



HAL
open science

Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V

Vanessa Gorge

► **To cite this version:**

Vanessa Gorge. Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112076 . tel-00707717

HAL Id: tel-00707717

<https://theses.hal.science/tel-00707717v1>

Submitted on 13 Jun 2012

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

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



Comprendre le monde,
construire l'avenir*

UNIVERSITE PARIS-SUD 11

ÉCOLE DOCTORALE : *Sciences et Technologies de l'Information des
Télécommunications et des Systèmes*

Laboratoire de Génie électrique de Paris

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

THÈSE DE DOCTORAT SUR TRAVAUX

soutenue le 2 mai 2012

par

Vanessa GORGE

**Caractérisations de matériaux et tests de composants des
cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V**

Directeur de thèse : Zakaria DJEBBOUR Maître de conférence, HDR (LGEP, UVSQ)
Co-directeur de thèse : Christophe LONGEAUD Directeur de recherche (CNRS)

Composition du jury :

Rapporteurs : Olivier DURAND Professeur (INSA-FOTON)
Abdelilah SLAOUI Directeur de recherche (InESS)

Examineurs : Abdallah OUGAZZAGEN Professeur (GeorgiaTech)
David ROGERS PhD (Nanovation)

Table des matières

RESUME.....	VII
ABSTRACT.....	IX
Remerciements.....	XI
Paramètres.....	XIII
Introduction.....	1
I. Description du nitrure de gallium-indium (InGaN).....	5
A. Caractéristiques structurales	7
1. Structure cristalline	7
2. Polarisation interne et piézoélectricité	9
3. Propriétés mécaniques.....	11
4. Défauts structuraux.....	16
a) Présentation des défauts structuraux dans un cristal.....	16
b) Défauts structuraux dans le GaN.....	19
c) Défauts dans l'InN	20
B. Propriétés électriques	21
1. Gap d'énergie interdite dans les nitrures.....	23
a) Evolution du gap d'énergie dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	25
b) Evolution du gap d'énergie interdite en fonction de la température	26
c) Evolution du gap d'énergie interdite en fonction de la pression	27
2. Caractère intrinsèque de type N dans les nitrures	29
a) Energie de stabilisation du niveau de Fermi	29
b) Concentration d'électrons dans les nitrures	30
3. Mobilité des porteurs dans les nitrures.....	32
4. Longueur de diffusion.....	32
5. Mécanismes de recombinaison	33
a) Recombinaisons Shockley-Read-Hall.....	33
b) Recombinaisons radiatives.....	34
c) Recombinaisons Auger	34
6. Le décalage Burstein-Moss.....	35
C. Dopage	37
1. Le dopage de type N	38
2. Le dopage de type P	38
D. Propriétés de surface.....	40
E. Propriétés optiques	42
F. Propriétés thermiques.....	46
G. Croissance : substrats et techniques.....	46
1. Substrats	47
a) Croissance sur saphir.....	47
b) Croissance sur SiC.....	48

c) Croissance sur AlN	50
d) Croissance sur ZnO	50
e) Croissance sur Si	51
f) Croissance sur verre	52
2. Techniques de croissance : Epitaxie en phase vapeur par métallo-organiques (MOVPE).....	54
3. Epaisseur critique	56
H. Nanostructures	57
I. Autres applications.....	58
II. La cellule photovoltaïque	61
A. Principe de fonctionnement d'une cellule	62
1. La jonction PN.....	62
a) A l'équilibre thermodynamique	63
b) Hors équilibre thermodynamique.....	65
2. L'architecture d'une cellule photovoltaïque	68
3. Paramètres d'une cellule photovoltaïque	70
B. Spectre solaire	73
C. Rendement théorique maximum	76
D. Les différentes filières du photovoltaïque	77
E. Cellule photovoltaïque à base d'InGaN	79
1. Simple jonction	79
2. Multi-jonctions	81
3. Hétérojonction.....	85
4. Cellules à porteurs chauds.....	86
III. Les techniques de caractérisation utilisées	89
A. Caractérisations structurelles	89
1. Diffraction à Rayon-X Haute Résolution (HRXRD)	89
2. Microscope Electronique à balayage par Transmission (STEM)	91
3. Microscope à force atomique (AFM)	92
B. Caractérisations optiques	94
1. Spectrophotométrie	94
a) Mesures.....	94
b) Simulations	95
2. Spectroscopie Raman	98
C. Caractérisations électriques.....	100
1. Mesures courant-tension (I(V))	100
2. Réponse spectrale	102
3. Mesure de photocourant en état stationnaire (SSPC).....	108
IV. Caractérisation du matériau InGaN.....	111
A. Influence du substrat : GaN ou ZnO.....	111
B. Analyse en fonction de la concentration d'indium	118
C. Etude en fonction de l'épaisseur	133

V. Caractérisation des cellules solaires à base d'InGaN	143
A. Première série : l'échantillon S1	145
B. Hypothèses pour la tension de redressement de 1 V	146
1. Dopage P peu efficace	146
2. Contact P non-ohmique.....	147
C. Seconde série : les échantillons S2-1 et S2-2.....	148
VI. Simulations des cellules solaires à base d'InGaN	153
A. Description de la structure et des modèles utilisés	153
B. Introduction de la polarisation.....	159
C. Optimisation des paramètres.....	163
1. Variation de l'épaisseur de l'absorbeur.....	164
2. Variation du dopage dans l'InGaN intrinsèque.....	166
3. Variation de la largeur des queues de bandes	167
4. Variation de la densité d'états du niveau discret	168
5. Changement de position énergétique du défaut	169
6. Variation de la FWHM du défaut gaussien	171
7. Variation de l'épaisseur des couches à gap graduel.....	172
8. Variation de la concentration d'indium.....	173
D. Texturation et rendement maximum théorique	175
E. Comparaison d'un substrat GaN ou ZnO.....	175
Conclusion	179
Bibliographie	181
Annexe A : Spectres du banc de caractérisation de réponse spectrale.....	195
1. Extrait du spectre d'émission de la lampe Xénon :.....	195
2. Spectre d'atténuation de la fibre optique en dB/km entre 180 et 1080 nm :.....	195
3. Verre du hublot du cryostat (S1-UV fused silica) :.....	195
4. Réponse spectrale du détecteur en silicium :.....	196
5. Réponse spectrale du détecteur en InGaAs :	196
Annexe B : Face avant Labview.....	197
Annexe C : Calcul du modèle de Chuang dans Silvaco.....	199

RESUME

Depuis plus d'une dizaine d'années, les matériaux III-V sont intensément étudiés pour des applications optoélectroniques dans l'UV et le bleu. En 2003, le gap d'énergie de l'InN est abaissé à 0,7 eV ouvrant la voie à des alliages pouvant couvrir quasiment tout le spectre solaire. En particulier, l'alliage InGaN fut largement étudié pour des applications photovoltaïques grâce à sa large couverture spectrale, ses bonnes caractéristiques électriques et sa résistance à de fortes puissances. Néanmoins, cet alliage présente quelques désavantages comme l'absence de substrat adapté, une croissance difficile pour des pourcentages d'indium supérieurs à 30 % et un dopage P encore peu efficace.

Dans ce contexte, ma thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR HABISOL *NewPVonglass* ayant pour but de prouver la faisabilité de cellules solaires à base d'InGaN fabriquées sur des substrats peu coûteux comme le silicium ou le verre. Dans ce projet, mon travail était la caractérisation optique et électrique des matériaux et des composants. Des simulations de cellules solaires à base d'InGaN avec différentes conceptions ont également été réalisées afin de déterminer l'influence des différents paramètres.

La première partie de la thèse était l'analyse du matériau $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la concentration d'indium, de l'épaisseur de la couche et du substrat (GaN ou ZnO). Nous avons montré que les matériaux avec de faibles concentrations d'indium ($x < \sim 10\%$) présentaient une bonne qualité cristalline. Cependant, cette dernière diminue avec l'incorporation de l'indium à cause de l'augmentation du désaccord de maille avec le substrat et du désordre introduit par les atomes d'indium, provoquant la formation de nombreux défauts. Nous avons également montré que l'incorporation de l'indium dans l' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ ne s'effectue plus de manière homogène au-delà de 30 nm créant des zones de forte concentration d'indium. Les vitesses de croissance étant différentes en fonction de la concentration d'indium, la rugosité de la surface augmente jusqu'au passage à une croissance 3D. Dans cette dernière zone où la croissance se fait en 3D, le matériau est relaxé plastiquement créant de nombreux défauts structuraux qui agissent comme des dopants augmentant le caractère N du matériau.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié des cellules photovoltaïques sur saphir à l'obscurité et sous éclairage. A l'obscurité, nous avons pu observer un comportement de diode avec un redressement autour de 1 eV. Pourtant, sous éclairage avec un spectre AM0, aucun photocourant n'a pu être détecté. Nous proposons plusieurs hypothèses pour l'absence de ce photocourant : (i) la présence de défauts traversant la structure, (ii) un contact P non-ohmique, (iii) une longueur de diffusion des porteurs dans le matériau P trop faible, et (iv) une épaisseur de couche active trop petite.

Enfin, dans la troisième partie, nous avons effectué des simulations de cellules photovoltaïques à base d'InGaN. Afin de modéliser une cellule la plus réaliste possible, nous avons introduit une densité de défauts dans le matériau InGaN. Nous avons également pris en compte les phénomènes de polarisation présents dans les matériaux nitrures. Nous avons montré que l'introduction de couches avec un gap graduel entre les couches de GaN et d'InGaN fait disparaître les discontinuités de bandes sans réduire significativement l'efficacité de la cellule. Nous avons

ensuite fait varier les différents paramètres (épaisseurs, dopages, concentration d'indium, densité de défauts, etc.) afin d'optimiser les performances de la cellule photovoltaïque.

Pour conclure, ce travail s'inscrit dans les différentes étapes du développement d'une cellule solaire, du matériau au composant, en passant par la modélisation. Grâce à ce travail, nous avons identifié les sources de défauts dans les matériaux et les composants réduisant ses performances optoélectroniques. Enfin, nous avons déterminé et optimiser les paramètres critiques de la cellule.

ABSTRACT

Since 2000's, III-V materials have been intensively studied for optoelectronic applications in UV and blue range spectra. In 2003, InN bandgap has been brought down to 0.7 eV opening the way for alloys covering the entire solar spectrum. Particularly, the InGaN alloy has been widely studied for photovoltaic applications thanks to its wide spectral range, its good electrical characteristics and its high power resistance. Nevertheless, this alloy shows some disadvantages such as the absence of lattice match substrate, the difficult growth process for indium contents higher than 30 % or the low efficient P doping.

In this context, my PhD has been carried out as part of the ANR HABISOL *NewPVonGlass* project. The aim of this project is to study the feasibility of InGaN-based solar cells on low cost substrates like silicon or glass. In this project, my work was essentially related to optical and electrical characterizations of material and device. Solar cell simulations have also been performed using different designs in order to determine the influence of several parameters.

The first part of my PhD consisted in analysing the InGaN material in function of its indium concentration, its thickness and its substrate (GaN or ZnO). We have shown that low indium concentration materials ($x < \sim 10$ %) have good crystal quality. However, the latter decreases with indium incorporation due to the increase of lattice mismatch and the disorder introduced by indium atoms. We have also shown that indium incorporation in InGaN is not spatially homogenous beyond 30 nm as it creates high indium concentration zones. In addition, as growth speed depends on indium concentration, the surface roughness increases until creation of a 3D growth layer. The lattice in this layer is plastically relaxed creating a high defect density heightening the N type doping of the material.

In the second part, we have studied photovoltaic cells on sapphire in dark and under illumination. In dark, we have observed a diode behavior with a voltage threshold around 1 V. However, under illumination with an AM0 spectrum, no photocurrent has been detected. We have proposed several hypotheses to explain this phenomenon: (i) the presence of crossing defects through the structure, (ii) a no-ohmic contact on GaN-P, (iii) a too short diffusion length of carriers in materials, and (iv) the too thin thickness of the absorber material.

Finally, we have carried out InGaN-based solar cell simulations with the aim to model a realistic cell behavior. We have thus introduced defects into the InGaN material and polarization effects as present in wurtzite materials. We have shown that the introduction of gradual gap layers between GaN and InGaN materials removes band discontinuities at the interfaces without significantly reducing cell performance. Then, we have tuned the different parameters of the cell (thicknesses, doping, defect density, indium concentration, etc.) in order to optimize its performance. We have concluded that, with a realistic model, 19.31 % of efficiency is achievable.

To sum up, different steps of the solar cell development have been studied in the course of my PhD, from the base material to the device and through simulations. Thanks to this work, we have identified defect sources reducing performance of the materials and cells. We have also determined and optimized critical parameters of the solar cell.

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier mon directeur Zakaria Djebbour qui m'a accordé sa confiance pour ce travail de thèse. Il a su me laisser mon autonomie pour que je cherche les solutions par moi-même et me reconcentre sur les choses importantes quand je m'éloignais. Il a également été toujours disponible pour répondre à mes questions. Enfin, il m'a offert la possibilité de présenter mon travail lors des réunions d'avancement de projet et des conférences nationales et internationales auxquelles j'ai participé.

Je voudrais également remercier Christophe Longeaud, mon co-encadrant de thèse qui fut la première personne que j'ai rencontré au laboratoire et qui m'a convaincu d'effectuer ma thèse au laboratoire de Génie Electrique de Paris. Je le remercie également pour sa disponibilité pour répondre à mes questions.

Ensuite, je ne veux pas oublier Anne Migan qui fut ma co-encadrante non-officielle et qui m'a beaucoup aidée, notamment dans les simulations des cellules solaires. Elle fut également d'une aide précieuse pour la relecture de ce manuscrit et dans la préparation de mes présentations orales.

Je souhaite également remercier Jean-Paul Kleider pour m'avoir accueillie dans son équipe et Frédéric Bouillault au sein du laboratoire de Génie Electrique de Paris. Je tiens à avoir aussi une pensée pour les autres personnes de l'équipe que sont José Alvarez, Marie Gueunier, Mohamed Boutchich et Arouna Darga.

D'autre part, je tiens à remercier tous les gens qui ont participé au projet NewPVonGlass : Abdallah Ougazzaden, Constantin Pantzas, Simon Gautier, Paul Voss et Jeremy Dickerson de GeorgiaTech à Metz, Dave Rogers de *Nanovation*, ainsi qu'Anthony Martinez, Gille Patriarche et Luba Magdenko du LPN à Marcoussis. Je souhaite tout particulièrement remercier Abdallah Ougazzaden, le coordinateur du projet et Constantin Pantzas, le doctorant à GeorgiaTech qui fabrique les cellules.

Ces trois années n'auraient pas été si agréables sans la complicité des autres doctorants de l'équipe : Boris Morel, Irène Ngo, Renaud Varache, Peiqing Yu, Jicknoum Diouf, Jennifer Luckas, Olga Maslova, Ayana Bhaduri, Morgane Fruzzetti, Thomas Mambrini et Amir Fathallah ; sans oublier ceux qui nous ont déjà quitté : Wilfried Favre, Moussa Soro, Jafar Seran et Virginie Vissac. Je voudrais tous les remercier pour leur gentillesse et leur amitié qui ont fait des journées de travail et de certains weekends des moments très agréables et mémorables.

Je ne voudrais pas oublier toutes les autres personnes qui participent tous les jours à la vie du labo et à son bon fonctionnement, à savoir Aurore Brezart-Oudot, Gaëlle Charles-Joseph, Emmanuel Blanc, Michel Police, Richard Andlauer, Alexandre Jaffré, Christine Safakhah, Françoise Richard, Olivier Hubert et Laurent Santandréa. Ils ont toujours été très efficaces pour résoudre les problèmes de tous les jours. Je voudrais également avoir une pensée pour Christelle Pareige qui est partie pour le temps de la Bretagne mais avec qui j'ai passé un certain temps à faire les mesures de spectroscopie Raman et AFM. Je la remercie pour sa patience, son humour et ses explications.

Enfin, je remercie Olivier Durand et Abdelilah Slaoui d'avoir accepté de rapporter ma thèse, ainsi qu'Abdallah Ougazzaden et David Rogers pour examiner ce travail.

Pour finir, je voudrais dire merci à toute ma famille et à mon chéri qui m'ont soutenue pendant toutes mes années d'études et ces trois années de thèse.

Paramètres

Généraux			
c	Vitesse de la lumière	299 792 458	m.s ⁻¹
ϵ_0	Permittivité du vide	$8,85 \times 10^{-12}$	F.m ⁻¹
h	Constante de Planck	$4,136 \times 10^{-15}$	eV.s
\hbar	Constante de Planck restreinte	$6,582 \times 10^{-16}$	eV.s
k	Constante de Boltzmann	$8,617 \times 10^{-5}$	eV.K ⁻¹
m_0	Masse d'un électron	0,511	MeV.c ⁻²
q	Charge élémentaire	$1,602 \times 10^{-19}$	C
T	Température		K
Paramètres structurels			
a	Paramètre de maille d'un cristal dans le plan		Å
B	Module élastique		GPa
c	Paramètre de maille d'un cristal selon l'axe c		Å
C_{11}	Constante élastique selon l'axe x		GPa
C_{12}	Constante élastique dans le plan (x,y)		GPa
C_{13}	Constante élastique dans le plan (x,z)		GPa
C_{33}	Constante élastique selon l'axe z		GPa
E	Module de Young		GPa
e_{33} et e_{31}	Coefficients piézoélectriques		C.m ⁻²
ϵ_1	Déformation dans le plan		s.d.
ϵ_3	Déformation selon l'axe c		s.d.
σ	Contrainte		GPa
ν	Coefficient de Poisson		GPa
Paramètres électriques			
b	Paramètre de courbure dans la loi de Vegard		eV
D	Coefficient de diffusion des porteurs		cm ² .s ⁻¹
Δn	Densité d'électrons injectés dans un matériau N		cm ⁻³
Δp	Densité de trous injectés dans un matériau P		cm ⁻³
ϵ_r	Permittivité relative d'un matériau ou constante diélectrique		s.d.
E	Champ électrique		V.m ⁻¹
E_c	Energie minimale de la bande de conduction		eV
E_F	Niveau de Fermi		eV
E_{Fn}	Quasi-niveau de Fermi des électrons		eV
E_{Fp}	Quasi-niveau de Fermi des trous		eV
E_g	Gap d'énergie interdite d'un matériau		eV
E_p	Energie d'interaction k.p		eV
E_v	Energie maximale de la bande de valence		eV
FF	Facteur de forme d'une caractéristique courant-tension		s.d.
I	Courant		A
I_{cc}	Courant de court-circuit		A
I_{max}	Courant maximum fourni par une cellule		A
I_{ph}	Courant photo-généré		A
I_s	Courant de saturation		A
J	Densité de courant		A.cm ⁻²
k	Vecteur d'onde		cm ⁻¹
L	Longueur de diffusion des porteurs		m

Paramètres électriques (suite)

m_e	Masse d'un électron dans la bande de conduction	$\text{MeV}\cdot\text{c}^{-2}$
m_e^*	Masse effective d'un électron dans la bande de conduction	$\text{MeV}\cdot\text{c}^{-2}$
m_h	Masse d'un trou dans la bande de valence	$\text{MeV}\cdot\text{c}^{-2}$
m_h^*	Masse effective d'un trou dans la bande de valence	$\text{MeV}\cdot\text{c}^{-2}$
N_a	Densité de dopants accepteurs ionisés dans un matériau P	cm^{-3}
N_c	Densité d'états au bord de la bande de conduction	cm^{-3}
N_d	Densité de dopants donneurs ionisés dans un matériau N	cm^{-3}
N_v	Densité d'états au bord de la bande de valence	cm^{-3}
n	Densité d'électrons libres	cm^{-3}
n_i	Densité de porteurs libres intrinsèques	cm^{-3}
n_{id}	Coefficient d'idéalité d'une diode	s.d.
σ	Section efficace de capture	cm^2
p	Densité de trous libres	cm^{-3}
P_{in}	Puissance incidente	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
P_{max}	Puissance maximale fournie par une cellule	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
R_p	Résistance parallèle	Ω
R_s	Résistance de série	Ω
ρ	Densité totale de charges	$\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$
τ	Temps de vie des porteurs	s
μ	Mobilité des porteurs	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Potentiel	V
V_{max}	Tension maximale fournie par une cellule	V
V_{oc}	Tension de circuit ouvert	V
\bar{v}	Vitesse moyenne des porteurs libres	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
χ	Susceptibilité	s.d.

