.10^8$
C22	centre recombinant+SRV	$3,2.10^7$	$8,5.10^7$	$1,4.10^8$		
C23	centre recombinant+SRV	$2,1.10^6$				

TABLE B.1 – Fréquences caractéristiques des diagrammes de phase réalisés avec Silvaco Atlas

courbe	$E_c - E_F^*$	$\omega_{c,e}$	$\omega_{r,e}$	$\omega_{sn}$	$f_1$ (Hz)	$f_2$ (Hz)	$f_3$ (Hz)	$f_4$	$f_5$ (Hz)
C1	0,11	$1.10^5$	$1,8.10^2$	$8,7.10^3$	$4,8.10^4$	$4,8.10^4$	$4.10^5$		
C2	0,23	$1.10^7$	$1,8.10^4$	$8,7.10^3$	$4,8.10^4$	$5,1.10^4$	$2.10^6$		
C3	0,11	$1.10^9$	$1,8.10^6$	$8,7.10^3$	$1,6.10^8$	$4,8.10^8$	$4,8.10^8$		
C4	0,11	$1.10^9$	16	$8,7.10^3$	$4,8.10^4$	$4,8.10^4$	$1,6.10^8$		
C5	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^3$	$1.10^5$	$3.10^6$	$1,9.10^7$		
C6	0,29	$1.10^7$	$1,9.10^7$	$8,7.10^3$	$2,6.10^5$	$3.10^6$	$4,8.10^6$		
C7	0,29	$1.10^6$	$1,9.10^7$	$8,7.10^3$	$3,6.10^5$	$3.10^6$	$3,2.10^6$		
C8	0,29	$6,2.10^8$	$6,1.10^{-9}$	$8,7.10^3$	$2,4.10^5$	$2,4.10^5$	$1.10^8$		
C9	0,29	$2,6.10^8$	$8,8.10^{-10}$	$8,7.10^3$	$7,4.10^5$	$7,4.10^5$	$4,3.10^7$		
C10	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^3$	$1.10^5$	$3,1.10^6$	$1,9.10^7$		
C11	0,29	$<1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^3$	$1,5.10^5$	$3,9.10^6$	$1,7.10^7$		
C12	0,29	$<1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^3$	$4,9.10^5$	$1,2.10^7$	$1,7.10^7$		
C13	x	x	x	$8,7.10^6$	$1,8.10^6$	x	x		
C14	x	x	x	$8,7.10^8$	$3.10^7$	?	$1,4.10^8$		
C15	0,11	$1.10^9$	16	$8,7.10^8$	$1,9.10^8$	$4,8.10^8$	$4,8.10^8$		
C16	0	$1.10^7$	0,16	$8,7.10^8$	$3,2.10^7$	$4,8.10^8$	$4,8.10^8$	?	$1,4.10^8$
C17	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^6$	$2,9.10^5$	$3.10^6$	$2.10^7$		
C18	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^8$	$2.10^6$	$3.10^6$	$4,7.10^7$	?	$1,4.10^8$
C19	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	$8,7.10^{10}$	$2,1.10^6$	$3.10^6$	$5,5.10^7$	?	$1,4.10^{10}$
C20	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	?	?	$3.10^6$	?		
C21	0,29	$1.10^8$	$1,9.10^7$	?	?	$3.10^6$	?	?	?
C22	0	$1.10^7$	0,16	$8,7.10^8$	$3,2.10^7$	$4,8.10^8$	$4,8.10^8$	?	$1,4.10^8$
C23	0	$1.10^7$	0,16	$1,2.10^6$	$2,2.10^6$	$4,8.10^8$	$4,8.10^8$		

TABLE B.2 – Fréquences caractéristiques obtenues avec le modèle analytique

## Annexe C

### Code Silvaco Atlas

Le code présenté dans cette annexe est celui que j'utilise pour simuler l'expérience de MPL avec Silvaco. Le résultat donné par ce code est le déphasage à une fréquence donnée. Pour avoir le diagramme de phase, il faut faire la simulation pour chaque fréquence désirée. La première partie du code est la définition des variables (lignes commençant par *set*). La simulation par éléments finis se fait aux lignes commençant par *solve*. Les lignes commençant par # sont des commentaires.

```
#####
#Modelisation monocouche de CIGS
#Experience de MPL
#Nicolas Moron, GeePs
#####
```

```
#SIMFLAGS indique le nombre de bits que va utiliser le simulateur pour les calculs, il depend du
bandgap des materiaux
go atlas SIMFLAGS = -128
```

```
#####
#Definition des variables
```

```
#epaisseur de la couche de CIGS, en micrometres
set cigsTh=2.3
```

```
#pas de recombinaison surfacique, en cm/s
set vsMin=1
set vsMaj=1
```

```
#caracteristiques du piege
#densite en cm-3 ; energie sous la bande de conduction en eV ; cross-section en cm-2
set trapDensity=1e16
set trapEnergy=0.18
set trapSectionN=1e-15
set trapSectionP=1e-18
```

```
#MPL
set NphMPL=1e16
#NphMPL est le maximum du flux du laser (photons.cm-2.s-1)
set frequency=1e5
#frequence de modulation de la MPL
set maxdt=1/($frequency*8)
#pas temporel maximal autorise
set nbPeriodes=10
#nombre de periodes simulees au bout desquelles on suppose avoir atteint le dephasage du regime
permanent
```

```
#declaration de variables globales pour les utiliser dans le script de la photogeneration
Options cint.param=NphMPL cint.double=$NphMPL
Options cint.param=freq cint.double=$frequency
```

```
#probe
set y=$cigsTh/2
```

```
#####
#La structure a simuler
```

```
#maillage, 3 points en x car il n'y a pas de variation laterale, en profondeur on met plus de points en
surface
mesh
```

```

x.m l=0 s=2.5
x.m l=2.5 s=2.5
x.m l=5 s=2.5

y.m l=0 s=0.001
y.m l=0.01 s=0.01
y.m l=1 s=0.05
y.m l=2.2 s=0.01
y.m l=2.3 s=0.001

#couche de CIGS
region num=1 material=CIGS x.comp=0.125 y.min=0 y.max=$cigsTh
#x est la proportion de Indium par rapport a celle de Gallium C I_x G_(1-x) S

#declaration des 2 electrodes
elec name=anode top
elec name=cathode bottom

#On met une resistance tres large (en Ohm) pour simuler la condition de circuit ouvert (pas de courant)
CONTACT NAME=cathode surf.rec vsurfn=$vsMin vsurfpp=$vsMaj RESISTANCE=1e20
CONTACT NAME=anode surf.rec vsurfn=$vsMin vsurfpp=$vsMaj

#dopage ideal des materiaux (en cm-3)
doping region=1 uniform p.type conc=3e16

#caracteristiques des materiaux
material material=CIGS EG300=1.2 affinity=4.5 copt=8e-11 AUGN=0 AUGP=0 permittivity=13.6
mun=50 mup=20 NC300=2e18 NV300=2e18 M.VTHN=1.37 M.VTHP=1.37

#define du piege
TRAP REGION=1 ACCEPTOR E.LEVEL=$trapEnergy DENSITY=$trapDensity DEGEN.FAC=1
SIGN=$trapSectionN SIGP=$trapSectionP

#define de l'eclairage via un script ecrit en C donnant la photogeneration en tout point en tout instant
beam num=3 F.RADIATE=mygenerationMPL.c

#Les modeles que l'on prend en compte ou pas pour simuler l'experience
model ^srh optr

#We want to include optical intensity and band diagram in the structure file outputs.
output band.temp opt.intens U.RADIATIVE

#####
#Simulations

#dans l'obscurite, sans polarisation
solve init

#simu MPL

```

```

#fichier stockage resultats
LOG OUTFILE=testTransMPL2_"$frequency".log
    #variables a suivre durant la simulation
PROBE NAME=generation PHOTOGEND X=2 Y=$y
PROBE NAME=PL RADIATIVE INTEGRATED X.MIN=0 X.MAX=5 Y.MIN=0
Y.MAX=$cigsTh

    #definition du pas temporel maximal
METHOD DT.MAX=$maxdt
    #execution de la simu
solve b1=0 b3=1 TSTOP=$nbPeriodes/$frequency tstep=1e-13

    #analyse de Fourier pour calculer le dephasage
FOURIER INFILe=testTransMPL2_"$frequency".log T.START=($nbPeriodes-1)/$frequency
FUNDAMENTAL=$frequency NUM.SAMPLES=32 INTERPOLATE
OUTFILE=testfft1_"$frequency".log COMPLEX.VALUES

    #Analyse des resultats de la MPL, affichage-transmission des resultats
extract init infil="testfft1_'$frequency'.log"
extract name="frequency" $frequency
extract name="MagPl" y.val from curve(Frequency,probe."Mag (PL)") where x.val=$'frequency'
extract name="phaseGeneration" y.val from curve(Frequency,probe."Phase (generation)") where
x.val=$'frequency'
extract name="phasePL" y.val from curve(Frequency,probe."Phase (PL)") where x.val=$'frequency'
extract name="DeltaPhi" 360-$phaseGeneration+$phasePL

quit