Paramètres optiques

A	Spectre d'absorption (d'absorbance)	cm^{-1} (%)
α	Coefficient d'absorption	cm^{-1}
γ	Energie caractéristique des queues de bandes dans les simulations	eV
n	Indice de réfraction	s.d.
k	Coefficient d'atténuation ou d'extinction	s.d.
λ	Longueur d'onde d'un photon	nm
R	Spectre de réflexion (réflectance)	cm^{-1} (%)
T	Spectre de transmission (transmittance)	cm^{-1} (%)
ν	Fréquence d'un photon	cm^{-1}

Introduction

La situation énergétique mondiale est aujourd'hui préoccupante. Nous avons consommé 8 353 Mtep¹ dans le monde en 2009 ⁽¹⁾ dont 17 % sous forme électrique (soit 1 441 Mtep ou 16 760 TWh), comme le montre la Figure 1. Certes, cette part est faible par rapport aux énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) mais l'électricité est néanmoins indispensable dans nos vies de tous les jours, comme par exemple, pour le fonctionnement des ordinateurs, des machines, de l'éclairage, du chauffage, etc. En 2009, l'Europe a consommé 1 703 Mtep d'énergie ⁽²⁾ dont 3 042 TWh d'électricité (15 %) ⁽³⁾. Parmi la quantité d'électricité consommée, 19,9 % provenait de sources d'énergies renouvelables, soit 608 TWh, avec en première place l'énergie hydroélectrique (11,6 %), suivi de l'éolien (4,2 %), de la biomasse (3,5 %) et de l'énergie solaire (0,4 %) ⁽³⁾.

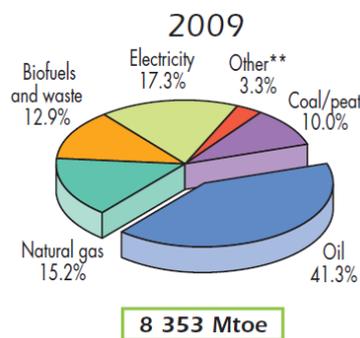


Figure 0-1 : Consommation d'énergie dans le monde et répartition des différentes sources d'énergie consommées en 2009 ⁽¹⁾.

L'Europe a une balance énergétique déficitaire, elle consomme plus d'énergie qu'elle en produit. En 2009, elle a produit 812 Mtep couvrant 43 % de ses besoins, alors que ses productions recouvraient 53 % en 2000. Cette diminution s'explique par une augmentation de la consommation et par une diminution de la production de 13,5 %, notamment à cause de l'épuisement des gisements de pétrole en Mer du Nord ⁽²⁾. L'Europe doit donc importer de l'énergie à hauteur de 57 % de sa consommation. La France, quant à elle, a dû importer 51,3 % de son énergie consommée. Les importations européennes sont principalement du pétrole et du gaz en provenance de la Russie, de la Norvège, de l'Algérie, du Qatar et de la Lybie ⁽⁴⁾. D'après l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), si les pays européens ne réagissent pas, leur dépendance vis-à-vis de l'étranger pourrait atteindre 62 % d'ici 20 ans.

De plus, en 2008, les vingt-sept pays de l'Union Européenne ont signé le paquet « énergie-climat » prévoyant d'ici 2020 une augmentation de 20 % de l'efficacité énergétique, de 20 % de la part des énergies renouvelables et de 10 % de l'utilisation de biocarburant afin d'atteindre une réduction de 20 % des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) ⁽⁴⁾.

Enfin, l'épuisement des ressources naturelles joue un rôle majeur dans les politiques énergétiques des états puisqu'en l'état actuel des connaissances, les réserves de pétrole sont

¹ Mtep signifie millions de tonne équivalent pétrole. 1 Mtep = 11 630 GWh.

estimées à 47 ans, 60 ans pour le gaz² et 167 ans pour le charbon⁽⁵⁾. Outre les problèmes d'approvisionnement, la raréfaction des ressources provoque une forte hausse des prix. Par exemple, le Brent est passé de 20 USD/baril en 2000 à 110 USD/baril en 2011⁽¹⁾.

C'est pourquoi, dans ce contexte, les pays cherchent de nouvelles sources d'énergie afin de diversifier leur bouquet énergétique. Ils veulent passer des énergies de stocks (pétrole, gaz, charbon, nucléaire) à des énergies de flux, renouvelables (hydraulique, éolien, solaire, biomasse, géothermie, etc.). Parmi celles-ci, le solaire photovoltaïque apparaît comme une solution prometteuse pour la production d'électricité. Ses principaux avantages sont la production directe d'électricité sans passer par une turbine et son large potentiel d'installation sur les toits des bâtiments. Néanmoins, c'est une technologie complexe, relativement chère et souffrant d'un faible rendement. De plus, nous ne savons pas aujourd'hui stocker efficacement l'électricité produite en excès afin d'y avoir accès dans les périodes de faibles production (mauvais temps, nuit, hiver, etc.).

Aujourd'hui, la production d'électricité photovoltaïque est largement dominée par le silicium avec 95 % des panneaux photovoltaïques installés (monocristallin, polycristallin et couche mince)⁽⁶⁾. Cependant, ces panneaux commerciaux souffrent d'un faible rendement moyen, environ 13 % (entre 12 et 18 % pour le monocristallin, entre 12 et 15 % pour le polycristallin et entre 6 et 9 % pour les couches minces⁽⁷⁾). C'est pourquoi de nombreuses recherches se tournent sur l'augmentation de l'efficacité des panneaux en silicium (nanostructures, couches minces, plasmonique, etc.) et sur des matériaux alternatifs possédant un meilleur rendement (CdTe, CIGS, GaAs, etc.). Généralement, ces nouveaux matériaux sont déposés en couches minces (quelques centaines de nanomètres), mais présentent toujours des rendements intéressants, réduisant ainsi les coûts de production.

Parmi les nouveaux matériaux en couche mince considérés pour le photovoltaïque, l'alliage InGaN fait figure d'*outsider*. Il fut étudié dans un premier temps pour des applications de diodes électroluminescentes (LED) et de capteurs UV⁽⁸⁾. Depuis le début des années 2000, il est étudié pour le photovoltaïque^{(9) (10) (11) (12)} grâce à son large et modulable gap d'énergie interdite (énergie à partir de laquelle le matériau répond le plus efficacement à la lumière incidente). En effet, l'InN absorbant dans l'infrarouge avec un gap de 0,7 eV (1771 nm)⁽¹³⁾ et le GaN absorbant dans l'ultra-violet avec un gap de 3,39 eV (366 nm)⁽¹³⁾, l'InGaN peut couvrir une grande partie du spectre solaire. On peut donc, par exemple, facilement concevoir des cellules solaires multi-jonctions à base d'InGaN simplement en changeant la concentration d'indium dans le GaN. De telles structures simplifieraient ainsi les procédés de fabrication des cellules et en diminueraient ainsi les coûts, tout en produisant de hauts rendements de conversion photovoltaïque. D'après les calculs théoriques, une cellule triple-jonctions pourrait atteindre les 70 % de rendement⁽¹⁴⁾ ce qui la rendrait économiquement avantageuse pour des applications terrestres.

Aujourd'hui, des cellules solaires simple ou multi-jonctions existent en laboratoire mais souffrent d'un prix trop élevé pour leur industrialisation. L'un des facteurs augmentant le coût de ces composants est le substrat. En effet, l'InGaN ne pouvant pas être fabriqué de manière massive, est déposé en film fin sur un substrat, traditionnellement le saphir. Or, ce dernier, en plus d'un coût élevé, a des paramètres structuraux assez éloignés de ceux de l'InGaN détériorant les performances des composants optoélectroniques. Ainsi, nous nous sommes intéressés au remplacement du saphir par un matériau moins coûteux. Cette thèse se déroule dans le cadre du projet ANR *NewPVonGlass*

² Ce chiffre ne prend pas en compte les gaz de schistes.

qui a pour objectif d'étudier la faisabilité de substrats en silicium et en verre pour des cellules solaires à base d'InGaN. Ces matériaux ont l'avantage d'ouvrir tous les deux sur un champ d'applications très vaste. Un substrat en silicium permettrait une intégration de composants en GaN dans des circuits intégrés à base de silicium. De plus, ce matériau bénéficie d'une profonde connaissance grâce à l'industrie électronique ainsi qu'un faible coût. Le verre, quant à lui, est économiquement très intéressant et il a des utilisations très variées dans le bâtiment, les transports, et dans bien d'autres applications. Néanmoins, ces deux matériaux ont des caractéristiques très éloignées de celles de l'InGaN risquant de dégrader fortement ses propriétés. Pour palier à ce problème, nous proposons l'introduction d'une couche tampon entre le substrat et la couche d'InGaN à base d'oxyde de zinc (ZnO). Ce matériau présente l'avantage d'avoir des caractéristiques proches de celles du GaN et surtout de limiter la propagation de défauts structuraux.

Le projet NewPVonGlass est un projet ANR HABISOL qui a débuté en 2009 et qui regroupe quatre partenaires. Le premier est la start-up *Nanovation*, spécialiste du ZnO, qui a en charge la croissance de couches de ZnO sur saphir, sur silicium et sur verre. Le deuxième est l'UMI GeorgiaTech de Metz qui s'occupe de la croissance de la cellule solaire en InGaN. Le troisième est le Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN) en charge de la découpe des cellules et des contacts. Enfin, le Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP) effectue les caractérisations électriques des structures réalisées. Par ailleurs, des simulations de cellules solaires à base d'InGaN seront effectuées en partenariat entre GeorgiaTech Metz et le LGEP.

Plus précisément, ma contribution dans ce projet fut la caractérisation optique et électrique de l'alliage InGaN et des cellules solaires réalisées à partir de ce matériau. Ce travail avait pour but de mieux décrire les structures et de trouver les paramètres clés permettant l'amélioration des cellules. Nous avons également participé aux simulations de cellules solaires afin d'optimiser les structures et de déterminer certains paramètres critiques.

Ce manuscrit est développé selon six chapitres. Le premier décrit du matériau InGaN, ses caractéristiques, ses principales propriétés et sa croissance. Le deuxième chapitre explique le fonctionnement d'une cellule solaire, ses paramètres importants et ses différentes mises en œuvre. Dans le troisième chapitre, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les échantillons sont décrites. Ensuite, les résultats de l'étude du matériau InGaN en couche simple, puis en cellules sont présentés dans les chapitres quatre et cinq, respectivement. Enfin, les simulations des cellules solaires à base d'InGaN sont développées dans le cinquième chapitre.

I. Description du nitrure de gallium-indium (InGaN)

Ce premier chapitre présente le matériau de nitrure de gallium-indium (InGaN) qui est au centre de ce travail. Ce matériau est un semiconducteur faisant partie de la catégorie des nitrures-III, c'est-à-dire, composé d'azote et d'éléments de la colonne III du tableau de Mendeleïev, à savoir le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium et le thallium, voir Figure I-1. Le nitrure de gallium-indium est un alliage entre le nitrure de gallium (GaN) et le nitrure d'indium (InN). C'est pourquoi, nous allons principalement décrire dans ce chapitre les propriétés structurales, mécaniques, électriques et thermiques de ces deux alliages binaires, pour ensuite décrire les propriétés de l'InGaN qui en découlent.

Ces matériaux nitrures-III sont activement étudiés parce qu'ils représentent une nouvelle catégorie de matériaux possédant des propriétés uniques : un large gap d'énergie interdite, de fortes liaisons interatomiques ou encore une forte conductivité thermique qui les rendent très intéressants pour l'optoélectronique à haute température et grande puissance ⁽¹⁵⁾.

Le GaN fut synthétisé pour la première fois par Johnson *et al.* ⁽¹⁶⁾ en 1932 et Juza et Hahn ⁽¹⁷⁾ déterminèrent la structure cristalline comme étant la wurtzite dans les conditions normales de température et de pression, en 1938. Depuis, le GaN fut beaucoup étudié dans les années 80 et 90 grâce à ses applications pour les diodes électroluminescentes (LED) et les détecteurs dans l'UV ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾.

L'InN a eu une histoire plus tumultueuse. Le premier échantillon d'InN fut synthétisé en 1972 en utilisant un procédé de pulvérisation radio-fréquence ⁽²⁰⁾. Cependant, la plupart des couches produites étaient polycristallines et présentaient une grande concentration d'électrons libres ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et une contamination significative par l'oxygène ⁽⁸⁾. Typiquement, de tels matériaux montraient des mobilités électroniques relativement basses, entre 10 et 100 cm^2/Vs ⁽⁸⁾. Par ailleurs, le spectre d'absorption de ces matériaux présentait une forte bande d'absorption dans l'infrarouge et un seuil d'absorption à 1,9 eV ⁽²¹⁾. La bande d'absorption dans l'infrarouge fut alors attribuée aux impuretés et aux porteurs libres et la valeur 1,9 eV fut rapprochée du gap d'énergie interdite de l'InN intrinsèque. Cependant, ce matériau ne montrait étrangement pas d'émission lumineuse à la valeur proposée du gap d'énergie. Ceci était en opposition avec le GaN et l'InGaN riche en gallium qui montraient une forte luminescence malgré une large concentration de défauts ⁽²²⁾. Par la suite, la qualité des nitrures fut grandement améliorée par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à base de métallo-organiques (MOCVD) produisant des couches d'InGaN et d'AlInN avec une faible densité de porteurs libres. Il a été alors découvert que le gap d'énergie interdite de l'AlInN diminuait rapidement avec l'incorporation d'indium et qu'il se situait bien en dessous de 2 eV pour des concentrations d'indium d'environ 50 %, provoquant un paramètre de courbure de bande inhabituellement grand ⁽²³⁾. L'avancée majeure est venue d'échantillons fabriqués par épitaxie par jet moléculaire (MBE) présentant une bonne qualité cristalline ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾, c'est-à-dire avec une faible concentration de porteurs libres ($<10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et une grande mobilité électronique ($>2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Le gap d'énergie interdite de l'InN à température ambiante convergea alors vers 0,64 eV ⁽²⁶⁾. Par la suite, on expliqua que cette surestimation du gap d'énergie de l'InN était due au décalage Burstein-Moss ⁽⁸⁾ (plus de détails en section « I.6. Le décalage Burstein-Moss »).

Tableau périodique des éléments

Groupe → 1 2 13 14 15 16 17 18
 Période IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

↓
 1 hydrogène 1 H 1,00794 ← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
 ← numéro atomique
 ← symbole chimique
 ← masse atomique relative ou (celle de l'isotope le plus stable)

1	hydrogène 1 H 1,00794																hélium 2 He 4,002602	
2	lithium 3 Li 6,941	béryllium 4 Be 9,012182										bore 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674	oxygène 8 O 15,9994	fluor 9 F 18,9984032	néon 10 Ne 20,1797	
3	sodium 11 Na 22,98976928	magnésium 12 Mg 24,3050										aluminium 13 Al 26,9815386	silicium 14 Si 28,0855	phosphore 15 P 30,973762	soufre 16 S 32,066	chlore 17 Cl 35,4527	argon 18 Ar 39,948	
4	potassium 19 K 39,0983	calcium 20 Ca 40,078	scandium 21 Sc 44,955912	titane 22 Ti 47,867	vanadium 23 V 50,9415	chrome 24 Cr 51,9961	manganèse 25 Mn 54,938045	fer 26 Fe 55,845	cobalt 27 Co 58,933195	nickel 28 Ni 58,6934	cuivre 29 Cu 63,546	zinc 30 Zn 65,39	gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,92160	sélénium 34 Se 78,96	brome 35 Br 79,904	krypton 36 Kr 83,80
5	rubidium 37 Rb 85,4678	strontium 38 Sr 87,62	yttrium 39 Y 88,90585	zirconium 40 Zr 91,224	niobium 41 Nb 92,90638	molybdène 42 Mo 95,94	technétium 43 Tc 97,9072	ruthénium 44 Ru 101,07	rhodium 45 Rh 102,90550	palladium 46 Pd 106,42	argent 47 Ag 107,8682	cadmium 48 Cd 112,411	indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760	tellure 52 Te 127,60	iode 53 I 126,90447	xénon 54 Xe 131,29
6	césium 55 Cs 132,9054519	baryum 56 Ba 137,327	lanthanides 57-71	hafnium 72 Hf 178,49	tantale 73 Ta 180,94788	tungstène 74 W 183,84	rhénium 75 Re 186,207	osmium 76 Os 190,23	iridium 77 Ir 192,225	platine 78 Pt 195,084	or 79 Au 196,966569	mercure 80 Hg 200,59	thallium 81 Tl 204,3833	plomb 82 Pb 207,2	bismuth 83 Bi 208,98040	polonium 84 Po [208,9824]	astate 85 At [209,9871]	radon 86 Rn [222,0176]
7	francium 87 Fr [223,0197]	radium 88 Ra [226,0254]	actinides 89-103	rutherfordium 104 Rf [263,1125]	dubnium 105 Db [262,1144]	seaborgium 106 Sg [266,1219]	bohrium 107 Bh [264,1247]	hassium 108 Hs [269,1341]	meitnerium 109 Mt [268,1388]	damstadtium 110 Ds [272,1463]	roentgenium 111 Rg [272,1535]	copernicium 112 Cn [277]	ununtrium 113 Uut [284]	ununquadium 114 Uuq [289]	ununpentium 115 Uup [288]	ununhexium 116 Uuh [292]	ununseptium 117 Uus [292]	ununoctium 118 Uuo [294]
			lanthane 57 La 138,90547	cérium 58 Ce 140,116	praseodyme 59 Pr 140,90765	néodyme 60 Nd 144,242	prométhium 61 Pm [144,9127]	samarium 62 Sm 150,36	europium 63 Eu 151,964	gadolinium 64 Gd 157,25	terbium 65 Tb 158,92535	dysprosium 66 Dy 162,500	holmium 67 Ho 164,93032	erbium 68 Er 167,259	thulium 69 Tm 168,93421	ytterbium 70 Yb 173,04	lutécium 71 Lu 174,967	
			actinium 89 Ac [227,0277]	thorium 90 Th 232,03806	protactinium 91 Pa 231,03588	uranium 92 U 238,02891	neptunium 93 Np [237,0482]	plutonium 94 Pu [244,0642]	américium 95 Am [243,0614]	curium 96 Cm [247,0703]	berkélium 97 Bk [247,0703]	californium 98 Cf [251,0796]	einsteinium 99 Es [252,0830]	fermium 100 Fm [257,0951]	mendélévium 101 Md [258,0984]	nobélium 102 No [259,1011]	lawrencium 103 Lr [262,110]	

métaux alcalins alcalino-terreux lanthanides actinides métaux de transition métaux pauvres métalloïdes non-métaux halogènes gaz nobles primordial désintégration d'autres éléments synthétique

Figure I-1 : Tableau de Mendeleïev ou tableau périodique des éléments⁽²⁷⁾. L'InGaN est composé des éléments de la colonne IIIA et de l'azote, N.

Ce faible gap d'énergie interdite de l'InN dans l'infrarouge étend la couverture spectrale des nitrures qui couvrent maintenant de l'ultraviolet lointain avec l'AlN (6.2 eV, soit 200 nm)⁽²⁸⁾, à l'infrarouge moyen avec l'InN (0.7 eV, soit 1770 nm)⁽¹³⁾, en passant par l'ultraviolet proche avec le GaN (3.39 eV, soit 365 nm)⁽¹³⁾ et le visible avec les alliages InGaN ou AlInN.