```

# **Annexe D**

## **Code Matlab**

Le code présenté dans cette annexe est celui que j'utilise pour simuler l'expérience de MPL à partir de mon modèle analytique. Il renvoie directement le diagramme de phase. De même que pour le code de Silvaco, la première partie est dédiée à la définition des variables. Les lignes commençant par % sont des commentaires.

```
%Calcul de la réponse MPL à partir des paramètres du matériau et du modèle analytique, pour  
un matériau dopé p, sans recombinaison surfacique
```

```
%paramètres du matériau
```

```
Eg=1.2;%largeur de bande interdite, en eV
```

```
Na=3e16; %dopage en cm-3
```

```
ni=1.6e8; %concentration de porteurs intrinsèque, en cm-3
```

```
v=1e7; %vitesse thermique des électrons et trous, en cm/s
```

```
B=8e-11;%coefficent de recombinaison radiative, en cm3/s
```

```
kT=0.0258;%produit kB*T, en eV
```

```
e=2.3e-4;%épaisseur en cm
```

```
%paramètres du défaut
```

```
Et=0.3; %position en énergie, en eV, en-dessous de Ec
```

```
sigmaN=1e-16; %section de capture des électrons en cm-2
```

```
sigmaP=1e-16;%section de capture des trous en cm-2
```

```
Nt=1e16;%densité en cm-3
```

```
%paramètre éclairement
```

```
phi=2e19; %photogénération en cm-3.s-1
```

```
phi1=phi; %phi est la partie continue et phi1 la partie modulée ce qui permet de faire varier le  
ratio de modulation
```

```
%calcul des valeurs d'ordre 0
```

```
omega_re=v*sigmaN*ni*exp((Eg/2-Et)/kT);
```

```
omega_rh=v*sigmaP*ni*exp(-(Eg/2-Et)/kT);
```

```
syms n10 n20 positive
```

```
eq1= phi==(Na+n10+n20)*v*sigmaP*n20+B*n10*(Na+n10+n20)-(Nt-n20)*omega_rh;
```

```
eq2= (Na+n10+n20)*v*sigmaP*n20-(Nt-n20)*omega_rh==n10*v*sigmaN*(Nt-n20)-
```

```
n20*omega_re;
```

```
S=vpasolve([eq1, eq2],[n10, n20], [Na; Nt]);
```

```
N10=double(S.n10);
```

```
N20=double(S.n20);
```

```
%calcul des fréquences caractéristiques
```

```
omA=v*sigmaN*(Nt-N20)+B*(Na+2*N10+N20);
```

```
omB=omega_re+(v*sigmaN-B)*N10;
```

```
omC=v*sigmaP*N20+B*(Na+2*N10+N20);
```

```
omD=v*sigmaP*(Na+N10+2*N20)+B*N10+omega_rh;
```

```
%numérateur
```

```
om2=omD+omB;
```

```
%dénominateur
```

```
somme=omA+om2;
```

```
produit=omA*omD+omB*omC;
```

```
syms x y positive
```

```

S1=solve([x+y==somme ; x*y==produit],[x y]);
om1=double(S1.x(2));
om3=double(S1.x(1));
f1=om1/2/pi;
f3=om3/2/pi;
f2=om2/2/pi;

%Pour être plus précis, il faut calculer omega2ter. PL=B(Na+2*N10+N20)N11+B*N10*N21
om2b=omA-omC;
temp1=om2b*N10;
temp2=(Na+2*N10+N20)*om2;
om2t=om2*(temp1+temp2)/temp2;

%Diagramme de phase
f=logspace(3,8,100);
phase=(-atan(f./f1)+atan(f./f2)-atan(f./f3))*180/pi;

%% Calcul du fondamental en nombre complexe
om=2*pi()*f;
N11=om2*phi1/produit*(1+1i.*om/om2)./(1+1i*om/om1)./(1+1i*om/om3);
N21=(omA-omC)/produit*phi1./(1+1i*om/om1)./(1+1i*om/om3);
PLf=B*(Na+2*N10+N20)*N11+B*N10*N21; %fondamental de la PL
modulePL=abs(PLf);
phaseshiftPL=angle(PLf)*180/pi;

%% calcul harmonique 1
D1=(N11+N21).*(B*N11+v*sigmaP*N21);
D2=B*N11.*N11-N11.*N21.(v*sigmaN-B);
C1=2i*om+B*(Na+2*N10+N20)+v*sigmaP*N20;
C2=2i*om+omega_rh+v*sigmaP*(Na+N10+2*N20)+B*N10;
C3=2i*om+B*(Na+2*N10+N20)+v*sigmaN*(Nt-N20);
C4=(B+v*sigmaN)*N10-omega_re;

N12=(C2.*D2-C4.*D1)./(C1.*C4-C2.*C3);
N22=(C3.*D1-C1.*D2)./(C1.*C4-C2.*C3);
PLh=B*(N12.(Na+2*N10+N20)+N10.*N22+N11.(N11+N21)); %Première harmonique de la PL
modulePLh=abs(PLh);
phaseshiftPLh=angle(PLh)*180/pi;

figure (1)
semilogx(f,phaseshiftPL,'b:', 'linewidth',4)
hold on
semilogx(f,phaseshiftPLh,'r-','linewidth',4)
legend('Fondamental', 'Harmonique 1','Location','SouthWest')

```

# Bibliographie

- [1] International Energy Agency. Technology roadmap - Solar Photovoltaic Energy, 2014.
- [2] Ministère de l'environnement, du développement durable et de l'énergie. Stratégie nationale de transition écologique vers un développement durable 2015-2020, February 2015.
- [3] John Perlin. *From space to Earth, the story of solar electricity*. Harvard University Press, 1999.
- [4] Edmond Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Académie des Sciences*, November 1839.
- [5] Jenny A. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London : River Edge, NJ, 2003.
- [6] International Energy Agency. Renewables 2019 - analysis and forecast to 2024, 2019.
- [7] Leopold Summerer and Oisin Purcell. Concepts for wireless energy transmission via laser. *ESA - Advanced Concepts Team*, 2009.
- [8] Yves Bouvier and Sophie Pehlivanian. Une histoire à écrire : le photovoltaïque. In *Sciences humaines et sociales & Photovoltaïque*, pages 43–50, CEA Saclay, April 2017.
- [9] Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation. Stratégie Nationale de la Recherche, March 2015.
- [10] Direction générale de l'énergie et du climat and Direction générale de la recherche et de l'innovation. Stratégie Nationale de la Recherche Energétique, December 2016.
- [11] Ministère de la transition écologique et solidaire. Stratégie Nationale Bas Carbone, January 2020.
- [12] Ministère de la transition écologique et solidaire. Programmation pluriannuelle de l'énergie, 2020.
- [13] Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. L'état actuel et les perspectives techniques des énergies renouvelables, November 2001.
- [14] Commission européenne. The Strategic Energy Technology (SET) Plan : at the heart of Energy Research and Innovation in Europe, 2017.
- [15] International Energy Agency. Next Generation Wind and Solar Power - From Cost to Value - Full report, 2016.
- [16] Fraunhofer ISE. Photovoltaics report, 2021.
- [17] Alain Ricaud. Électricité photovoltaïque : politiques publiques et conséquences économiques : Les choix français dans le contexte international (1973-2013). *Annales historiques de l'électricité*, 11(1) :111, 2013.
- [18] Euronext. Live markets. <https://live.euronext.com>. consulté le 3 août 2021.

- [19] Vers une bulle spéculative autour des énergies renouvelables ?, November 2020.
- [20] Khagendra P. Bhandari, Jennifer M. Collier, Randy J. Ellingson, and Defne S. Apul. Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems : A systematic review and meta-analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47 :133–141, July 2015.
- [21] Hyung Chul Kim, Vasilis Fthenakis, Jun-Ki Choi, and Damon E. Turney. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Thin-film Photovoltaic Electricity Generation : Systematic Review and Harmonization. *Journal of Industrial Ecology*, 16 :S110–S121, April 2012.
- [22] David D. Hsu, Patrick O'Donoughue, Vasilis Fthenakis, Garvin A. Heath, Hyung Chul Kim, Pamala Sawyer, Jun-Ki Choi, and Damon E. Turney. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Crystalline Silicon Photovoltaic Electricity Generation : Systematic Review and Harmonization. *Journal of Industrial Ecology*, 16 :S122–S135, April 2012.
- [23] Philippe Bihouix. *L'Âge des low tech*. Anthropocène. Seuil, April 2014.
- [24] Marina Monteiro Lunardi, Anita Wing Yi Ho-Baillie, Juan Pablo Alvarez-Gaitan, Stephen Moore, and Richard Corkish. A life cycle assessment of perovskite/silicon tandem solar cells : Perovskite/silicon tandem solar cell. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 25(8) :679–695, August 2017.
- [25] Joint Research Centre. Critical Materials for Green Energy Technologies, October 2017.
- [26] Ying Wang, Jiechen Wu, and Haiqiong Yi. Analysis on Several Blackouts Caused by Extreme Weather and its Enlightenment. *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, 766(1) :012020, June 2021.
- [27] NREL. Best Research Cell efficiencies.
- [28] Marco Bernardi, Maurizia Palummo, and Jeffrey C. Grossman. Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials. *Nano Letters*, 13(8) :3664–3670, August 2013.
- [29] Uli Würfel, Andres Cuevas, and Peter Würfel. Charge Carrier Separation in Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(1) :461–469, January 2015.
- [30] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, March 1961.
- [31] Norme IEC60904, dispositifs photovoltaïques.
- [32] Matthias Maiberg and Roland Scheer. Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. I. Decay from the steady state. *Journal of Applied Physics*, 116(12) :123710, September 2014.
- [33] Peter Würfel. *Physics of Solar Cells : From Principles to New Concepts*. Wiley, 1 edition, January 2005.
- [34] Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells developed at ELIS, University of Gent. <https://scaps.elis.ugent.be/>.
- [35] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(5) :835–842, September 1952.
- [36] R. N. Hall. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review*, 87(2) :387–387, July 1952.