L'InGaN fut déposé pour la première fois en 1972 par Osamura *et al.*⁽²⁹⁾ par la technique de plasma à rayon d'électrons sur deux types de substrat, saphir et quartz. Cependant, les couches produites étaient polycristallines et le gap d'énergie de l'InN fut mesuré à 1,95 eV laissant supposer que le matériau produit n'était pas de très bonne qualité. Par la suite, en 2002, Wu *et al.*⁽¹²⁾ présentèrent des films de haute qualité cristalline et un gap pour l'InN à 0,77 eV. Ils déterminèrent alors la courbure de bande du gap de l'InGaN comme étant 1,43 eV. La croissance de l'InGaN étant maîtrisée dans les années 2000, la fabrication de composant à base de cet alliage va devenir un thème de recherche important⁽⁸⁾. Aujourd'hui, les efforts de recherche se focalisent principalement sur la différence de paramètres de maille entre le matériau et le substrat, le dopage de type P, la ségrégation de phases dans les couches et les états de surfaces⁽⁸⁾.

Dans les sections suivantes, nous présentons la structure cristalline du GaN, de l'InN et de l'InGaN, ainsi que leurs caractéristiques électriques, optiques et thermiques. Les dopages N et P sont également décrits pour les différents matériaux. Enfin, la technique de croissance par MOCVD et les substrats utilisés sont décrits. Pour finir, nous présentons les nanostructures qui peuvent être fabriquées à partir des nitrures III et les applications développées à partir de ces matériaux.

A. Caractéristiques structurelles

1. Structure cristalline

Dans les conditions ambiantes, la structure des nitrures-III est la wurtzite, une structure hexagonale. Cette structure est définie par trois paramètres, la largeur d'un côté hexagonale a , la hauteur de la maille élémentaire c , et le paramètre interne u décrivant la séparation des sous-réseaux des anions (N^{3-}) et des cations (Ga^{3+}) selon l'axe c ⁽³⁰⁾. Ce dernier est défini comme étant la longueur de la liaison cation-anion divisée par c . Il est égal à 0,375 pour un cristal wurtzite idéal. Le Tableau I-1 présente ces paramètres pour le GaN et l'InN.

Tableau I-1 : Paramètres structuraux a , c et u pour le GaN et l'InN. Les paramètres a et c proviennent de mesures expérimentales. Le paramètre u est déterminé à partir de simulations basées sur les pseudopotentiels en prenant en compte les électrons $3d$ du Ga et $4d$ de l'indium.

	a (Å) ⁽³¹⁾	c (Å) ⁽³¹⁾	u ⁽³²⁾
GaN	3.189	5.185	0.377
InN	3.54	5.70	0.378

A noter que ces valeurs sont celles des matériaux massifs et qu'elles peuvent différer pour des couches épitaxiées à cause, notamment, de contraintes, de défauts et d'impuretés.

Selon la théorie des groupes, la structure wurtzite appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$ (C_{6v}^4)⁽⁸⁾. Elle consiste en une alternance de plans biatomique (0001) de paires de cations et d'anions empilés selon la séquence ABABAB⁽³³⁾. La Figure I-2 illustre la structure wurtzite en prenant l'exemple du GaN

selon les directions $[0001]$, $[11\bar{2}0]$, $[10\bar{1}0]$, où les grosses sphères représentent les atomes de gallium et les plus petites les atomes d'azote.

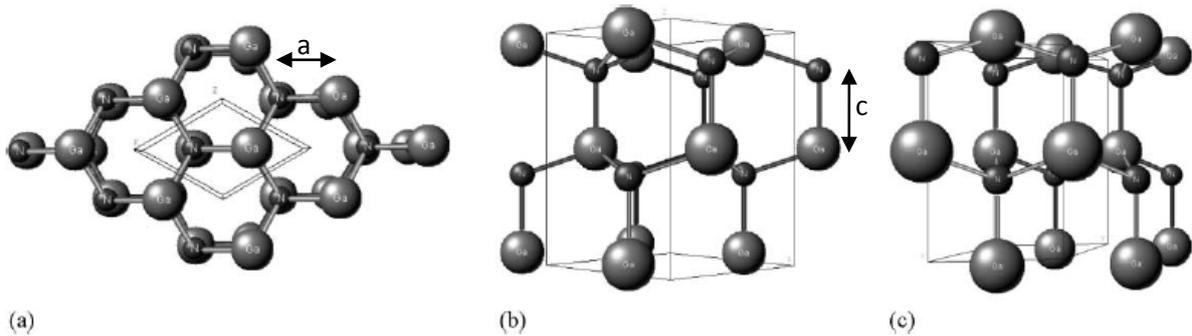


Figure I-2 : Structure wurtzite selon plusieurs directions, exemple du GaN : (a) $[0001]$, (b) $[11\bar{2}0]$, (c) $[10\bar{1}0]$ ⁽³³⁾.

L'espace réciproque est également souvent utilisé pour décrire une structure. Il correspond à l'espace des vecteurs d'onde décrivant la périodicité du réseau cristallin. Dans l'espace réciproque, la maille élémentaire de l'espace direct s'identifie à la première zone de Brillouin. Cette dernière peut être définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins. La Figure I-3 montre la zone de Brillouin pour une structure hexagonale. Certains points de haute symétrie revêtent un intérêt particulier, se sont les points critiques. Parmi ceux-ci, le centre de la zone de Brillouin est appelé le point Γ .

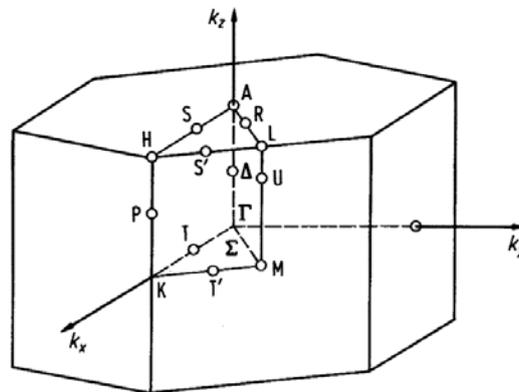


Figure I-3 : Schéma de la première zone de Brillouin pour une structure hexagonale ⁽³⁴⁾.

Sous certaines conditions de pression et de température et sur un substrat cubique, il est possible de faire croître les nitrures-III en structure cubique, sous forme de zinc-blende. Cette structure appartient au groupe de symétrie $F\bar{4}3m$. Sa séquence d'empilement pour le plan (111) est ABCABC. La structure zinc-blende, en prenant l'exemple du GaN, est présentée dans la Figure I-4 selon différentes directions.

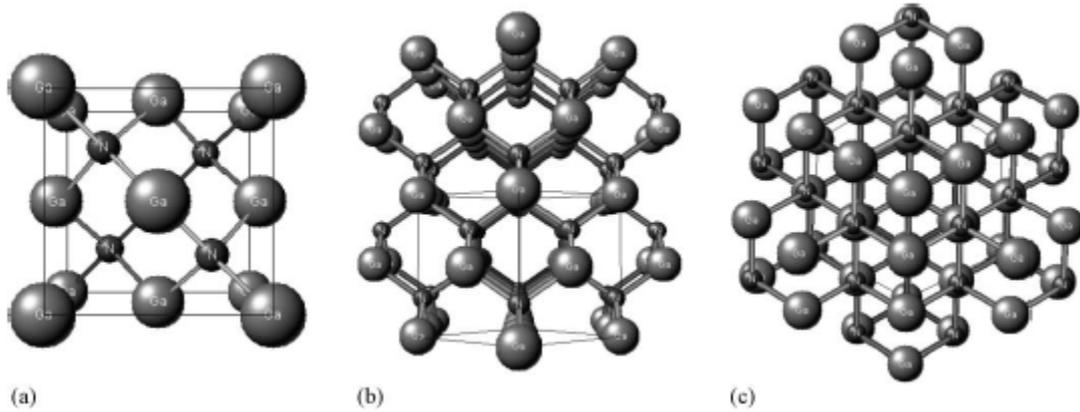


Figure I-4 : Structure cubique zinc-blende selon différentes directions, exemple du GaN : (a) [100] ($1 \times 1 \times 1$ unités), (b) [110] ($2 \times 2 \times 2$ unités), (c) [111] ($2 \times 2 \times 2$ unités) ⁽³³⁾.

Par rapport à la structure hexagonale, celle-ci présente théoriquement de meilleures propriétés électriques comme une plus grande mobilité, des propriétés isotopiques (dus à sa symétrie cubique) et un fort gain optique. Cependant, ces avantages n'ont pas été observés expérimentalement à cause des difficultés à produire un matériau uniphasique, avec une faible densité de défaut ⁽³³⁾.

Il existe théoriquement une troisième structure cristalline pour les nitrures-III, la structure cubique à face centrée (CFC) ou NaCl. Comme son nom l'indique, c'est une structure cubique, avec un atome à chaque sommet du cube, plus un atome au centre de chacune des 6 faces. Elle appartient au groupe de symétrie O_h^5 ⁽³¹⁾. Cette structure est néanmoins très difficile à obtenir pour le GaN puisqu'il faut se placer sous de très fortes pressions (52 GPa) pour la produire ⁽²⁸⁾. Elle est donc impossible à obtenir par épitaxie et ne sera donc pas davantage développée ici.

Pour résumer, les nitrures-III peuvent se présenter sous trois formes cristallines (wurtzite, zinc-blende et NaCl), mais la plus stable est la wurtzite. Par la suite, nous nous sommes donc attachés à décrire en détails cette structure.

2. Polarisation interne et piézoélectricité

La structure wurtzite peut être représentée par deux sous-réseaux interpénétrés, celui des anions (N^{3-}) et celui des cations (Ga^{3+}), décalés selon l'axe c . Ce décalage peut être décrit par le paramètre u . Cette structure est dite non-centrosymétrique, c'est-à-dire que les barycentres de ces deux sous-réseaux ne se superposent pas, créant ainsi une polarisation interne et un caractère piézoélectrique.

La polarisation interne va séparer spatialement les électrons et les trous, et créer ainsi une accumulation de charge aux extrémités de la couche perpendiculairement à l'axe c (interface substrat/couche épitaxiée ou surface de la couche épitaxiée). Cette accumulation de charges peut changer les propriétés électriques et la réactivité du matériau. Il est donc important de connaître le sens de cette polarisation afin de pouvoir la contrôler. Ceci est possible avec le procédé de croissance. En effet, si la première couche atomique déposée est composée d'azote, alors la dernière sera composée d'atomes de gallium. On aura ainsi un excès de trous à la surface. Cette configuration est appelée polarisation Ga et la direction de croissance sera [0001]. Inversement, si la première

couche est composée de gallium, la dernière sera composée d'azote et présentera donc un excès d'électrons. On aura alors une polarisation N et l'axe de croissance sera appelé $[000\bar{1}]$, comme le montre la Figure I-5.

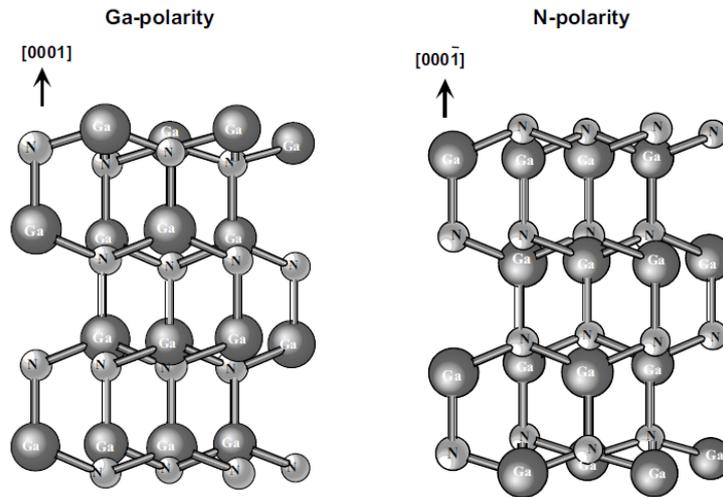


Figure I-5 : Polarisation Ga et N pour le GaN ⁽²⁸⁾.

Le traitement de surface avant la croissance, le procédé de croissance et la conception du composant sont donc très importants pour orienter la polarisation dans la direction désirée. La polarisation interne peut également interférer dans le comportement d'un composant. Par exemple, si le champ associé à la polarisation du matériau sépare spatialement les électrons et les trous, réduisant ainsi la probabilité de recombinaisons radiatives, la polarisation va améliorer les performances du composant ⁽³⁵⁾. A contrario, une mauvaise conception peut dégrader les performances, par exemple, si le champ électrique créé par la polarisation est opposé à la direction des porteurs (les électrons sont alors « bloqués » dans le matériau P et les trous dans le matériau N, le courant collecté est donc réduit).

Outre la polarisation interne, les nitrures-III possèdent également un caractère piézoélectrique. Cet effet est défini comme la création d'un champ électrique suite à une déformation mécanique, et réciproquement comme la création de déformations mécaniques lorsqu'on applique un champ électrique à un matériau. Il est dû au manque de symétrie dans la structure cristalline, à la nature fortement ionique des liaisons chimiques et aux déformations présentes dans le cristal (dues au désaccord de maille entre le matériau et le substrat, par exemple) ⁽³³⁾. Cette polarisation piézoélectrique n'est pas orientée forcément dans la même direction que la polarisation interne. Elle dépend des propriétés du matériau.

Ainsi en l'absence de polarisation externe, la polarisation des matériaux à structure wurtzite, P , possède deux composantes, la polarisation interne (ou spontanée), P_{sp} , et la polarisation piézoélectrique induite par les déformations présentes dans le matériau, P_{piezo} ⁽³⁰⁾.

$$P = P_{sp} + P_{piezo} \quad \text{Eq. 1}$$

La polarisation piézoélectrique peut s'exprimer sous la forme :

$$P_{piezo} = e_{33}\epsilon_3 + e_{31}(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad \text{Eq. 2}$$

Avec	e_{33} et e_{31}	les coefficients piézoélectriques du matériau [$C.m^{-2}$]
	ϵ_1	la déformation dans le plan (supposée isotopique), définie par $\epsilon_1 = \epsilon_2 = (a - a_0)/a_0$ [sans dimension (s.d.)]
	ϵ_3	la déformation selon l'axe c , définie par $\epsilon_3 = (c - c_0)/c_0$ [s.d.]
	a_0 et c_0	les paramètres de maille à l'équilibre [Å]

La troisième composante piézoélectrique, e_{15} , correspond à la polarisation liée à la déformation en torsion.

De même que pour la polarisation interne, la piézoélectricité dans les couches va créer des électrons et des trous qui vont s'accumuler aux surfaces perpendiculaires à la polarisation piézoélectrique. En fonction de la déformation subie et de l'orientation de la polarisation spontanée, ces charges peuvent s'additionner ou se soustraire aux charges produites par la polarisation spontanée.

Tableau I-2 : Constantes piézoélectriques et valeur de la polarisation spontanée pour le GaN et l'InN.

	GaN		InN	
e_{31} [C/m^2]	-0,49 ⁽³⁰⁾	-0,32 ⁽³⁶⁾	-0,57 ⁽³⁰⁾	
e_{33} [C/m^2]	0,73 ⁽³⁰⁾		0,97 ⁽³⁰⁾	
P_{sp} [C/m^2]	-0,029 ⁽³⁰⁾	-0,034 ⁽³⁷⁾	-0,032 ⁽³⁰⁾	-0,042 ⁽³⁷⁾

Les constantes piézoélectriques de l'InGaN sont déduites linéairement à partir des valeurs de GaN et InN. A contrario, la valeur de la polarisation spontanée de l'InGaN n'est pas forcément une interpolation linéaire des valeurs de GaN et InN. Il est recommandé d'utiliser une loi de Vegard avec un paramètre de courbure de $-0,037 C/m^2$ ⁽³⁷⁾.

3. Propriétés mécaniques

Dans cette partie, nous allons décrire les propriétés mécaniques des nitrures que sont, d'une part, les constantes élastiques, le module d'élasticité isostatique, le module de Young, etc. et, d'autre part, les phonons. En effet, ces derniers peuvent être classés dans les caractéristiques mécaniques ou optiques d'un matériau. Cependant, d'après la définition d'un phonon qui est une vibration dans un cristal, nous avons choisi de les classer dans la catégorie des propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques d'un matériau peuvent être déduites à partir de la déformation d'un matériau, ϵ , liée à une force qui lui est appliquée :

$$\epsilon = \frac{x - x_0}{x_0} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec	x_0	le paramètre de maille du matériau sans contrainte (a_0 dans le plan basal ou c_0 perpendiculairement au plan basal) [Å]
	x	le paramètre de maille après déformation [Å]

Ainsi, si le matériau est en tension, la déformation sera positive, et inversement, si le matériau est en compression, la déformation sera négative. Cette déformation peut être reliée à la contrainte, σ , par la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad \text{Eq. 4}$$

Avec E le module de Young dans un matériau isotrope [GPa]

Dans un matériau anisotrope, le module de Young est remplacé par le tenseur des constantes élastiques, $C_{i,j,k,l}$:

$$\sigma_{i,j} = C_{i,j,k,l} \cdot \epsilon_{k,l} \quad \text{Eq. 5}$$

Pour simplifier l'écriture, on adopte souvent une notation de 1 à 6, appelée notation de Voigt, avec les axes de compression/traction notés de 1 à 3 et les axes de cisaillement notés de 4 à 6. Dans un cristal wurtzite, on peut simplifier l'expression par ⁽³⁸⁾ :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= (C_{11} + C_{12})\epsilon_{xx} + C_{13}\epsilon_{zz} \\ \sigma_{zz} &= 2C_{13}\epsilon_{xx} + C_{33}\epsilon_{zz} \end{aligned} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec C_{11} la constante élastique selon l'axe x [GPa]
 C_{12} la constante élastique dans le plan (x,y) [GPa]
 C_{13} la constante élastique dans le plan (x,z) [GPa]
 C_{33} la constante élastique selon l'axe z [GPa]

Les constantes élastiques ainsi définies permettent ensuite de déterminer le module d'élasticité isostatique, B :

$$B = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{13}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad \text{Eq. 7}$$

définissant l'augmentation de pression nécessaire pour diminuer le volume par un facteur $1/e$, e étant le nombre exponentiel ($e \approx 2,718$) ⁽³¹⁾. Les constantes élastiques permettent également de déterminer le coefficient de Poisson, ν , caractérisant la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué

$$\nu = \frac{C_{13}}{C_{11}+C_{12}} \quad \text{Eq. 8}$$

Il est compris entre -1 et 0,5 et a comme valeur théorique pour un matériau parfaitement isotrope 0,25. Le Tableau I-3 rassemble les propriétés mécaniques du GaN et de l'InN que sont le module de Young, la limite élastique, le module d'élasticité isostatique, le coefficient de Poisson et la dureté, ainsi que leurs constantes élastiques. En plus des quatre constantes élastiques décrites précédemment, deux autres sont présentées dans le Tableau I-3, C_{44} et C_{66} caractérisant la torsion dans le matériau.

Tableau I-3 : Propriétés mécaniques et constantes d'élasticité du GaN et de l'InN.

	GaN				InN	
Module de Young [GPa]	150 ⁽²⁸⁾				-	
Limite d'élasticité [GPa] à 1000 K	0.1 ⁽²⁸⁾				-	
Module d'élasticité isostatique, B [GPa]	210 ⁽³⁹⁾	139 ⁽⁴⁰⁾	207 ⁽⁴¹⁾	141 ⁽⁴²⁾	165 ⁽²⁸⁾	147 ⁽⁴¹⁾
Coefficient de Poisson, ν	0,23±0,06 ⁽²⁸⁾				0,272 ⁽⁴³⁾	
Dureté par nanoindentation [GPa] à 300 K	15,5±0,9 ⁽³³⁾		10,8 ⁽²⁸⁾		11,2 ⁽²⁸⁾	
Constante élastique C_{11} [GPa]	315 ⁽⁴⁴⁾ 396 ⁽⁴¹⁾	390 ⁽³⁹⁾	190 ⁽⁴⁰⁾	223 ⁽⁴²⁾	223 ⁽²⁸⁾	271 ⁽⁴¹⁾
Constante élastique C_{12} [GPa]	118 ⁽⁴⁴⁾ 144 ⁽⁴¹⁾	145 ⁽³⁹⁾	104 ⁽⁴⁰⁾	115 ⁽⁴²⁾	115 ⁽²⁸⁾	124 ⁽⁴¹⁾
Constante élastique C_{13} [GPa]	96 ⁽⁴⁴⁾ 100 ⁽⁴¹⁾	106 ⁽³⁹⁾	121 ⁽⁴⁰⁾	92 ⁽⁴²⁾	92 ⁽²⁸⁾	94 ⁽⁴¹⁾
Constante élastique C_{33} [GPa]	324 ⁽⁴⁴⁾ 392 ⁽⁴¹⁾	398 ⁽³⁹⁾	182 ⁽⁴⁰⁾	224 ⁽⁴²⁾	224 ⁽²⁸⁾	200 ⁽⁴¹⁾
Constante élastique C_{44} [GPa]	88 ⁽⁴⁴⁾ 91 ⁽⁴¹⁾	105 ⁽³⁹⁾	10 ⁽⁴⁰⁾	48 ⁽⁴²⁾	48 ⁽²⁸⁾	46 ⁽⁴¹⁾
Constante élastique C_{66} [GPa]	99 ⁽⁴⁴⁾ 126 ⁽⁴¹⁾					74 ⁽⁴¹⁾

Un phonon est défini comme un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin. Il vaut 91,2 meV dans GaN et 73 meV dans l'InN⁽²⁸⁾. Ces quanta d'énergie ont des fréquences de résonances qui dépendent, entre autres, du réseau cristallin où ils se trouvent. Pour la structure wurtzite, la théorie des groupes prévoit huit types de vibrations au point Γ (centre de la zone de Brillouin), deux acoustiques et six optiques⁽⁸⁾

$$\Gamma_{acoustic} + \Gamma_{optical} = (A_1 + E_1) + (A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2) \quad \text{Eq. 9}$$

Chaque terme correspond à un type de vibration, ou mode, schématisée dans la Figure I-6⁽⁴⁵⁾. Les phonons A_1 et E_1 sont polaires, c'est-à-dire que leurs vibrations polarisent la maille élémentaire et créent un champ électrostatique à longue distance créant la division de ces modes en deux composantes, longitudinale et transverse⁽⁴⁶⁾. Les autres phonons E_2 et B_1 ne sont pas polaires⁽⁴⁵⁾.

Il existe deux types de mesures pour caractériser les phonons dans un cristal, la mesure Raman et la mesure IR. Ces deux techniques ne sont pas sensibles aux mêmes types de vibrations et sont donc complémentaires (voir « I.B. Caractérisations optiques »). Parmi les phonons présents dans la structure wurtzite, les deux modes E_2 ont une réponse Raman, les modes A_1 et E_1 ont une réponse Raman et infrarouge, et les modes B_1 ne répondent pas, ils sont dits silencieux. Bien que les modes B_1 soient silencieux, il est tout de même possible de les observer dans un matériau désordonné par mesure de diffusion inélastique de rayons X, à cause de la perte de symétrie dans le réseau⁽⁴⁷⁾. Les phonons permis en fonction de l'orientation de la diffusion des phonons sont donnés dans le Tableau

I-4. Les valeurs des phonons pour le GaN et l'InN sous forme wurtzite sont présentées dans le Tableau I-5.

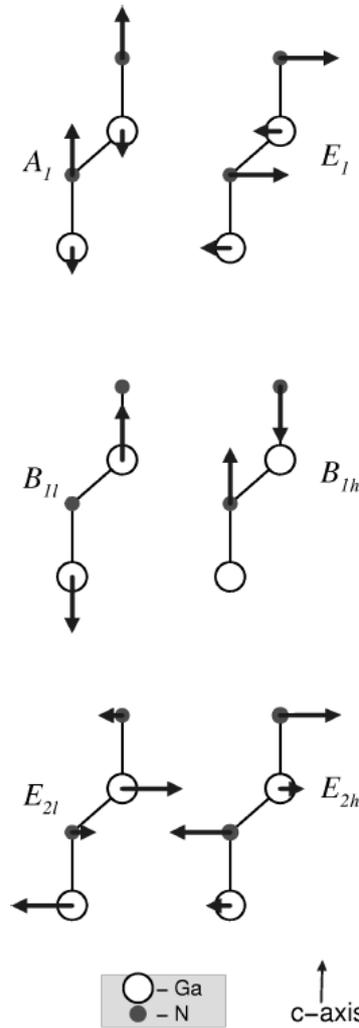


Figure I-6 : Déplacements atomiques des six phonons présents dans la structure wurtzite, exemple dans le GaN ⁽⁴⁵⁾.

Tableau I-4 : Phonons permis dans un matériau wurtzite en fonction de l'orientation de la diffusion ⁽¹¹⁾.

Orientation de la diffusion	$z(yy)\bar{z}$	$z(xy)\bar{z}$	$y(zz)\bar{y}$	$y(xz)\bar{y}$	$y(xx)\bar{y}$
Phonons permis	$E_2, A_1(LO)$	E_2	$A_1(TO)$	$E_1(TO)$	$E_2, A_1(TO)$

Tableau I-5 : Phonons présents dans la structure wurtzite du GaN et de l'InN. Les valeurs avec l'indice E proviennent de mesures expérimentales. Les autres sont des valeurs issues de simulations.

Phonons [cm^{-1}]	GaN					InN			
$E_2(low)$	$144_E^{(44)}$	$144_E^{(48)}$	$143^{(49)}$	$150^{(50)}$	$138^{(51)}$	$83^{(51)}$	$87^{(52)}$	$88_E^{(53)}$	$93^{(53)}$
$B_1(low)$			$337^{(49)}$	$330^{(50)}$	$334^{(51)}$	$225^{(51)}$	$200^{(52)}$		$202^{(53)}$
$A_1(TO)$	$531.8_E^{(44)}$	$531_E^{(48)}$	$541^{(49)}$	$537^{(50)}$	$550^{(51)}$	$443^{(51)}$	$480^{(52)}$	$440_E^{(53)}$	$443^{(53)}$
$E_1(TO)$	$558.8_E^{(44)}$	$560_E^{(48)}$	$568^{(49)}$	$555^{(50)}$	$572^{(51)}$	$467^{(51)}$	$476^{(52)}$		$470^{(53)}$
$E_2(high)$	$567.6_E^{(44)}$	$568_E^{(48)}$	$579^{(49)}$	$558^{(50)}$	$574^{(51)}$	$483^{(51)}$	$488^{(52)}$	$490_E^{(53)}$	$492^{(53)}$
$B_1(high)^*$			$720^{(49)}$	$677^{(50)}$	$690^{(51)}$	$576^{(51)}$	$540^{(52)}$		$568^{(53)}$
$A_1(LO)$	$734_E^{(44)}$		$748^{(49)}$		$733^{(51)}$	$586^{(51)}$	$580^{(52)}$	$590_E^{(53)}$	$589^{(53)}$
$E_1(LO)$	$741_E^{(44)}$		$757^{(49)}$		$737^{(51)}$	$595^{(51)}$	$570^{(52)}$		$605^{(53)}$

*La vibration B_1 n'a théoriquement pas de réponse, mais elle a été observée dans les mesures de diffusion inélastiques de rayons X ⁽⁵¹⁾.

Ainsi, comme les phonons sont des vibrations du réseau cristallin, ils sont très sensibles à la moindre variation de celui-ci, comme par exemple, les défauts, les impuretés et les contraintes. Ces irrégularités peuvent changer la réponse vibrationnelle d'un matériau de plusieurs manières : un défaut peut créer des vibrations additionnelles dues à des modes locaux vibrationnels ; elles peuvent activer des modes intrinsèques normalement silencieux à cause d'une rupture de la symétrie dans le réseau ; ou bien elles peuvent provoquer un élargissement du pic de résonance d'un phonon^{(55) (28)}. Par ailleurs, les contraintes présentes dans un matériau peuvent décaler les fréquences de résonances des phonons. Ces derniers sont donc très utilisés dans la caractérisation structurale des matériaux, notamment à travers des techniques de résonance Raman et Infrarouge. Pour plus de détails, voir les paragraphes «*III.2 Spectroscopie Raman*».

Les phonons présentés précédemment se situaient au point Γ , c'est-à-dire, au centre de la zone de Brillouin. Il est également possible de calculer la courbe de dispersion des phonons d'un cristal aux autres points critiques de la zone de Brillouin et d'obtenir leur densité d'états. Le comportement des branches de dispersion des phonons reflète les caractéristiques spécifiques de la structure cristalline et des interactions interatomiques, et ainsi donne une connaissance plus complète et détaillée des propriétés dynamiques du cristal⁽⁴⁴⁾. L'intégration de la courbe de dispersion sur l'énergie donne la densité d'états des phonons. La Figure I-7 et la Figure I-8 présentent les courbes de dispersion calculées pour le GaN et l'InN wurtzite respectivement, c'est-à-dire, la fréquence de phonons aux différents points critiques en fonction du vecteur d'onde des points critiques. La partie droite des figures correspond à la densité d'états de phonons en fonction de l'énergie déduite à partir de la courbe de dispersion.

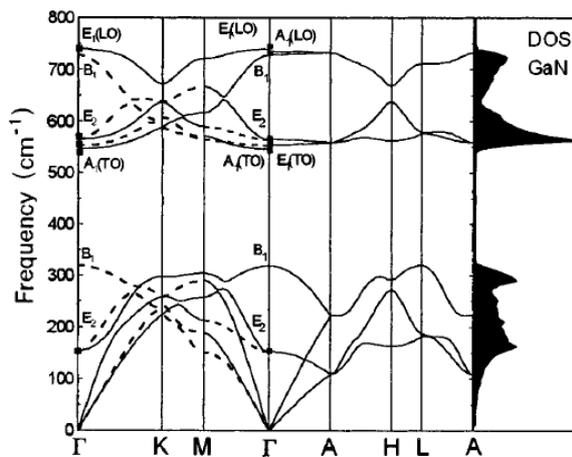


Figure I-7 : Courbe de dispersion des phonons et densité d'états de phonons pour le GaN wurtzite⁽⁴⁴⁾.

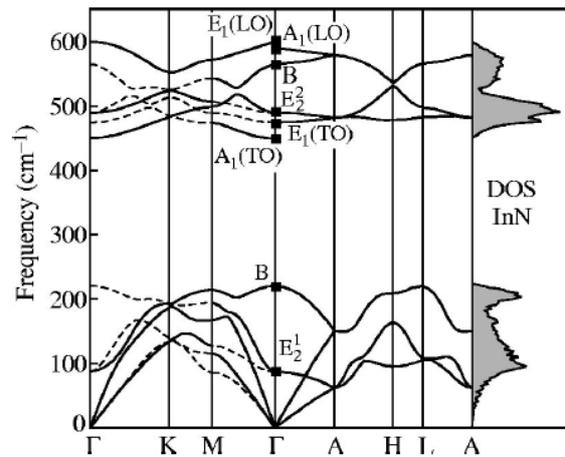


Figure I-8 : Courbe de dispersion des phonons et densité d'états de phonons pour l'InN wurtzite⁽⁵⁶⁾.

Comme le montre la Figure I-7 et la Figure I-8, il existe un large gap phononique dans GaN et InN qui s'explique par le fait que la masse des cations (Ga et In) diffère de celle de l'anion, N, par un facteur 8,2. Un simple modèle d'une chaîne linéaire diatomique (avec un atome lourd de masse M et un atome léger de masse m) prévoit un gap phononique relatif de :

$$\frac{\omega_{optique}^{min} - \omega_{acoustique}^{max}}{\omega_{acoustique}^{max}} = \sqrt{\frac{M}{m}} - 1 \quad \text{Eq. 10}$$

et une largeur de bande de phonons optiques de :

$$\frac{\omega_{optique}^{max} - \omega_{optique}^{min}}{\omega_{optique}^{min}} = \sqrt{1 + \frac{m}{M}} - 1 \quad \text{Eq. 11}$$

Bien que ce modèle surestime le gap d'énergie phononique et sous-estime la largeur de bande phononique, la tendance en m/M est claire. InN est donc censé avoir le plus grand gap phononique et la bande de phonon optique la plus étroite parmi les matériaux nitrures ⁽⁸⁾.

Un gap phononique aussi large avec une aussi étroite bande phononique présente des opportunités intéressantes pour des applications de cellules solaires à porteurs chauds. Dans ces cellules, la thermalisation des porteurs photo-générés est ralentie pour donner le temps aux porteurs d'être extraits alors qu'ils sont encore « chauds », et ainsi obtenir une tension de sortie plus importante ⁽⁵⁷⁾. La cellule solaire à porteurs chauds sera détaillée dans la partie « 11.4 Cellules à porteurs chauds ».

Dans l'alliage InGaN, les fréquences des phonons peuvent être décrites par une dépendance linéaire en fonction de la composition d'indium. Par exemple, l'évolution des phonons $A_1(LO)$ et E_2^{high} en fonction de la composition d'indium est présentée dans la Figure I-9 ⁽⁸⁾.

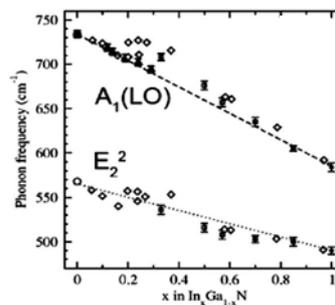


Figure I-9 : Dépendance des modes $A_1(LO)$ et E_2^{high} en fonction de la concentration d'indium dans InGaN ⁽⁸⁾.

4. Défauts structuraux

Les défauts structuraux dans les nitrures sont généralement en grande densité dans les couches déposées. Ils limitent donc les performances des composants à base de nitrures et donc leur développement industriel. C'est pourquoi ils ont été activement étudiés depuis les années 1990 à l'aide de calculs *ab initio* ^{(58) (15)} et de mesures après implantation ^{(8) (46) (59)}.

a) Présentation des défauts structuraux dans un cristal

Il existe plusieurs types de défauts dans un cristal. On peut les classer en deux catégories, les défauts ponctuels que sont :

- les lacunes (site atomique inoccupé, V_{Ga} ou V_N dans GaN) ;
- les anti-sites (un atome occupe le site d'un autre atome, par exemple, un atome d'azote à la place d'un gallium N_{Ga} , ou un atome de gallium à la place d'un atome d'azote Ga_N) ;
- les impuretés par substitution (un atome étranger occupe un site atomique, par exemple, un atome de carbone dans un site de gallium C_{Ga}) qui peuvent venir des précurseurs ou du gaz porteur insuffisamment purs pour la croissance, du bâti, d'une oxydation ou d'un mauvais

nettoyage de la surface du substrat, d'une diffusion d'atomes du substrat vers la couche déposée, etc. ;

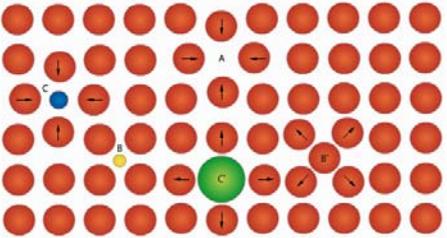
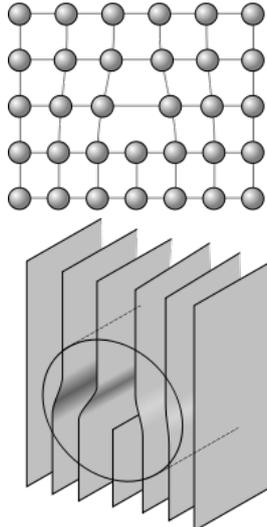
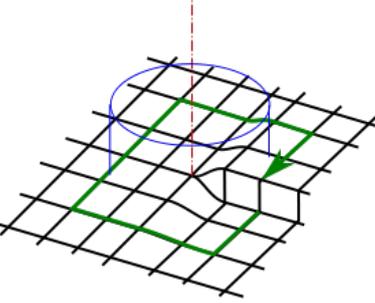
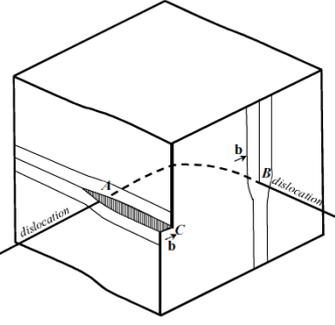
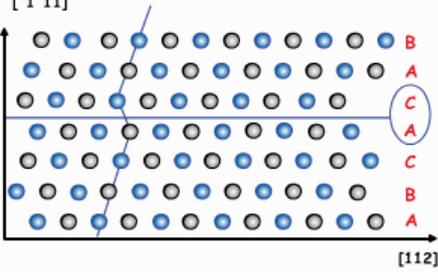
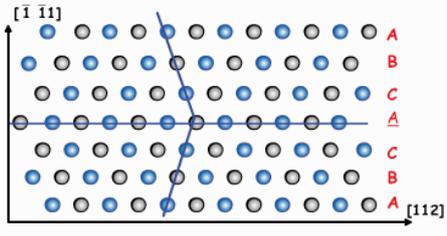
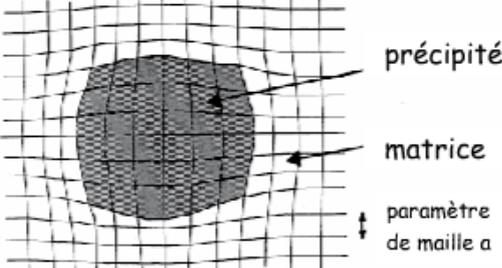
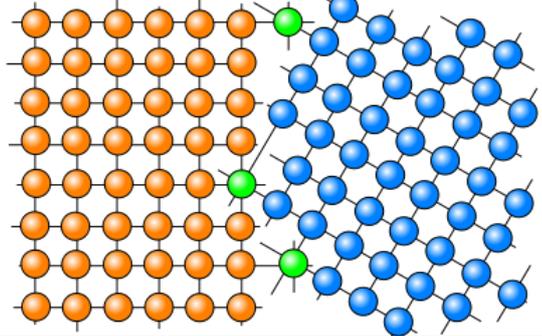
- les défauts interstitiels (un atome du matériau ou une impureté occupe un site interstitiel, par exemple, un atome d'azote dans un site interstitiel, N_{int}) ;

et les défauts étendus :

- les dislocations (discontinuité dans la structure cristalline). Il en existe trois types, coin, vis et mixte. Elles proviennent généralement de la relaxation plastique d'un matériau sous contrainte ;
- les défauts d'empilement (la séquence d'empilement des atomes n'est plus respectée). Ce phénomène peut se produire sur un ou deux plans atomiques [...ABCABCABCABC...] ou sur des zones plus étendues avec une structure symétrique [...ABCABCACBACBA...] aussi appelés macles ;
- les inclusions (précipité ou changement de phase cristalline dans une zone du réseau) ;
- les joints de grain (frontière entre deux cristaux possédant des orientations différentes). Ce type de défaut est très peu probable dans les couches déposées par épitaxie.

Les schémas expliquant ces différents défauts sont rassemblés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Différents défauts (ponctuels et étendus) présents dans un réseau cristallin.