- [37] Jonas Haunschild, Markus Glatthaar, Matthias Demant, Jan Nievendick, Markus Motzko, Stefan Rein, and Eicke R. Weber. Quality control of as-cut multicrystalline silicon wafers using photoluminescence imaging for solar cell production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12) :2007–2012, December 2010.
- [38] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, and W. Warta. Photoluminescence imaging of silicon wafers. *Applied Physics Letters*, 89(4) :044107, July 2006.
- [39] T. Trupke and R.A. Bardos. Photoluminescence : a surprisingly sensitive lifetime technique. In *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005*, pages 903–906, Lake buena Vista, FL, USA, 2005.
- [40] A. Roigé, J. Alvarez, A. Jaffré, T. Desrues, D. Muñoz, I. Martín, R. Alcubilla, and J.-P. Kleider. Effects of photon reabsorption phenomena in confocal micro-photoluminescence measurements in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 121(6) :063101, February 2017.
- [41] Adrien Bercegol. *Photoluminescence techniques for the characterization of photovoltaic interfaces*. PhD thesis, Université Paris Sciences & Lettres, December 2019.
- [42] P Wurfel. The chemical potential of radiation. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(18) :3967–3985, June 1982.
- [43] H.C. Casey and Frank Stern. Concentration dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs. *Journal of Applied Physics*, 47(2) :631–643, 1976.
- [44] Yiting Liu, Haizhou Lu, Jiaxin Niu, Huotian Zhang, Shitao Lou, Chunlei Gao, Yiqiang Zhan, Xiaolei Zhang, Qingyuan Jin, and Lirong Zheng. Temperature-dependent photoluminescence spectra and decay dynamics of MAPbBr<sub>3</sub> and MAPbI<sub>3</sub> thin films. *AIP Advances*, 8(9) :095108, September 2018.
- [45] Wang Junling, Wu Rui, Yan Gang, and Wang Rong. Temperature-dependent photoluminescence processes of GaInP top cell irradiated with 11.5 MeV and 1.0 MeV electrons. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 450 :66–68, July 2019.
- [46] M. Göppert-Mayer. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik*, 18(7-8) :466–479, 1930.
- [47] Edward S. Barnard, Eric T. Hoke, Stephen T. Connor, James R. Groves, Tevye Kuykendall, Zewu Yan, Eric C. Samulon, Edith D. Bourret-Courchesne, Shaul Aloni, P. James Schuck, Craig H. Peters, and Brian E. Hardin. Probing carrier lifetimes in photovoltaic materials using subsurface two-photon microscopy. *Scientific Reports*, 3(1) :2098, December 2013.
- [48] K Shao, A Morisset, V Pouget, E Faraud, C Larue, D Lewis, and D McMorrow. 3D knife-edge characterization of two-photon absorption volume in silicon for integrated circuit testing. *Optics Express*, 19(23) :22594–22599, 2011.
- [49] Robert Lee Chin, Michael Pollard, Thorsten Trupke, and Ziv Hameiri. Numerical simulations of two-photon absorption time-resolved photoluminescence to extract the bulk lifetime of semiconductors under varying surface recombination velocities. *Journal of Applied Physics*, 125(10) :105703, March 2019.
- [50] Darius Kuciauskas, Ingrid Repins, Ana Kanevce, Jian V. Li, Pat Dippo, and Carolyn L. Beall. Time-resolved recombination analysis in kesterite polycrystalline thin films and photovoltaic devices with one-photon and two-photon excitation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 136 :100–105, May 2015.