<p>Défauts ponctuels⁽⁶⁰⁾</p>	 <p>A : lacune B : atome étranger interstitiel B' : auto-interstitiel C et C' : atomes étrangers en substitution</p>
<p>Dislocations</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="327 499 670 1064"> <p>Dislocation coin⁽⁶¹⁾</p>  </div> <div data-bbox="678 499 1077 1064"> <p>Dislocation vis⁽⁶¹⁾</p>  </div> <div data-bbox="1085 499 1455 1064"> <p>Dislocation mixte⁽⁶²⁾</p>  </div> </div>
<p>Défauts étendus</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="327 1075 893 1377"> <p>Empilement⁽⁶⁰⁾</p>  </div> <div data-bbox="901 1075 1455 1377"> <p>Macles</p>  <p>Le plan <u>A</u> est appelé plan de maillage.</p> </div> </div>
<p>Inclusion⁽⁶⁰⁾</p>	 <p>précipité matrice paramètre de maille a</p>
<p>Joints de grain⁽⁶¹⁾</p>	 <p>Les atomes verts appartiennent aux deux cristaux.</p>

b) Défauts structuraux dans le GaN

Les défauts structuraux dans le GaN ont été d'abord étudiés théoriquement à l'aide de modèles, puis expérimentalement à l'aide de la technique d'implantation. Neugebauer et Van de Walle⁽⁵⁸⁾ déterminèrent les énergies de formation et la structure électronique des différents défauts ponctuels présents dans le GaN en s'appuyant sur l'approximation « *first-principles* » de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils obtinrent les courbes présentées dans la Figure I-10 représentant l'énergie de formation des différents défauts ponctuels en fonction du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi égal à 0 eV signifie qu'il est au niveau du haut de la bande de valence. On se trouve donc dans des conditions de fort dopage P. Inversement, le niveau de Fermi situé à 3,4 eV (gap d'énergie interdite du GaN), signifie qu'il est au bas de la bande de conduction, soit dans des conditions de fort dopage N.

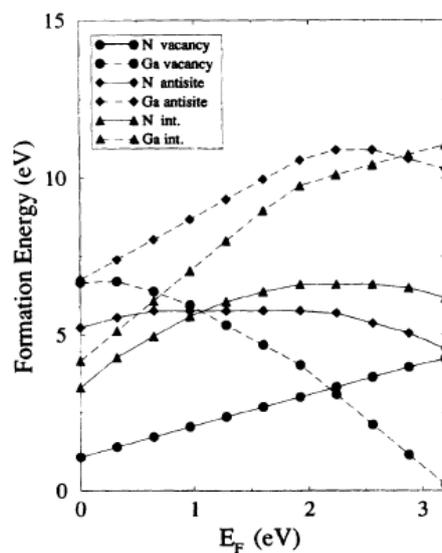


Figure I-10 : Energie de formation des défauts natifs dans GaN sous conditions riches en azote ($\mu_N = \mu_{N_2}$) en fonction du niveau de Fermi. $E_F=0$ correspond au haut de la bande de valence⁽⁵⁸⁾.

D'après cette figure, dans les conditions d'un dopage P, la lacune d'azote possède la plus faible énergie de formation et serait donc la plus probable dans le GaN, alors que sous les conditions d'un dopage N, c'est la lacune de gallium qui serait la plus probable. Ces faibles énergies sont dues au fait que les lacunes peuvent être chargées, et ainsi baisser significativement leur énergie de formation. Les anti-sites et les défauts interstitiels sont nettement moins favorables énergétiquement. Ils sont donc théoriquement plus rares dans le GaN⁽¹⁵⁾. Cette caractéristique rend ce matériau différent des autres semiconducteurs traditionnels comme le Si, le GaAs, ou le ZnSe dans lesquels les anti-sites et les défauts interstitiels jouent un rôle important. Ceci peut s'expliquer par le fait que le gallium et l'azote ont des rayons covalents très différents ($r_{Ga} = 1.26 \text{ \AA}$ et $r_N = 0.75 \text{ \AA}$). La formation d'un anti-site créerait donc une forte déformation dans le réseau environnant qui nécessiterait une grande quantité d'énergie pour être créée⁽⁵⁸⁾.

Neugebauer et Van de Walle⁽⁵⁸⁾ étudièrent également la structure électronique des défauts natifs dans le GaN en présentant leur position énergétique et le caractère des états induits dans la structure de bande, voir Figure I-11.

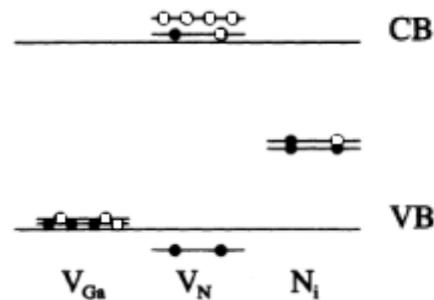


Figure I-11 : Position des niveaux énergétiques des lacunes de gallium, V_{Ga} , et d'azote, V_N , ainsi que de l'azote interstitiel, N_{int} . Les occupations correspondent à un état de charge neutre. Les cercles pleins représentent les électrons et les cercles vides, les trous. CB signifie bande de conduction et VB, bande de valence ⁽⁵⁸⁾.

La lacune de gallium, dans son état neutre, V_{Ga}^0 , est triplement occupée. Puisque ses niveaux énergétiques se trouvent proche de la bande de valence, elle peut se comporter comme un triple accepteur. L'énergie entre le maximum de la bande de valence et les niveaux énergétiques de la lacune d'azote à l'état neutre a été calculée autour de 0,2 eV ^{(15) (63)}. Les états chargés se situent plus haut dans le gap d'énergie, entre 0,4 et 1,1 eV ⁽¹⁵⁾.

Du fait de la faible taille de l'atome d'azote et du fort rayon atomique de l'atome de gallium, l'absence de l'azote provoque le recouvrement des liaisons pendantes de Ga formant une liaison pseudo-métallique Ga-Ga. Cette dernière est à l'origine du fort écartement des niveaux d'énergie, les plaçant dans la bande de valence et la bande de conduction. La lacune d'azote, V_N , étant triplement occupée, un électron se trouve forcément dans un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction (cf. Figure I-11). La lacune agit alors comme un donneur ⁽⁵⁸⁾.

Le défaut d'azote interstitiel, N_{int} , est positionné au niveau du gap d'énergie interdite. Il est divisé en deux niveaux d'énergie du fait de la perte de symétrie dans le réseau ⁽⁵⁸⁾.

c) Défauts dans l'InN

Zhao *et al.* ⁽⁶⁴⁾ étudièrent la formation de défauts structuraux dans l'InN sous différentes conditions de croissance. Il trouvèrent que les conditions $[N]/[In]=1$ donnait l'InN le plus stable. Dans ces conditions, le défaut possédant la plus faible énergie de formation est l'anti-site complexe In_N-N_{in} le long de l'axe c , ce qui signifie que deux atomes voisins N et In ont échangé leur place.

Dans les conditions $[N]/[In]>1$ ou riche en N, Zhao *et al.* ⁽⁶⁴⁾ déterminèrent que l'atome d'azote interstitiel, N_i , possède la plus faible énergie de formation. Ceci s'explique par le petit rayon de l'atome d'azote qui crée peu de contrainte. Cependant, N_i est un triple donneur ⁽⁶⁵⁾, ce qui explique la forte concentration d'électrons mesurée dans les échantillons.

Enfin, dans les conditions $[N]/[In]<1$ ou riche en In, la lacune d'azote, V_N , a une énergie de formation bien plus faible que les autres défauts ⁽⁶⁴⁾. Ce résultat a également été obtenu par Stampfl *et al.* ⁽⁶⁶⁾ comme le montre la Figure I-12. Les auteurs ont également étudié l'énergie de formation des impuretés O, Si et Mg dans InN. Les résultats sont présentés dans la Figure I-13. On observe que les impuretés ont des énergies de formation plus faibles que la lacune d'azote, excepté pour le Mg dans le cas d'un dopage de type P. L'oxygène dans un site N, O_N , et le silicium dans un site In, Si_{In} , agissent comme des donneurs, pouvant également expliquer la source de la forte densité d'électron présente

dans le matériau. Dans la Figure I-13 b), on observe que les impuretés Mg qui doivent servir de dopant P peuvent facilement être compensées par des lacunes d'azote.

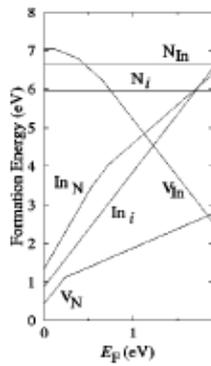


Figure I-12 : Energie de formation des points de défauts natifs en fonction du niveau de Fermi pour l'InN zinc-blende³ sous les conditions riche en In. $E_F=0$ correspond au maximum de la bande de valence⁽⁶⁶⁾.

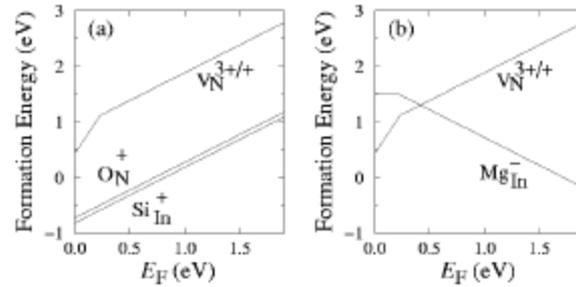


Figure I-13 : Energie de formation des lacunes d'azote et des impuretés dans l'InN zinc-blende en fonction du niveau de Fermi sous les conditions riche en In. $E_F=0$ correspond au maximum de la bande de valence⁽⁶⁶⁾.

Ainsi, comme dans le GaN, la lacune d'azote a un rôle important dans les défauts natifs de l'InN. Néanmoins, l'origine de la forte densité d'électrons n'est toujours pas formellement déterminée. D'après ces études, les impuretés présentes dans le matériau jouent également un rôle. A partir de ces études, on peut donc supposer que l'InGaN présente les mêmes types de défauts que le GaN et l'InN.

Par ailleurs, la densité de défauts, et donc la qualité cristalline, des couches épitaxiées influe sur les propriétés électriques du matériau. Il est donc très important de comprendre leur procédé de formation et leur influence sur les propriétés du matériau pour le développement de composants à base de nitrures.

B. Propriétés électriques

Les propriétés électriques d'un matériau proviennent de son gap d'énergie interdite, E_g , et de sa densité de porteurs. Avant de détailler ces valeurs pour l'InGaN, nous allons rappeler rapidement quelques notions essentielles de physique. Le gap d'énergie interdite est défini comme étant la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Le diagramme d'énergie d'un matériau est présenté dans la Figure I-14.

³ L'énergie de formation des défauts natifs dans la structure wurtzite et zinc-blende sont similaires, excepté pour les défauts interstitiels où la géométrie de la structure wurtzite augmente l'énergie de formation⁽⁶⁶⁾.

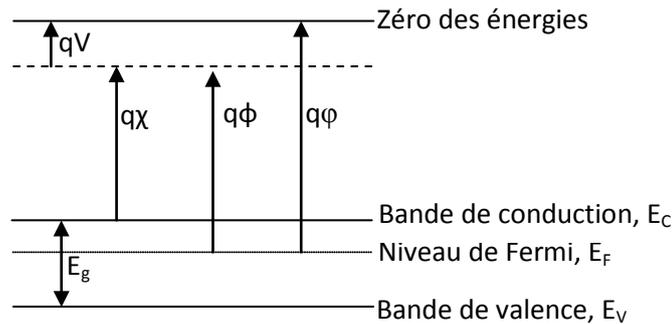


Figure I-14 : Diagramme des énergies pour un matériau. q est la charge élémentaire, V le potentiel électrostatique pouvant régner dans le matériau, χ l'affinité électronique, ϕ le travail de sortie, et φ le potentiel d'ionisation.

Le bas de la bande de conduction varie spatialement avec le potentiel électrostatique macroscopique, V , régnant à l'intérieur du matériau. L'affinité électronique, χ , peut être définie comme la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse⁽⁶⁷⁾. Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus cette capture est stable. Le travail de sortie, ϕ , correspond au travail à fournir pour extraire une particule du système sans l'emmener à l'infini, mais en la laissant à proximité immédiate du système où elle reste soumise au même potentiel électrostatique, V . Enfin, le potentiel d'ionisation, φ , est l'énergie nécessaire pour extraire une particule du système et la mettre à l'infini.

Le niveau de Fermi, E_f , correspond au plus haut niveau énergétique occupé par un électron à 0 K. La probabilité d'occupation d'un niveau énergétique E par un électron obéit à la statique de Fermi-Dirac, défini par l'Eq. 12. La probabilité d'occupation de l'énergie E par un trou est $1-f(E)$.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec E_f le niveau de Fermi [eV]
 k la constante de Boltzmann [$8,617 \times 10^{-5}$ eV.K⁻¹]
 T la température [K]

Il est également possible de représenter le diagramme de bande d'un semiconducteur dans l'espace réciproque qui est l'espace des vecteurs d'onde, k , comme le montre la Figure I-15.

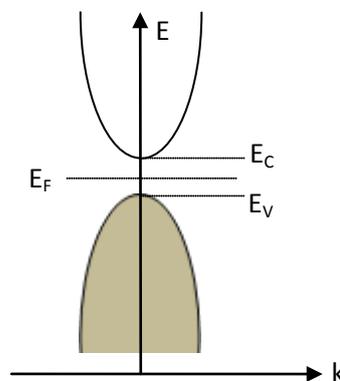


Figure I-15 : Schéma du diagramme de bande dans l'espace réciproque à 0 K. La bande de valence est remplie par les électrons et aucun électron ne se trouve dans la bande de conduction.

Les bandes de valence et de conduction sont composées de niveaux énergétiques continus, on parle aussi d'états. Le nombre de ces niveaux n'est cependant pas constant à cause des différents niveaux électroniques des atomes. On parle alors de densité d'état. Ces dernières dépendent des caractéristiques du matériau et de la température. Pour le GaN, la densité d'état aux bords des bandes de conduction et de valence, N_c et N_v respectivement, est donnée par :

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \approx 4,82 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{m_e}{m_0} \right)^{3/2} \cdot T^{3/2} \approx 4,3 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2} \quad \text{Eq. 13}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \approx 8,9 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \quad \text{Eq. 14}$$

La densité d'état des bandes de conduction et de valence pour l'InN est décrite par :

$$N_c \approx 4,82 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{m_e}{m_0} \right)^{3/2} \cdot T^{3/2} \approx 1,76 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2} \quad \text{Eq. 15}$$

$$N_v = 10^{16} \cdot T^{3/2} \quad \text{Eq. 16}$$

Avec m_e la masse effective des électrons dans la bande de conduction ($m_e=0,2m_0$ pour le GaN et $0,11m_0$ pour l'InN) [MeV.c⁻²]
 m_h la masse effective des trous dans la bande de valence ($m_h=0,8m_0$ pour le GaN et $0,65m_0$ pour l'InN) [MeV.c⁻²]
 m_0 la masse d'un électron [$9,109 \times 10^{-31}$ kg ou $0,5101$ MeV/c²]
 h la constante de Planck [$4,136 \times 10^{-15}$ eV.s]

1. Gap d'énergie interdite dans les nitrures

La caractéristique principale pour laquelle les nitrures sont tant étudiés est leur gap d'énergie interdite direct, y compris à travers leurs alliages⁽⁸⁾. Ceci permet d'avoir de meilleurs rendements de conversion ou d'émission de lumière, pour le photovoltaïque ou pour les LEDs, par exemple. De plus, leurs alliages permettent de couvrir quasiment tout le spectre solaire, de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV).

Le gap d'énergie interdite est de 3,39 eV (366 nm) pour le GaN et de 0,7 eV (1771 nm) pour l'InN à température ambiante (300 K)⁽¹³⁾. Le diagramme de bande du GaN est montré dans la Figure I-16 et la Figure I-17.

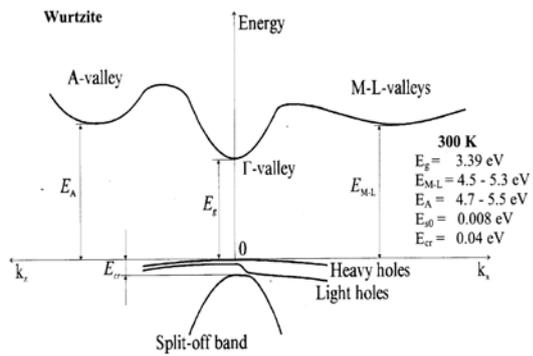


Figure I-16: Diagramme de bande du GaN simplifié autour du point Γ ⁽⁶⁸⁾.

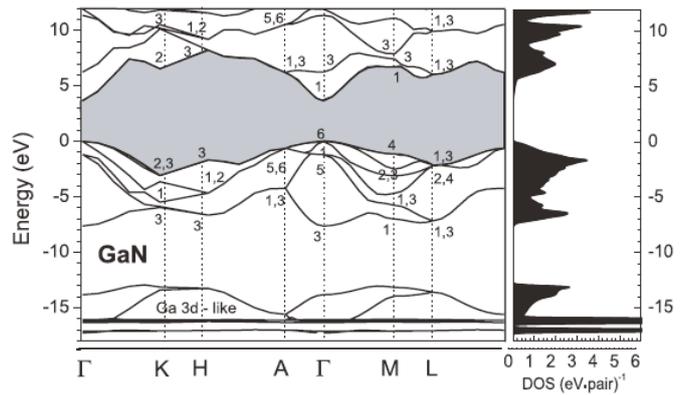


Figure I-17 : Diagramme de bande du GaN calculé *ab initio* à partir de la théorie de structure électronique des quasi-particules. La partie droite représente la densité d'états du GaN, sans l'interaction spin-orbite. Les nombres indiquent les représentations irréductibles à leur point de haute symétrie en utilisant la notation de Rashba ⁽⁶⁹⁾. Le maximum de la bande de valence est pris comme le 0 des énergies. Le gap d'énergie interdite correspond à la partie grisée ⁽⁷¹⁾.

Le GaN est un matériau à gap direct, le minimum de sa bande de conduction est donc aligné au maximum de sa bande de valence dans l'espace des vecteurs d'onde. On remarque dans la Figure I-16 que la bande de valence du GaN est divisée en trois branches. Cette division résulte des interactions spin-orbitales, E_{so} , et de la symétrie du cristal, E_{cr} . Suzuki *et al.* rapportent $E_{so}=0,008$ eV et $E_{cr}=0,04$ eV ⁽⁶⁸⁾. Vurgaftman and Meyer recommandent plutôt $E_{so}=0,017$ eV et $E_{cr}=0,010$ eV pour GaN ^{(37) (70)}. La Figure I-17 résulte d'un calcul *ab initio* où seule la symétrie du cristal est prise en compte ⁽⁷¹⁾. Cela donne lieu seulement à deux branches au point Γ ($\Gamma_1 + \Gamma_6$).

La Figure I-18 présente le diagramme de bande de l'InN calculé avec la méthode empirique de pseudopotentiels. Comme pour le GaN, la bande de valence de l'InN est divisée en trois branches à cause des interactions spin-orbitales et de la symétrie du cristal. Fritsch *et al.* obtinrent un gap d'énergie de 0,79 eV ⁽⁷²⁾, ce qui est très proche de la valeur du gap d'énergie à 0 K recommandé par Vurgaftman and Meyer de 0,78 eV ⁽³⁷⁾. Ils recommandent également de prendre $E_{so}=0,040$ eV et $E_{cr}=0,005$ eV pour l'InN ^{(37) (70)}.