- [51] Darius Kuciauskas, Ana Kanevce, James M. Burst, Joel N. Duenow, Ramesh Dhore, David S. Albin, Dean H. Levi, and Richard K. Ahrenkiel. Minority Carrier Lifetime Analysis in the Bulk of Thin-Film Absorbers Using Subbandgap (Two-Photon) Excitation. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(4) :1319–1324, October 2013.
- [52] Ana Kanevce, Darius Kuciauskas, Dean H. Levi, Alyssa M. Allende Motz, and Steven W. Johnston. Two dimensional numerical simulations of carrier dynamics during time-resolved photoluminescence decays in two-photon microscopy measurements in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 118(4) :045709, July 2015.
- [53] R.K. Ahrenkiel. Measurement of minority-carrier lifetime by time-resolved photoluminescence. *Solid-State Electronics*, 35(3) :239–250, March 1992.
- [54] Matthias Maiberg, Torsten Hölscher, Setareh Zahedi-Azad, Wolfgang Fränzel, and Roland Scheer. Investigation of long lifetimes in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by time-resolved photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 107(12) :122104, September 2015.
- [55] Guillaume Vidon, Stefania Cacovich, Marie Legrand, Armelle Yaiche, Daniel Ory, Daniel Suchet, Jean-Baptiste Puel, and Jean-François Guillemoles. Mapping Transport Properties of Halide Perovskites via Short-Time-Dynamics Scaling Laws and Subnanosecond-Time-Resolution Imaging. *Physical Review Applied*, 16(4) :044058, October 2021.
- [56] Matthias Maiberg and Roland Scheer. Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. II. Pulsed excitation. *Journal of Applied Physics*, 116(12) :123711, September 2014.
- [57] Matthias Maiberg, Torsten Hölscher, Setareh Zahedi-Azad, and Roland Scheer. Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. III. Trap states in the band gap. *Journal of Applied Physics*, 118(10) :105701, September 2015.
- [58] Matthias Maiberg, Frank Bertram, Mathias Müller, and Roland Scheer. Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. IV. Lateral inhomogeneities. *Journal of Applied Physics*, 121(8) :085703, February 2017.
- [59] Ana Kanevce, Darius Kuciauskas, Timothy A. Gessert, Dean H. Levi, and David S. Albin. Impact of interface recombination on time resolved photoluminescence (TRPL) decays in CdTe solar cells (numerical simulation analysis). In *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 000848–000853, Austin, TX, USA, June 2012.
- [60] Kai Wang and Henner Kampwerth. A Method to Separate Bulk Lifetime and Surface Recombination Velocity of Silicon Bricks based on Transient Photoluminescence. *Energy Procedia*, 55 :161–168, 2014.
- [61] W. K. Metzger, R. K. Ahrenkiel, J. Dashdorj, and D. J. Friedman. Analysis of charge separation dynamics in a semiconductor junction. *Physical Review B*, 71(3) :035301, January 2005.
- [62] Pascal Jundt, Darius Kuciauskas, and James Sites. Simulating the Effect of p-n Junction Fields on TRPL Transients of Thin-Film CdTe Solar Cells. In *2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 1408–1412, June 2020.
- [63] S R Dhariwal, L S Kothari, and S C Jain. Transients in p-n-junction solar cells. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 9(4) :631–641, March 1976.
- [64] P G Wilson. Recombination in silicon p-pi-n diodes. *Solid-State Electronics*, 10 :10, June 1966.