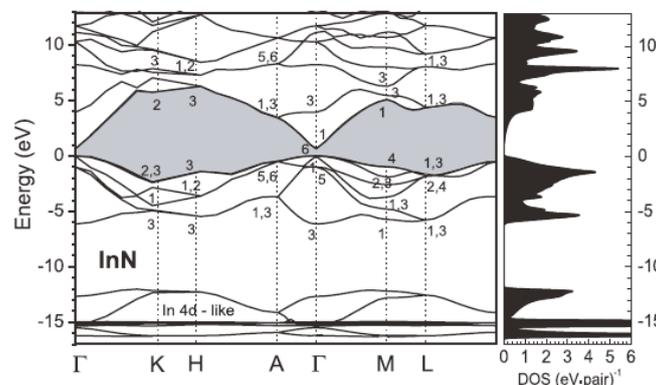


Figure I-18 : Diagramme de bande de l'InN calculé *ab initio* avec la théorie de la structure électronique des quasi-particules. La partie droite représente la densité d'états sans l'interaction spin-orbite. Les nombres indiquent les représentations irréductibles à leur point de haute symétrie en utilisant la notation de Rashba ⁽⁶⁹⁾. Le maximum de la bande de valence est pris comme le zéro des énergies. Le gap d'énergie interdite correspond à la partie grisée ⁽⁷¹⁾.

a) Evolution du gap d'énergie dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

A partir des gaps d'énergie interdite des composés binaires GaN et InN, il est possible de déterminer le gap d'énergie de l'InGaN en utilisant la loi de Vegard avec un paramètre de courbure, comme le montre la Figure I-19. La loi de Vegard est une loi empirique indiquant que les valeurs des propriétés d'un alliage (gap d'énergie, paramètre de maille, constantes élastiques, etc.) peuvent être déterminées par une interpolation linéaire des valeurs des propriétés de ses composants ^{(73) (74)}. Cependant, les valeurs mesurées peuvent dévier de l'interpolation linéaire à cause de la taille relative des constituants, du volume relatif par électron de valence, les effets de la zone de Brillouin, et des différences électrochimiques entre les éléments ^{(46) (75)}. On doit alors introduire un paramètre de courbure dans l'expression afin de suivre les données expérimentales. La loi de Vegard avec paramètre de courbure est définie par :

$$E_g^{\text{InGaN}} = (1 - x)E_g^{\text{GaN}} + xE_g^{\text{InN}} - bx(1 - x) \quad \text{Eq. 17}$$

Avec	x	la concentration d'indium dans $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [s.d.]
	b	le paramètre la courbure [eV]
	E_g^{InGaN}	le gap d'énergie de l'InGaN [eV]
	E_g^{GaN}	le gap d'énergie du GaN [eV]
	E_g^{InN}	le gap d'énergie de l'InN [eV]

La courbe en trait plein de la Figure I-19 correspond à l'ajustement des points expérimentaux en utilisant l'expression Eq. 17 avec $E_g^{\text{GaN}}=3,42$ eV, $E_g^{\text{InN}}=0,77$ eV, et comme paramètre de courbure $b=1,43$ ⁽¹²⁾. La courbe en pointillés représente l'ajustement des points du côté riche en Ga en utilisant l'ancien gap de l'InN, soit 1,9 eV. On voit alors la grande déviation de cette courbe avec les mesures expérimentales à partir d'environ 30 % d'indium. Cette valeur de 1,43 eV pour le paramètre de courbure a également été rapportée par Wu *et al.* ^{(8) (76)} et est en accord avec la plupart des prédictions théoriques ⁽⁸⁾. Cependant, des effets extérieurs tels que la déformation, le dopage, ou la fluctuation de la composition peuvent faire varier ce paramètre.

On peut noter que, comme le gap d'énergie de l'InN, le paramètre de courbure de l'InGaN est controversé. Par exemple, il a été souvent rapporté un paramètre de courbure $b=2,5$ eV ⁽⁷⁷⁾.

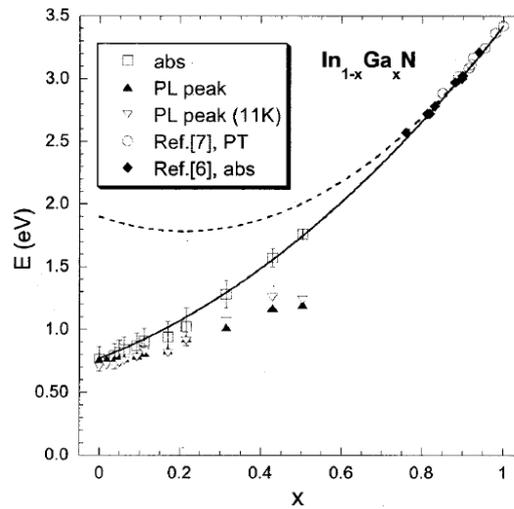


Figure I-19 : Evolution du gap d'énergie interdite de l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en fonction de la concentration de Ga à partir de mesures d'absorption et de photoluminescence⁽¹²⁾. Pour le côté riche en Ga, les données de Pereira *et al.*⁽⁹⁾ et Shan *et al.*⁽⁷⁸⁾ ont été insérées. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement des points en utilisant un paramètre de courbure de $b=1,43$. La courbe en pointillés est l'ajustement des points du côté riche en Ga en prenant en compte 1,9 eV pour le gap de l'InN.

b) Evolution du gap d'énergie interdite en fonction de la température

L'évolution du gap d'énergie interdite en fonction de la température peut généralement être décrite par l'expression de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{Eq. 18}$$

Avec $E_g(0)$ le gap d'énergie du matériau à 0 K [eV]
 α une constante empirique [$\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$]
 β une constante associée à la température de Debye [K]

Ces paramètres pour le GaN et l'InN sont rassemblés dans le Tableau I-7. L'évolution des gaps d'énergie de GaN et de l'InN en fonction de la température est représentée dans la Figure I-20 et la Figure I-21, respectivement.

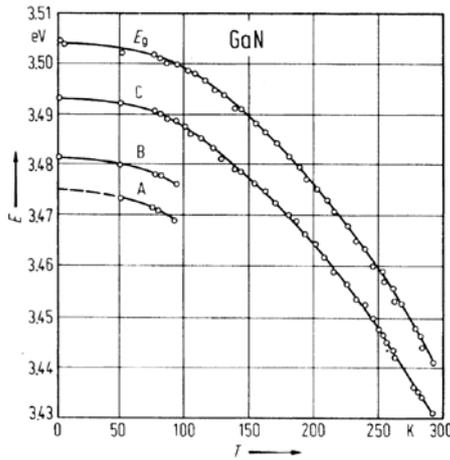


Figure I-20 : Evolution du gap d'énergie de GaN en fonction de la température. Les courbes A, B et C font référence aux excitons du même nom ⁽⁷⁹⁾.

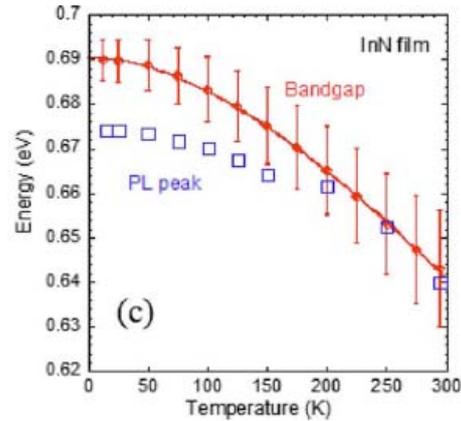


Figure I-21 : Evolution du gap d'énergie pour InN en fonction de la température. Les données expérimentales de photoluminescence sont également montrées ⁽²⁶⁾.

Tableau I-7 : Paramètres de Varshni et gap d'énergie à 0 et 300 K du GaN et de l'InN.

	GaN			InN	
	Monemar ⁽⁷⁹⁾	Bougrov et al. ⁽⁸⁰⁾	Vurgaftman et Meyer ⁽³⁷⁾	Wu et al. ⁽²⁶⁾	Vurgaftman et Meyer ⁽³⁷⁾
α [meV.K ⁻¹]	0,508	0,77	0,909	0,41	0,245
β [K]	996	600	830	454	624
$E_g(0K)$ [eV]	3,50	3,47	3,510	0,69	0,78
$E_g(300K)$ [eV]	3,44	3,39	3,44	0,64	0,75

c) Evolution du gap d'énergie interdite en fonction de la pression

Nous avons vu précédemment que les couches de nitrures-III étaient généralement épitaxiées sur des substrats composés avec un autre matériau ayant donc des paramètres différents et notamment un coefficient d'expansion thermique différent. Ceci va entraîner la création de contraintes lors du refroidissement du composant à température ambiante après la croissance. Ces contraintes peuvent changer la structure de bande de la couche épitaxiée. La dépendance du gap d'énergie, E_g , en fonction de la pression peut s'exprimer sous la forme ⁽²⁸⁾ :

$$E_g(P) = E_g(0)gP + dP^2 \quad \text{Eq. 19}$$

Avec $E_g(0)$ le gap d'énergie du matériau sans contrainte, $P=0$ [eV]
 g et d des coefficients de pression [eV/kbar]
 P la pression [kbar]

Les paramètres g et d du GaN et de l'InN sont rassemblés dans le Tableau I-8. Les mesures de gap d'énergie en fonction de la pression appliquée, ainsi que l'ajustement de ces points avec l'expression Eq. 19 sont présentées dans la Figure I-22. On observe une augmentation du gap d'énergie avec l'augmentation de la pression. Ceci s'explique par le fait que la pression rapproche physiquement les atomes, constituants du matériau, augmentant ainsi l'énergie de la liaison et donc, l'énergie du gap.

Tableau I-8 : Paramètres g et d du GaN et de l'InN en meV/kbar.

	GaN		InN	
	Morkoç ⁽²⁸⁾	Wei et Zunger ⁽⁸¹⁾	Wei et Zunger ⁽⁸¹⁾	Christenden et Gorczyca ⁽⁸²⁾
g	4,2	3,3	2,1	3,3
d	$-1,8 \times 10^{-2}$		0	

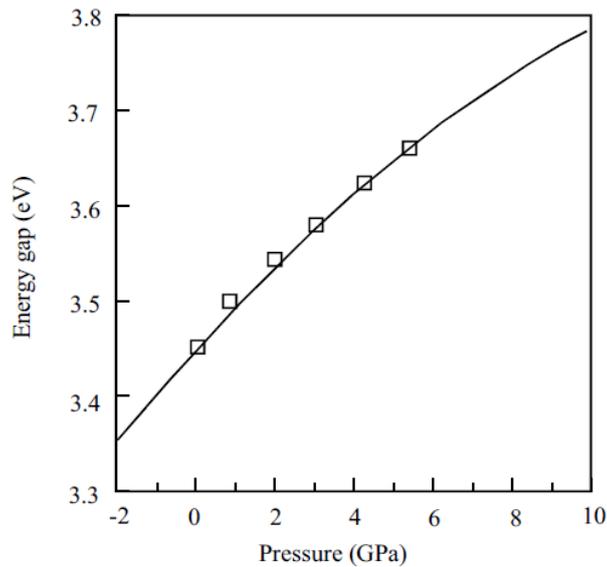


Figure I-22 : Evolution du gap d'énergie interdite du GaN en fonction de la pression. Les points représentent les mesures expérimentales et la ligne, la simulation selon Eq. 19⁽²⁸⁾.

Les coefficients de pression des nitrures du groupe des nitrures-III sont beaucoup plus petits que ceux des autres matériaux III-V. Par exemple, la constante de pression, dE_g/dP , égale à 11 meV/kbar pour le GaAs⁽⁸³⁾, est presque trois fois plus grande que celle du GaN. Cette tendance est attribuée à une plus grande ionicité des nitrures-III à cause de la plus grande électronégativité de l'azote. Dans le groupe des semiconducteurs III-V, une plus grande ionicité conduit typiquement à des coefficients de pression plus petits⁽⁸⁴⁾. La tendance s'applique également dans le groupe des nitrures-III, parmi lesquels de plus larges cations donnent une plus grande ionicité (AlN $fi=0.449$, GaN $fi=0.500$, and InN $fi=0.578$ ⁽⁸⁵⁾) et donc un plus petit coefficient de pression.

La Figure I-23 présente le coefficient de pression pour l'InGaN et l'InAlN en fonction de la concentration de Ga ou d'Al. On observe que ce coefficient de pression ne varie pas de manière linéaire avec le pourcentage de Ga ou d'Al⁽⁸⁶⁾.

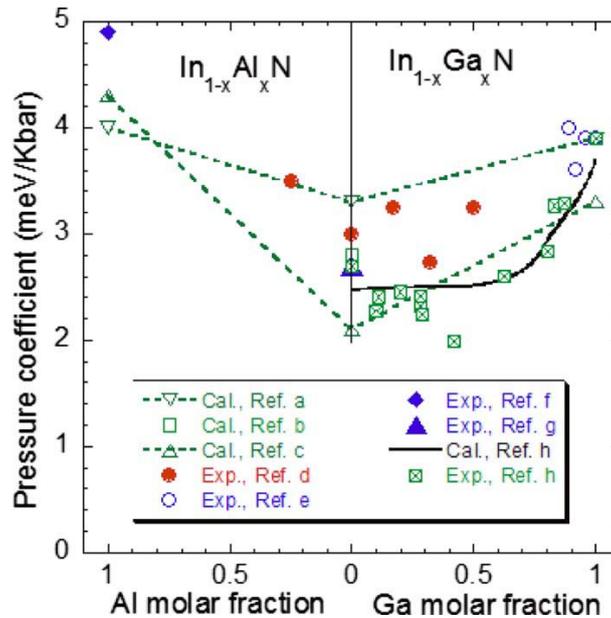


Figure I-23 : Coefficient de pression hydrostatique du gap d'énergie interdite de l'InN, du GaN, de l'AlN et de leurs alliages. Références: a) Christensen et Gorczyca⁽⁸²⁾, b) Bellaïche *et al.*⁽⁸⁷⁾, c) Wei et Zunger⁽⁸¹⁾, d) Li *et al.*⁽⁸⁸⁾, e) Shan *et al.*⁽⁷⁸⁾, f) Akamaru *et al.*⁽⁸⁹⁾, g) Kaminska *et al.*⁽⁹⁰⁾, h) Franssen *et al.*⁽⁸⁶⁾.

2. Caractère intrinsèque de type N dans les nitrures

a) *Energie de stabilisation du niveau de Fermi*

Il a été proposé d'expliquer les propriétés électriques des matériaux par l'existence d'une énergie de stabilisation du niveau de Fermi, E_{FS} ⁽⁹¹⁾. Ce dernier est défini comme étant le niveau d'énergie auquel se stabilise le niveau de Fermi dans un matériau possédant une grande densité de défauts, c'est-à-dire quand les propriétés du matériau sont complètement contrôlées par ces défauts natifs. Le matériau n'est alors plus sensible à des défauts supplémentaires. La position de l'énergie de stabilisation du niveau de Fermi ne dépend pas du type ou du niveau de dopage du matériau à l'origine et est donc considéré comme une propriété intrinsèque d'un matériau donné⁽⁹²⁾. Walukiewicz⁽⁹³⁾ calcula que l'énergie de stabilisation du niveau de Fermi se situe approximativement à une énergie constante, environ 4,9 eV sous le niveau du vide.

Le mécanisme expliquant la stabilisation du niveau de Fermi est basé sur le concept des défauts natifs amphotères. Pour un niveau de Fermi $E_F > E_{FS}$, des défauts accepteurs sont formés de manière prédominante résultant en un abaissement du niveau de Fermi vers E_{FS} . Inversement, pour $E_F < E_{FS}$, des défauts donneurs seront principalement créés dans le matériau remontant le niveau de Fermi vers E_{FS} . Ainsi, la condition $E_F = E_{FS}$ est définie comme la situation où les défauts donneurs et accepteurs sont incorporés à un taux tel qu'ils se compensent parfaitement les uns les autres, laissant le niveau de Fermi inchangé⁽⁹²⁾. Des calculs théoriques récents ont montré que le comportement amphotère des défauts natifs est un fait commun à de nombreux semiconducteurs, incluant les semiconducteurs II-VI et III-V et le groupe des nitrures-III⁽⁹⁴⁾. La Figure I-24 représente les positions relatives des bandes des nitrures-III ainsi que l'énergie de stabilisation du niveau de Fermi. D'après cette figure, on voit qu' E_{FS} est positionné dans la partie haute du gap d'énergie du GaN et dans la bande de conduction de l'InN. C'est pourquoi, on prévoit que ces matériaux soient

relativement faciles à doper avec des donneurs et beaucoup plus difficile à doper avec des accepteurs.

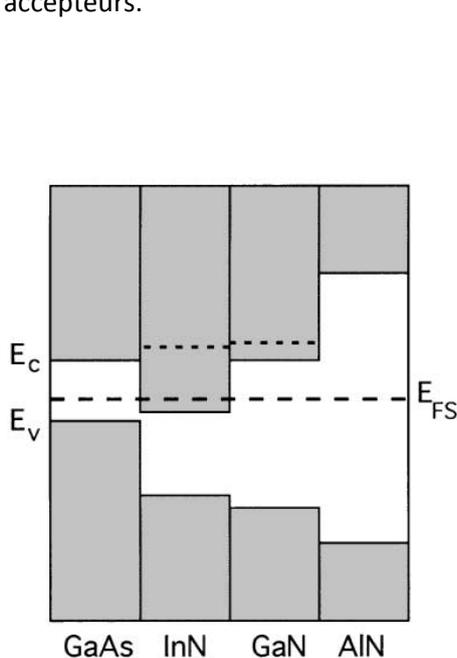


Figure I-24 : Position relative des bandes pour le groupe des nitrures-III. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi pour la concentration d'électrons libres maximale atteignable dans GaN et InN⁽⁹²⁾.

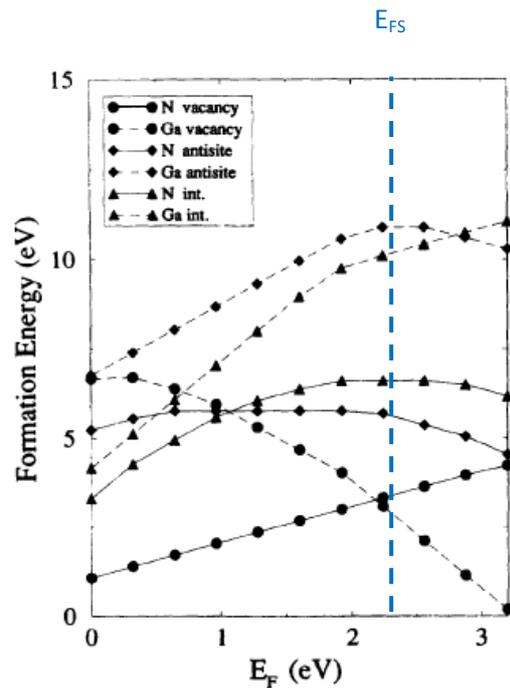


Figure I-10 : Energie de formation des défauts natifs dans GaN sous conditions riches en azote ($\mu N = \mu N_2$) en fonction du niveau de Fermi. $E_F = 0$ correspond au haut de la bande de valence⁽⁵⁸⁾.

On rappelle ici la Figure I-10, présentée précédemment, montrant les énergies de formation des défauts structuraux dans GaN en fonction de la position du niveau de Fermi. En rapprochant ces deux figures, on observe que lorsque le niveau de Fermi se situe sous E_{FS} , les lacunes d'azote ont l'énergie de formation la plus faible et sont donc en grande quantité dans le matériau. Sachant que les lacunes d'azote ont une nature de donneur (cf. I.4. Défauts structuraux), elles peuvent alors compenser un dopage P. A l'inverse, lorsque le niveau de Fermi se situe au dessus de E_{FS} , ce sont les lacunes de Ga qui ont la plus faible énergie de formation. Ces lacunes de Ga peuvent être des triples accepteurs compensant un dopage N.

b) Concentration d'électrons dans les nitrures

Les mesures électriques sur les nitrures (GaN, InN et InGaN) montrent une forte concentration d'électrons, généralement de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , leur donnant un caractère intrinsèquement de type N^{(8) (77) (95)}. Il semble que cette forte densité d'électrons puisse avoir plusieurs origines. Dans un premier temps, les défauts structuraux ont été proposés comme étant à l'origine de la forte concentration d'électrons, avec au premier rang les lacunes d'azote^{(8) (96) (97)}. En effet, d'après les calculs, ces dernières ont la plus faible énergie de formation dans GaN et InN⁽⁵⁸⁾.

Il a été également supposé que des impuretés comme l'oxygène, le carbone, etc. provenant des procédés de croissance participent au caractère de type N^{(8) (58) (15) (66)}.

Schaff *et al.*⁽⁹⁵⁾ ont montré que la concentration d'électrons dans InN est dépendante de l'épaisseur de la couche. En effet, la concentration des électrons suit la densité de défauts dus au

désaccord de maille, qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches, voir Figure I-25. C'est pourquoi les défauts, et pas les contaminants, sont la principale source d'électrons dans InN⁽⁸⁾.

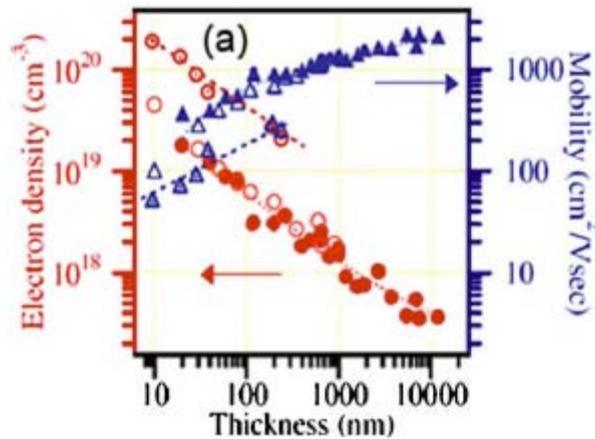


Figure I-25 : Densité d'électrons et mobilité dans InN en fonction de l'épaisseur de la couche. Les symboles pleins correspondent à des couches d'InN déposées sur une couche de GaN tampon. Les symboles vides identifient les couches déposées sur une couche tampon d'AlN. Les symboles avec un point représentent les couches déposées directement sur le saphir⁽⁹⁵⁾.

La Figure I-26 montre l'évolution de la concentration d'électrons en fonction de la température dans différents alliages d'In_{1-x}Ga_xN, x étant la concentration de Ga. On observe que la concentration d'électrons augmente avec la fraction de Ga dans l'In_{1-x}Ga_xN ce qui confirme l'hypothèse de l'augmentation de la densité de charges libres avec l'augmentation de défauts structuraux. Cependant, cette concentration est très peu dépendante de la température entre 77 et 300 K. A noter que la densité d'électrons est maximale pour 50 % de Ga ou d'indium. Si on continue à augmenter la concentration de Ga dans In_{1-x}Ga_xN, la densité d'électrons diminue.

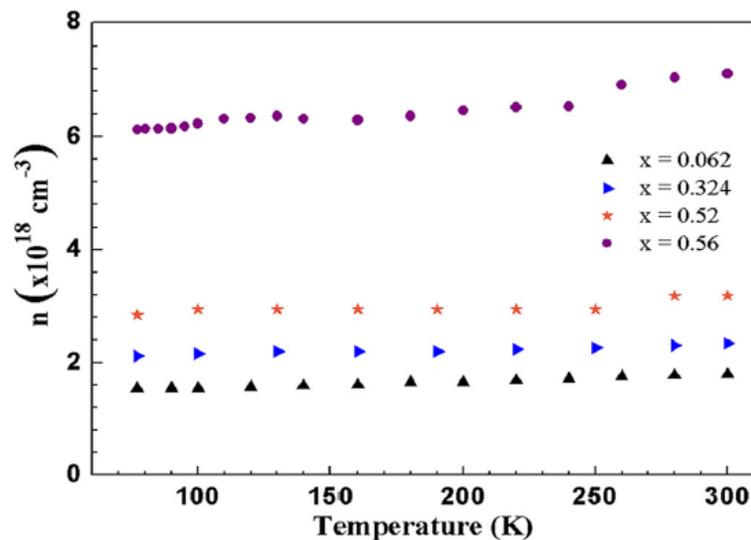


Figure I-26 : Concentration d'électrons en fonction de la température dans In_{1-x}Ga_xN avec différentes concentrations d'indium⁽⁷⁷⁾.

Cette forte concentration de porteurs libres dans le matériau peut interférer dans la détermination du gap d'énergie. Donmez *et al.*⁽⁷⁷⁾ ont montré que des densités d'électrons libres au dessus de 10¹⁸ cm⁻³ provoquent une sous-estimation de la dépendance du gap d'énergie avec d'une

part, la température et d'autre part, la composition, à partir de données de photoluminescence. Ce phénomène peut être à l'origine de la variation des données publiées dans la littérature.

3. Mobilité des porteurs dans les nitrures

Comme le montre la Figure I-25, la mobilité des porteurs dans InN est inversement proportionnelle à la densité d'électrons libres présents dans le matériau. Ce phénomène est également présent dans les autres nitrures (GaN, InGaN).

La mobilité des porteurs libres dans l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ est présentée dans la Figure I-27 avec x la concentration de Ga⁽⁷⁷⁾. On observe que la mobilité diminue avec la concentration de Ga. Ceci est dû à la fois à l'augmentation de la masse effective des électrons avec l'augmentation de la concentration de Ga dans l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ($m_e^{\text{GaN}} = 0,2 m_0$ et $m_e^{\text{InN}} = 0,11 m_0$), mais aussi à l'augmentation du phénomène de diffusion des porteurs à cause de l'alliage et des défauts qui augmentent avec la concentration de Ga dans l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. On observe également que la mobilité est quasiment indépendante de la température.

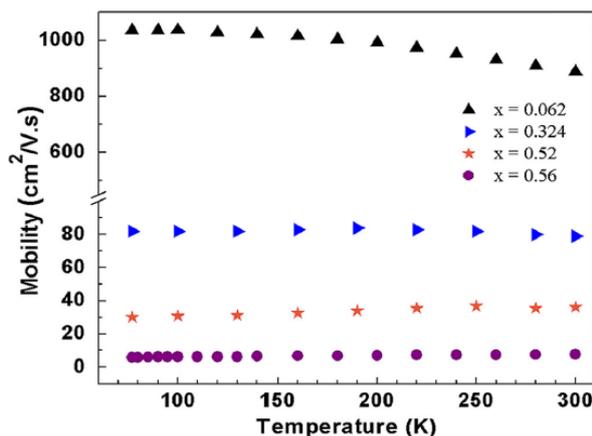


Figure I-27 : Mobilité des porteurs libres dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en fonction de la température⁽⁷⁷⁾.

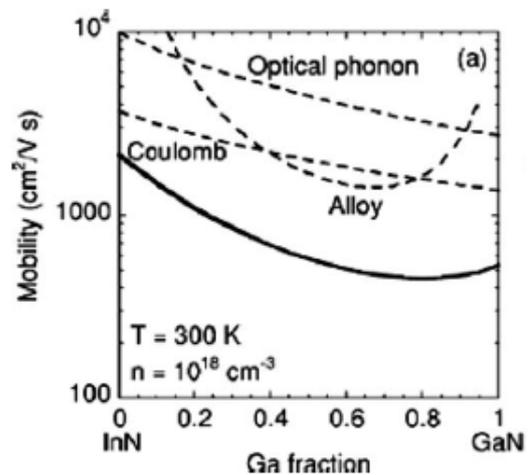


Figure I-28 : Calcul de la mobilité des électrons dans InGaN en fonction de la fraction de Ga. Les principaux mécanismes de diffusion limitant la mobilité sont montrés⁽⁹⁸⁾.

Hsu et al.⁽⁹⁸⁾ calculèrent la mobilité dans l'InGaN en fonction de la fraction de Ga dans l'alliage à 300 K, en utilisant une procédure vibrationnelle, voir Figure I-28. Ils prirent en compte trois mécanismes de diffusion : les interactions de Coulomb, les phonons optiques et le désordre introduit par l'alliage. En rapprochant leurs calculs de mesures expérimentales, ils trouvèrent que les interactions de Coulomb et le désordre dans l'alliage sont les principaux mécanismes limitant la mobilité des porteurs. Ces calculs sont donc en accord avec les conclusions de Domnez *et al.*⁽⁷⁷⁾

4. Longueur de diffusion

La longueur de diffusion, L , est la distance moyenne sur laquelle les porteurs peuvent se déplacer par diffusion. Elle est définie par :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad \text{Eq. 20}$$

Avec τ le temps de vie des porteurs [s]
 D le coefficient de diffusion des porteurs [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], défini par :

$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad \text{Eq. 21}$$

Avec μ la mobilité des porteurs [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

La longueur de diffusion est un paramètre à connaître lors de la conception d'un composant électronique, comme une cellule solaire. En effet, si les électrodes collectant le courant produit par la cellule sont éloignées d'une distance supérieure à la longueur de diffusion, alors les charges se recombineront avant d'être collectées. La Figure I-29 présente l'évolution de la longueur de diffusion des trous dans le GaN en fonction de la concentration d'électrons. On observe que la longueur de diffusion des trous chute de manière quasiment exponentielle avec l'augmentation de la concentration des électrons à cause de l'augmentation de la probabilité de recombinaison.

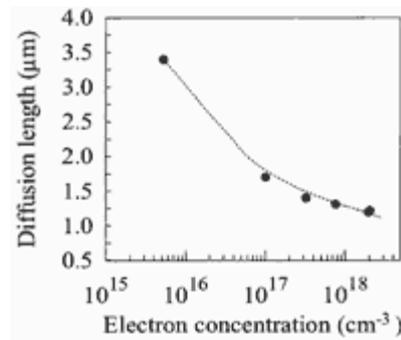


Figure I-29 : Longueur de diffusion des trous dans GaN en fonction de la concentration d'électrons ⁽⁹⁹⁾.

5. Mécanismes de recombinaison

Dans l'InN, les électrons et les trous photogénérés se recombinent principalement de trois manières : par l'intermédiaire de défauts de manière non-radiative, de manière radiative par des transitions interbandes, et par le phénomène de recombinaison Auger de manière non-radiative. Le taux de recombinaison total peut alors s'écrire

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{défaut}}} + \frac{1}{\tau_{\text{radiatif}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} = \sigma \bar{v} N_{\text{défaut}} + B_{\text{radiatif}} n + B_{\text{Auger}} n^2 \quad \text{Eq. 22}$$

Avec σ la section efficace de capture [cm^2]
 \bar{v} la vitesse moyenne des porteurs libres [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
 $N_{\text{défaut}}$ la densité de défauts [cm^{-3}]
 n la densité d'électrons libres [cm^{-3}]
 B_{radiatif} et B_{Auger} des constantes qui dépendent du matériau [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement]

a) Recombinaisons Shockley-Read-Hall

Le mécanisme de recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) se fait par l'intermédiaire d'un défaut dans le gap (défauts structuraux, impuretés, etc.) qui peut être un centre recombinant pour les porteurs libres. Selon le niveau énergétique introduit par le défaut dans le gap et la section

efficace de capture de ce défaut, un type de porteur peut être plus facilement capturé qu'un autre. A noter que le phénomène inverse existe également où un trou ou un électron peuvent être émis. La Figure I-30 présente ces phénomènes de recombinaison avec les coefficients d'émission et de capture des électrons et des trous. La probabilité d'occupation du défaut dépend du niveau de Fermi, E_F .

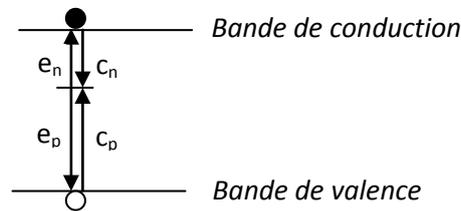


Figure I-30 : Schéma de la recombinaison Shockley-Read-Hall avec les coefficients d'émission et de capture des électrons et des trous.

Ce type de recombinaison est très probable dans les matériaux possédant une forte densité de défauts, ce qui est le cas des nitrures.

b) Recombinaisons radiatives

La recombinaison radiative par transitions interbandes, ou bande-à-bande, correspond à la transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence avec émission d'un photon, voir Figure I-31. L'énergie du photon émis correspondra à l'énergie du gap d'énergie interdite du matériau.

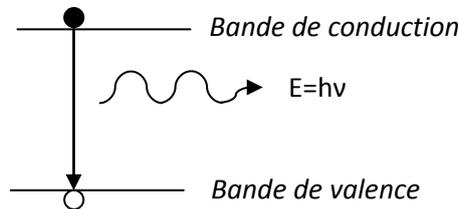


Figure I-31 : Schéma de la recombinaison radiative.

Ce type de recombinaison est fréquent dans les matériaux à gap direct. A noter qu'il est à la base de la photoluminescence et des LEDs.

c) Recombinaisons Auger

Lors d'une recombinaison Auger, un électron et un trou se recombinent en transférant leur énergie cinétique à une autre charge libre (électron ou trou). La Figure I-32 explique ce mécanisme de recombinaison dans le cas d'un transfert à un électron.

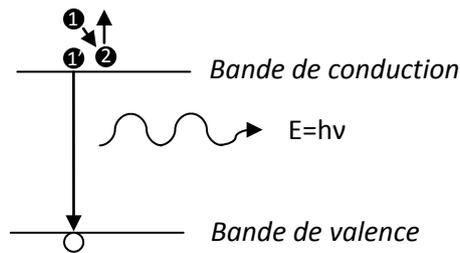


Figure I-32 : Schéma de la recombinaison Auger. L'électron 1 transfère son énergie cinétique à l'électron 2. Ce dernier a donc une énergie plus grande. L'électron 1 se trouve alors en position 1' où il va se recombinaison avec un trou en émettant un phonon d'énergie $h\nu$.

Ce type de recombinaison est peu probable dans les matériaux à grand gap tels que le GaN ou l'InGaN riche en gallium.

6. Le décalage Burstein-Moss

Le décalage Burstein-Moss explique la différence entre les premières valeurs du gap d'énergie interdite de l'InN (1,9 eV) et ses nouvelles (0,64 eV). Il est connu que les semiconducteurs possédant un gap d'énergie étroit, tels que l'InSb et l'InAs⁽¹⁰⁰⁾, ont une dispersion non-parabolique au bas de leur bande de conduction du fait de la répulsion \mathbf{k}, \mathbf{p} à travers l'étroit gap d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. La dispersion de la bande de conduction en fonction du vecteur d'onde peut alors s'exprimer :

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{E_g^2 + 4E_p \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}} - E_g \right) \quad \text{Eq. 23}$$

Avec \hbar la constante de Planck divisée par 2π [$6,582 \times 10^{-16}$ eV.s]
 k le vecteur d'onde [cm^{-1}]
 E_p énergie d'interaction \mathbf{k}, \mathbf{p} , égale à $(2m_0/\hbar^2) \cdot |P_z|^2$, P_z étant les éléments de la matrice du moment selon l'axe z de l'énergie d'interaction \mathbf{k}, \mathbf{p}

D'après l'Eq. 23, une grande énergie d'interaction \mathbf{k}, \mathbf{p} , E_p , augmente également le caractère non-parabolique de la bande de conduction. La Figure I-33 représente la dispersion de la bande de valence et de la bande de conduction de l'InN, calculée à partir de l'équation Eq. 23. Le niveau de Fermi représenté équivaut à une concentration d'électrons libres de 10^{20} cm^{-3} . Pour des faibles valeurs de k , il est possible d'approximer la dispersion de la bande de conduction par une parabole :

$$E_c(k) \approx E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*(0)} \quad \text{Eq. 24}$$

Avec $m_e^*(0)$ la masse effective d'un électron au minimum de la bande de conduction au point Γ [$\text{MeV} \cdot \text{c}^{-2}$]

La forme parabolique de la bande de conduction est également représentée dans la Figure I-33. D'après cette figure, on remarque que pour des vecteurs d'onde $k > 0,05 \text{ \AA}^{-1}$, les dispersions parabolique et non-parabolique divergent fortement.

La Figure I-34 représente le seuil d'absorption de l'InN en fonction de la concentration d'électrons libres, ainsi que le calcul de son gap d'énergie avec les hypothèses parabolique et non-

parabolique. On observe que pour des concentrations supérieures à 10^{19} cm^{-3} , le gap suit une trajectoire non-parabolique. Cela signifie qu'à partir de 10^{19} cm^{-3} électrons libres dans l'InN, son niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction. L'absorption optique est alors interdite pour des transitions sous le niveau de Fermi. Elle commence à partir d'énergies plus élevées surestimant ainsi le gap intrinsèque du matériau et conduisant à l'effet Burstein-Moss, voir Figure I-33⁽¹⁰¹⁾. L'émission optique sous le niveau de Fermi, telle que la photoluminescence, est encore possible mais avec une faible intensité et un élargissement en énergie par rapport à l'émission du bord de bande intrinsèque.

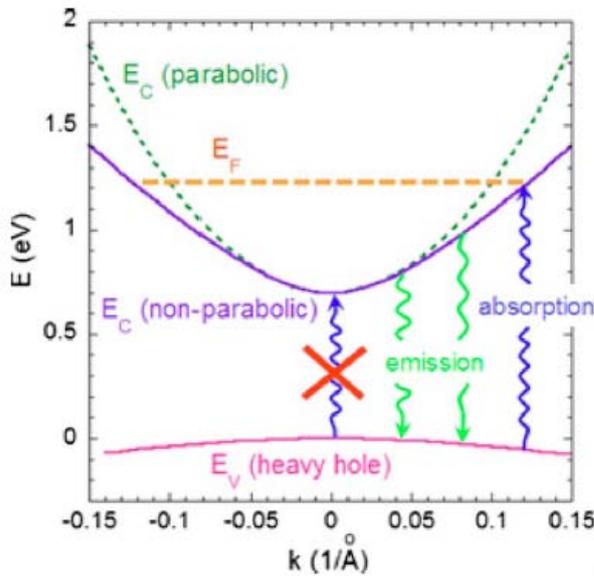


Figure I-33 : Calcul de la courbe de dispersion des bandes de valence et de conduction de l'InN en utilisant le modèle $k.p$. Le niveau de Fermi pour $n=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est représenté en jaune⁽⁸⁾.

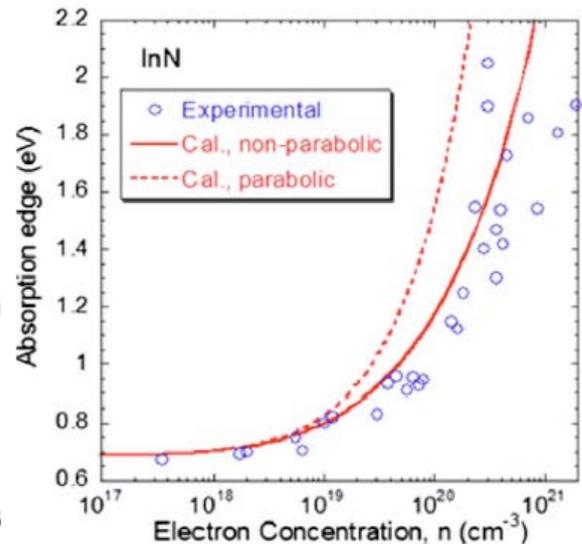


Figure I-34 : Seuil d'absorption (gap optique) en fonction de la concentration d'électrons. Le gap de l'InN calculé avec une courbe de dispersion de la bande de conduction parabolique et non-parabolique est également représenté⁽¹⁰¹⁾.

Les propriétés électriques du GaN et de l'InN sont rassemblées dans le Tableau I-9. Généralement, les paramètres de l'InGaN ne peuvent pas être déduits à partir d'une interpolation linéaire avec les paramètres de GaN et InN.

Tableau I-9 : Résumé des propriétés électriques du GaN et de l'InN à 300 K.