- [65] J.E. Mahan, T.W. Ekstedt, R.I. Frank, and R. Kaplow. Measurement of minority carrier lifetime in solar cells from photo-induced open-circuit voltage decay. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26(5) :733–739, May 1979.
- [66] J. A. Giesecke, M. C. Schubert, and W. Warta. Self-sufficient minority carrier lifetime in silicon from quasi-steady-state photoluminescence. *physica status solidi (a)*, 209(11) :2286–2290, 2012.
- [67] I. Reklaitis, R. Kudžma, S. Miasojedovas, P. Vitta, A. Žukauskas, R. Tomašiūnas, I. Pietzonka, and M. Strassburg. Photoluminescence decay dynamics in blue and green ingan led structures revealed by the frequency-domain technique. *Journal of Electronic Materials*, 45(7) :3290–3299, July 2016.
- [68] Baptiste Bérenguier, Nicolas Moron, Wei Zhao, Jean Francois Guillemoles, Jean-Paul Kleider, and Laurent Lombez. High-Frequency Modulated Photoluminescence : a simulation study of cases describing the signature of carrier recombination and trap centers. In *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 0352–0358, Chicago, IL, USA, June 2019.
- [69] R. Brüggemann and S. Reynolds. Modulated photoluminescence studies for lifetime determination in amorphous-silicon passivated crystalline-silicon wafers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20) :1888–1891, June 2006.
- [70] J. Mickevicius, G. Tamulaitis, P. Vitta, A. Zukauskas, M. S. Shur, J. Zhang, J. Yang, and R. Gaska. Carrier dynamics in GaN at extremely low excited carrier densities. *Solid State Communications*, 145(5) :312–315, February 2008.
- [71] Baptiste Bérenguier, Nicolas Barreau, Alexandre Jaffre, Daniel Ory, Jean-François Guillemoles, Jean-Paul Kleider, and Laurent Lombez. Defects characterization in thin films photovoltaics materials by correlated high-frequency modulated and time resolved photoluminescence : An application to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 669 :520–524, January 2019.
- [72] Hannes Höffler, Florian Schindler, Andreas Brand, David Herrmann, Rebecca Eberle, Regina Post, Alexander Kessel, Johannes Greulich, and Martin Schubert. Review and recent development in combining photoluminescence- and electroluminescence-imaging with carrier lifetime measurements via modulated photoluminescence at variable temperatures. *37th European PV Solar and Energy Conference Exhibition*, page 13, September 2020.
- [73] R. Chouffot, A. Brezard-Oudot, J.-P. Kleider, R. Brüggemann, M. Labrune, P. Roca i Cabarrocas, and P.-J. Ribeyron. Modulated photoluminescence as an effective lifetime measurement method : Application to a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells. *Materials Science and Engineering : B*, 159-160 :186–189, March 2009.
- [74] Dmitry Donetsky, Stefan P. Svensson, Leonid E. Vorobjev, and Gregory Belenky. Carrier lifetime measurements in short-period InAs/GaSb strained-layer superlattice structures. *Applied Physics Letters*, 95(21) :212104, November 2009.
- [75] I. Reklaitis, F. Nippert, R. Kudžma, T. Malinauskas, S. Karpov, I. Pietzonka, H. J. Lugauer, M. Strassburg, P. Vitta, R. Tomašiūnas, and A. Hoffmann. Differential carrier lifetime in InGaN-based light-emitting diodes obtained by small-signal frequency-domain measurements. *Journal of Applied Physics*, 121(3) :035701, January 2017.
- [76] Johannes A. Giesecke, Ronald A. Sinton, Martin C. Schubert, Stephan Riepe, and Wilhelm Warta. Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity

- of silicon ingots from dynamic photoluminescence. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(4) :1311–1318, October 2013.
- [77] Ming XU. *Photoluminescence techniques for the characterization of photovoltaic interfaces*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, GeePs, April 2016.
- [78] Qiming Sun, Alexander Melnikov, Andreas Mandelis, and Yaqin Song. Fully non-linear photocarrier radiometry / modulated photoluminescence dynamics in semiconductors : Theory and applications to quantitative deconvolution of multiplexed photocarrier density wave interference and recombination processes. *Journal of Luminescence*, 236 :118075, August 2021.
- [79] J. A. Giesecke, S. W. Glunz, and W. Warta. Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime. *Journal of Applied Physics*, 113(7) :073706, February 2013.
- [80] Alexander Melnikov, Andreas Mandelis, Akshit Soral, Claudia Zavala-Lugo, and Michal Pawlak. Quantitative Imaging of Defect Distributions in CdZnTe Wafers Using Combined Deep-Level Photothermal Spectroscopy, Photocarrier Radiometry, and Lock-In Carrierography. *ACS Applied Electronic Materials*, pages 2551–2563, 2021.
- [81] M. Pawlak and K. Strzałkowski. Identification of the photoluminescence response in the frequency domain modulated infrared radiometry signal of ZnTe :Cr bulk crystal. *Infrared Physics & Technology*, 78 :190–194, September 2016.
- [82] Andrea Saltelli. Discussion paper : Should statistics rescue mathematical modelling ?, 2017.
- [83] Silvaco. Manuel utilisateur d'Atlas, August 2016.
- [84] S Ozder, I Atilgan, and B Katircioglu. Temperature dependence of the capture cross section determined by DLTS on an MOS structure. *Semiconductor Science and Technology*, 10(11) :1510–1519, November 1995.
- [85] Nicolas Moron, Baptiste Bérenguier, José Alvarez, and Jean-Paul Kleider. Analytical model of the modulated photoluminescence in semiconductor materials. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 55(10) :105103, 2022.
- [86] M. Igelson and P. Zabierowski. Electron traps in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers of thin film solar cells studied by junction capacitance techniques. *Opto-electronics review*, 11(4) :261–267, 2003.

# Liste de publications de l'auteur

## Articles de revue

- Cyril Leon, Sylvain Le Gall, Marie-Estelle Gueunier-Farret, Aurore Brézard-Oudot, Alexandre Jaffre, Nicolas Moron, Laura Vauche, Karim Medjoubi, Elias Veinberg Vidal, Christophe Longeaud, Jean-Paul Kleider. Understanding and monitoring the capacitance-voltage technique for the characterization of tandem solar cells, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, Volume 28, issue 6, pp. 601-608, 2020
- Nicolas Moron, Baptiste Bérenguier, José Alvarez, Jean-Paul Kleider. Analytical model of the modulated photoluminescence in semiconductor materials, *Journal of Physics D : Applied Physics*, Volume 55, issue 10, p. 105103, 2022

## Conférences internationales

- Baptiste Bérenguier, Nicolas Moron, Wei Zhao, Jean François Guillemoles, Jean-Paul Kleider, Laurent Lombez. High-Frequency Modulated Photoluminescence : a simulation study of cases describing the signature of carrier recombination and trap centers, *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, volume 46, 2019

## Conférences nationales

- Nicolas Moron, Baptiste Bérenguier, Wei Zhao, Jean-Paul Kleider, José Alvarez. Modeling of the frequency dependence of modulated photoluminescence, poster présenté lors des JNPV 2020
- Baptiste Berenguier, Nicolas Moron, Alban Asseko, Armelle Ayache, Jean Rousset, J. Hajhemati, V.Dufoulon, C. Darin Bapaume, P. Schulz, Jackson Lontchi, Daniel Lincot, José Alvarez, Jean Paul Kleider and Jean François Guillemoles. Towards a better understanding of experimental High Frequency Modulated Photoluminescence Curves : Numerical Calculation and Analytical approach, poster présenté lors des JNPV 2021



**Titre :** Modélisation analytique et simulation numérique de la technique de photoluminescence modulée appliquée à des matériaux semi-conducteurs

**Mots clés :** Matériaux semi-conducteurs, Photovoltaïque, Photoluminescence, Photoluminescence modulée, Modélisation

**Résumé :** Le photovoltaïque est de plus en plus considéré comme une technologie privilégiée de la transition énergétique. Pour concevoir des panneaux photovoltaïques performants, il est nécessaire d'étudier les matériaux semi-conducteurs utilisés avec des techniques de caractérisation avancée. Différentes techniques expérimentales basées sur l'étude de la photoluminescence émise par ces matériaux ont déjà montré leur intérêt. Dans cette thèse, je m'intéresse à la photoluminescence modulée (MPL) qui a récemment permis d'observer des résultats expérimentaux intéressants sur des échantillons de couche mince de CIGS. Les travaux effectués cherchent à expliquer le lien entre les propriétés d'un échantillon (en particulier les mécanismes de recombinaisons des porteurs libres) et le dia-

gramme de phase obtenu. Pour cela, j'ai développé un modèle analytique simplifié, basé sur les équations de la physique des semi-conducteurs, grâce auquel je peux faire le lien entre la présence d'un piège à porteurs minoritaires et l'apparition d'une forme particulière sur le diagramme de phase. Ce modèle a ensuite été validé par des simulations numériques par éléments finis avec le logiciel Silvaco Atlas. L'utilisation de simulations numériques a également permis d'approfondir l'étude de la technique de MPL, pour illustrer certaines applications au-delà de ce que permet le modèle analytique. Alors que la technique de MPL avait été utilisée pour caractériser la durée de vie effective dans le silicium, les résultats prometteurs obtenus dans cette thèse montrent qu'elle peut aussi l'être pour des semi-conducteurs à faible durée de vie.

**Title :** Analytical modeling and numerical simulation of modulated photoluminescence applied on semiconductor materials

**Keywords :** Semiconductor materials, Photovoltaics, Photoluminescence, Modulated photoluminescence, Modeling

**Abstract :** Photovoltaics is increasingly seen as a key technology for the energy transition. To design efficient photovoltaic panels, it is necessary to study the semiconductor materials used with advanced characterization techniques. Different experimental techniques based on the study of the photoluminescence emitted by these materials have already shown their interest. In this thesis, I am interested in modulated photoluminescence (MPL) which has recently produced interesting experimental results on CIGS thin film samples. The work carried out seeks to explain the link between the properties of a sample (in particular the recombination mechanisms of free carriers) and the

phase diagram obtained. For this purpose, I have developed a simplified analytical model, based on the equations of semiconductor physics, through which I can relate the presence of a minority carrier trap to the appearance of a particular shape on the phase diagram. This model was then validated by numerical simulations using finite elements with the software Silvaco Atlas. The use of numerical simulations also enables further study of the MPL technique, to illustrate some applications beyond what the analytical model can do. While the MPL technique had been used to characterize the effective lifetime in silicon, the promising results obtained in this thesis show that it can also be used for short-lifetime semiconductors.