	GaN	InN
Gap d'énergie interdite [eV]	3,39	0,7
Affinité électronique [eV]	4,1	5,8
Energie de division due à la symétrie du cristal, E_{cr} [eV]	0,010	0,005
Energie de division spin-orbite, E_{so} [eV]	0,017	0,040
Masse effective des électrons, m_e	0,20 m_0	0,11 m_0
Masse effective des trous, m_h	0,80 m_0	0,65 m_0 $m_{hh}=1,63m_0$ $m_{hl}=0,27m_0$
Densité d'états effective de la bande de conduction, N_c [cm ⁻³]	2,3×10 ¹⁸ (4,3×10 ¹⁴ .T ^{3/2})	9×10 ¹⁷ (1,76×10 ¹⁴ .T ^{3/2})
Densité d'états effective de la bande de valence, N_v [cm ⁻³]	4,6×10 ¹⁹ (8,9×10 ¹⁵ .T ^{3/2})	5,3×10 ¹⁹ (10 ¹⁶ .T ^{3/2})
Mobilité des électrons [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	1400	3200
Mobilité des trous [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	<20	17-36
Paramètres de Varshi : α [meV/K]	0,909	0,41
B [K]	830	454
Coefficients de pression : g [meV/kbar]	4,2	2,1
d	-1,8×10 ⁻²	0

C. Dopage

Le dopage est une technique qui permet d'augmenter la quantité de trous ou d'électrons d'un matériau en substituant une très faible quantité de ses atomes par des atomes d'une autre nature. Si on ajoute des atomes possédant un ou plusieurs électrons de moins (un ou plusieurs trous de plus), on parle de dopage de type P. Dans ce cas, on favorise la conduction du courant par les trous. Inversement, si on ajoute des atomes ayant un ou plusieurs électrons de plus, on parle de dopage de type N. Dans ce cas, la conduction électrique se fera principalement par les électrons.

La « mise en contact » d'un matériau de type N avec un matériau de type P va provoquer un déplacement de charge afin de retrouver l'équilibre électrique créant ainsi un champ interne. Ce type de dispositif est appelé une jonction PN et est à la base de quasiment tous les composants électroniques (transistors, LEDs, cellule solaire, etc.). Il est donc important d'avoir de bons dopages type N et P afin d'obtenir des composants efficaces. La description physique de la jonction PN est effectuée dans le paragraphe « II.1 La jonction PN ».

Lorsque les nitrures sont fabriqués par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la technique de dopage la plus utilisée est l'introduction de dopant directement dans la chambre de croissance sous forme de gaz.

L'implantation ionique est également une technique de dopage intéressante parce qu'elle permet un contrôle précis du profil de dopage. Cependant, elle doit être suivie d'un recuit nécessaire à l'activation des dopants et à la réduction du désordre induit par l'implantation ⁽⁴⁶⁾.

Nous avons vu précédemment que les nitrures sont intrinsèquement de type N avec l'énergie de stabilisation du niveau de Fermi, E_{FS} , dans la partie haute du gap d'énergie du GaN ou dans la

bande de conduction de l'InN. Ceci conduit à une différence d'efficacité du dopage N, relativement facile à obtenir, et du dopage P, plus compliqué à atteindre. Nous allons commencer par la description du dopage N dans les nitrures, puis nous verrons le dopage P dans la seconde partie.

1. Le dopage de type N

Les nitrures sont intrinsèquement de type N, avec un excès d'électrons. L'augmentation du caractère N des nitrures est donc relativement facile. On utilise le plus couramment le silicium, Si, comme dopant de type N. Le silicium occupe le site d'un cation (Ga ou In) et est un donneur simple. Sa concentration dans les couches de nitrure est typiquement de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , comme le montre la Figure I-35. La résistivité des couches a été mesurée entre $1 \cdot 10^{-2} \Omega$ dans le GaN⁽¹⁰²⁾. La Figure I-36 présente la mobilité des porteurs en fonction de la concentration d'électrons à température ambiante dans le GaN. Cette mobilité diminue avec l'augmentation de la concentration d'électron, et donc du dopage, à cause du phénomène de dispersion des porteurs par les atomes de Si ionisés qui augmente avec la concentration de dopants.

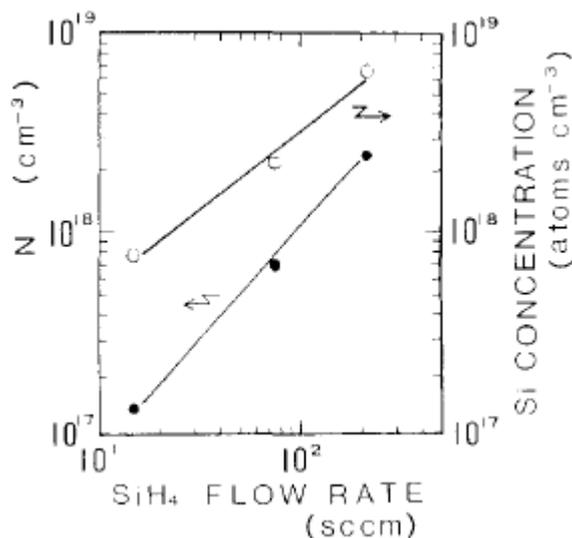


Figure I-35: Concentration d'électrons (noir) et concentration d'atomes de silicium (blanc) en fonction du flux de silane, SiH₄⁽¹⁰²⁾.

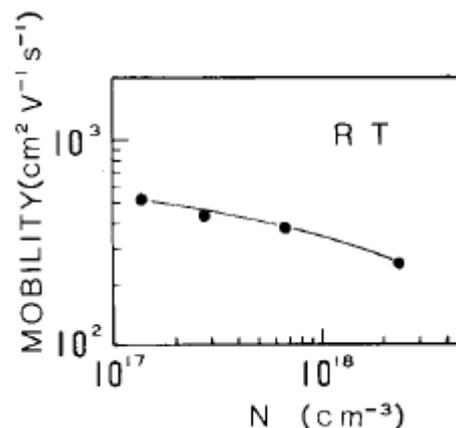


Figure I-36: Mobilité des porteurs de charges à température ambiante en fonction de la concentration d'électrons⁽¹⁰²⁾.

Pour de forts dopages, on observe un effet de saturation de la concentration d'électrons avec l'augmentation de la concentration de dopants. Cet effet s'explique par l'apparition de lacunes de gallium, triplement ionisées, compensant le dopage N⁽⁹²⁾.

D'autres dopants ont également été étudiés comme l'oxygène⁽⁸⁾, l'hydrogène⁽¹⁰³⁾ ou le germanium⁽¹⁰⁴⁾. Cependant, ils restent moins efficaces que le Si parce qu'ils créent une plus grande densité de défauts qui compense d'autant plus le dopage.

2. Le dopage de type P

Puisque les nitrures sont intrinsèquement de type N, il est difficile d'obtenir un dopage P⁽⁹²⁾. En effet, il faut dans un premier temps compenser les électrons en excès présents dans le matériau, avant de créer un excès de trous. Le problème majoritairement rencontré est la création de défauts de compensation lors du dopage, c'est-à-dire que pour un dopant de type P introduit dans le réseau,

un défaut possédant un caractère N se créé à proximité annulant l'effet du premier. Ce phénomène est dû à l'énergie de stabilisation du niveau de Fermi proche de la bande de conduction dans le GaN et à l'intérieur de la bande de conduction dans l'InN (voir I.2.a) *Energie de stabilisation du niveau de Fermi*).

Aujourd'hui, le magnésium, Mg, est le dopant le plus fréquemment utilisé pour les nitrures⁽⁹²⁾. Le dopage de type P a été démontré pour la première fois en 1989 par Amano *et al.*⁽¹⁰⁵⁾, en irradiant du GaN dopé avec du Mg avec un faisceau d'électrons à basse énergie (*LEEBI*) pour activer les dopants de type accepteur. Ensuite, Nakamura *et al.*⁽¹⁰⁶⁾ montrèrent qu'un recuit thermique à 800°C dans une atmosphère sans hydrogène, d'une couche de GaN dopé Mg produit également un dopage de type P. Ces traitements post-croissance sont nécessaires car le GaN dopé Mg fabriqué par déposition chimique en phase vapeur par métal-organiques (*MOCVD*) est semi-isolant. En effet, dans cette méthode de croissance, l'hydrogène se trouve en grande quantité dans la chambre de dépôt comme gaz porteurs ou via la décomposition du précurseur de l'azote, NH₃. Or, l'hydrogène agit comme un défaut amphotère dans le GaN, compensant toujours la conductivité dominante⁽¹⁰³⁾. En revanche, le GaN dopé Mg fabriqué par épitaxie par jet moléculaire (*MBE*), en l'absence d'hydrogène, montre une conductivité de type P sans post-traitement⁽¹⁰⁷⁾. Neugebauer et Van de Walle⁽¹⁰⁸⁾ ont également montré que le magnésium et l'hydrogène peuvent former des complexes stables. Le taux d'activation des accepteurs est en dessous de 25 %⁽⁸⁾. La Figure I-37 montre la mobilité des trous dans une couche de GaN en fonction de la concentration de trous⁽¹⁰⁹⁾. On observe que cette mobilité diminue avec la concentration de trous. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la dispersion des porteurs de charge avec l'augmentation de dopants et de défauts.

En plus des impuretés amphotères qui limitent l'efficacité des dopants introduit dans le matériau, des défauts structuraux se créent compensant également le dopage. Notamment, il a été montré que les lacunes d'azote, V_N, ont un rôle important comme défauts de compensation dans le cadre d'un dopage P⁽¹⁵⁾⁽⁸⁾.

Pour l'InN, le magnésium est également le dopant accepteur le plus étudié. L'InN de type P a été rapporté pour la première fois en 2006 par Jones *et al.*⁽¹¹⁰⁾. Depuis, plusieurs groupes ont confirmé et caractérisé la conduction des trous de l'InN dopé Mg⁽¹¹¹⁾⁽¹¹²⁾⁽¹¹³⁾. Il semble exister une fenêtre de concentration de magnésium, entre $\sim 10^{18}$ et 3×10^{19} cm⁻³, dans laquelle le caractère P est présent dans le matériau. Hors de cette fenêtre, l'incorporation de magnésium ne compense que partiellement les électrons intrinsèques de l'InN. La mobilité des trous a été estimée entre 17 et 36 cm²/V.s⁽¹¹²⁾.

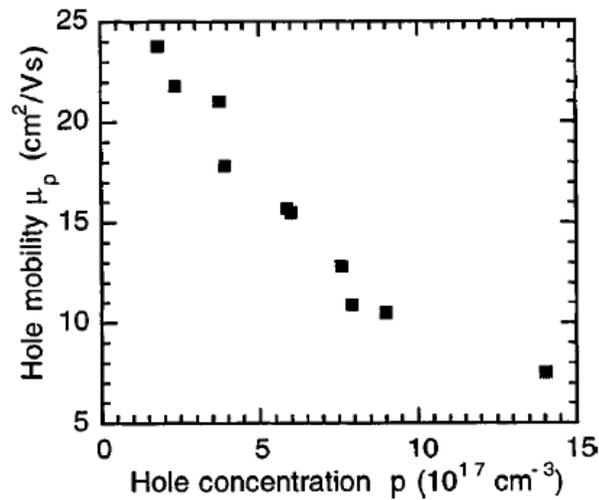


Figure I-37 : Mobilité des trous en fonction de la concentration de trous dans un film de P-GaN fabriqué par épitaxie par jet moléculaire assistée plasma à 650°C⁽¹⁰⁹⁾.

D. Propriétés de surface

La surface d'un matériau n'a pas les mêmes propriétés que celles du matériau massif. En effet, la dernière couche atomique ne peut pas satisfaire toutes ses liaisons atomiques. Ces liaisons non satisfaites sont dites pendantes et sont donc très réactives. La surface cherche à minimiser son énergie en se reconstruisant, c'est-à-dire par la diffusion d'atomes, par des liaisons entre atomes différentes de celles du matériau massif, en adsorbant des atomes de l'atmosphère ou en créant des défauts. Pour les nitrures, les espèces les plus adsorbées sont l'oxygène et le carbone. Il a été montré que la méthode la plus efficace et faisant le moins de dommage au matériau était une gravure chimique au HCl suivi d'un recuit thermique^{(114) (115)}.

A cause de la forte densité de défauts à la surface, le niveau de Fermi tend vers son niveau de stabilisation, E_{FS} (cf. I.2.a) *Energie de stabilisation du niveau de Fermi*). La Figure I-38 représente l'évolution des bandes de valence et de conduction dans InGaN, ainsi que l'énergie de stabilisation du niveau de Fermi, E_{FS} . E_{FS} croise la bande de conduction de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ approximativement à $x \approx 0,4$. C'est pourquoi une accumulation surfacique d'électrons est attendue pour des fractions d'indium supérieures à 40 %, alors qu'une déplétion surfacique (accumulation de trous à la surface) est attendue pour des fractions d'indium inférieures à 40 %. Dans la réalité, cette limite se situe pour une concentration d'indium plus faible. Linhart *et al.*⁽¹¹⁵⁾ montrèrent que la limite entre déplétion et accumulation d'électrons à la surface dans l'InGaN se situait à 20 % d'indium, comme le montre la Figure I-39.

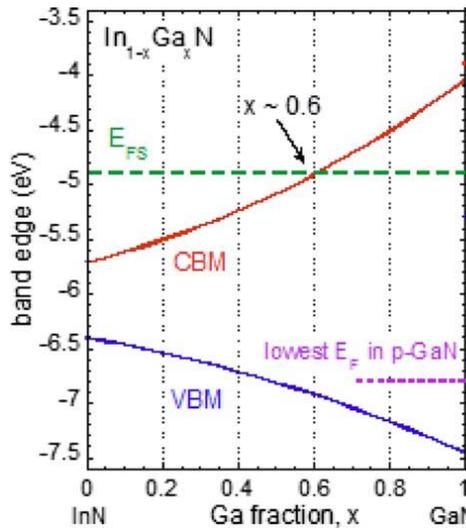


Figure I-38 : Energie de stabilisation du niveau de Fermi, E_{FS} , dans les alliages InGaN par rapport aux bords de bande de valence et de conduction sans la prise en compte de déformations et d'effets de polarisation ⁽¹¹⁶⁾.

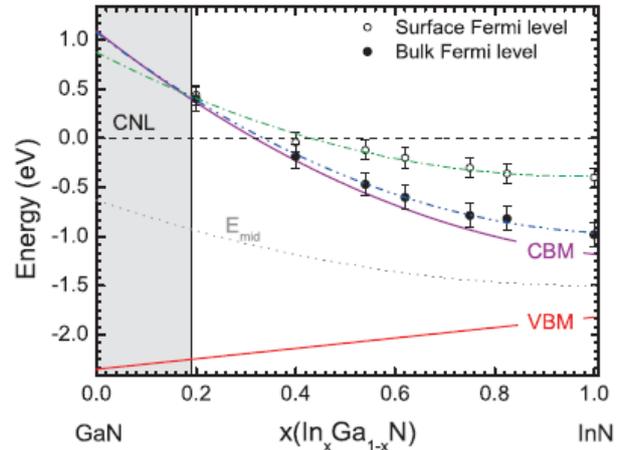


Figure I-39 : Maximum de la bande de valence (VBM), minimum de la bande de conduction (CDM) et position du milieu du gap (E_{mid}) en fonction de la concentration d'indium dans InGaN. La ligne pointillée noire représente le niveau de neutralité de la charge (CNL). Les positions relatives des niveaux de Fermi à la surface et dans le matériau massif sont également montrées à l'aide des points blancs et noirs, respectivement. La surface grise indique les compositions pour lesquelles l'InGaN présente une déplétion des électrons à la surface ⁽¹¹⁵⁾.

Pour les alliages InGaN riches en indium (supérieur à 20%), l'accumulation des électrons va courber les bandes de valence et de conduction vers le bas, quelque soit la nature du dopage présent. La Figure I-40 donne un exemple de calcul de la courbure de bande et de la distribution de charge dans l'InN type N et P. D'après cette figure, la concentration d'électrons à la surface peut dépasser 10^{20} cm^{-3} dans les premiers nanomètres. De plus, la courbure de bande dans le matériau de type P est tellement importante que l'on voit l'apparition d'une couche d'inversion à la surface et la création d'une jonction P-N, empêchant tout contact électrique avec le matériau massif ⁽⁸⁾.

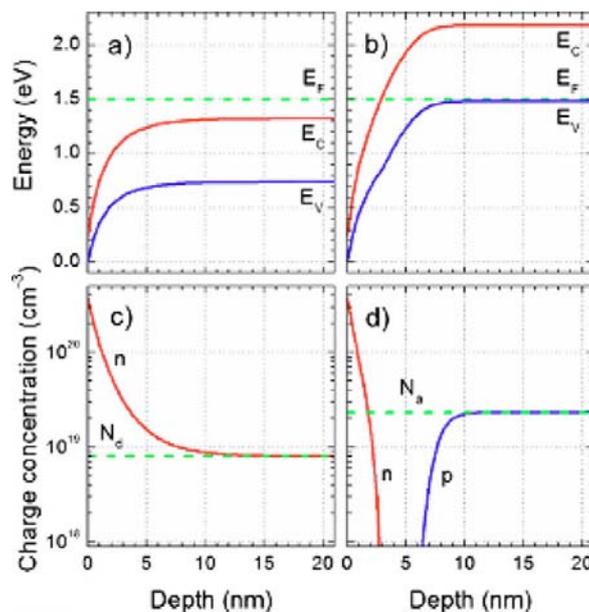


Figure I-40 : Courbure de bandes (a et b) et distribution de charges (c et d) proche de la surface d'un film d'InN de type N (a et c) et de type P (b et d). Le niveau de dopage dans le matériau massif est appelé N_d et N_a , respectivement ⁽⁸⁾.

En utilisant une analyse quantitative du spectre de mobilité dans des mesures Hall à champ magnétique variable, la conduction de la couche de surface a été déconvoluée de la conduction massive en supposant un modèle de conduction à deux couches. Les mobilités de la couche de surface et massive ont été trouvées égales à ~ 500 et $\sim 3500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement, pour une couche d'InN à température ambiante ⁽¹¹⁷⁾.

Cette accumulation de charge à la surface, sur une très faible épaisseur, peut également être décrite comme un gaz d'électron à deux dimensions (2DEG). Du fait de la très faible épaisseur de ce gaz (5 nm d'après la Figure I-40), un confinement quantique apparaît dans lequel les niveaux d'énergie des bandes sont quantifiés (finis). Cet effet fut observé par Colakerol *et al.* ⁽¹¹⁸⁾ en utilisant la spectroscopie de photoémission résolue en angle, et quantitativement calculé par King *et al.* ⁽¹¹⁹⁾

Il n'a pas été démontré que cette couche d'inversion dans le P-InGaN riche en indium puisse être enlevée par une passivation des états de surface. Il a alors été proposé de diminuer progressivement la concentration d'indium dans l'InGaN riche en indium à la surface afin d'atteindre un InGaN riche en gallium, permettant la création d'un contact ohmique. Cependant, ce type de structure doit être conçu avec le plus grand soin afin de ne pas bloquer le flux des porteurs majoritaires ⁽⁸⁾.

Van de Walle *et al.* ⁽¹²⁰⁾ prédisent l'absence de cette accumulation d'électrons sur les surfaces non-polaires de l'InN (1 $\bar{1}$ 00) et (11 $\bar{2}$ 0) et sur les surfaces polaires si elles ne sont constituées purement que de molécules In-N. Wu *et al.* ⁽¹²¹⁾ montrèrent l'absence d'une couche d'accumulation sur des surfaces non-polaires d'InN clivées *in situ*.

E. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau recouvrent principalement son indice de réfraction et son coefficient d'absorption. Ces propriétés sont primordiales pour les composants optoélectroniques puisqu'elles régissent le déplacement de la lumière dans le composant. Par exemple, dans un composant composé de différents matériaux, la lumière a tendance à se propager dans les matériaux ayant le plus fort indice de réfraction. On peut alors confiner la lumière dans une couche particulière, comme dans les lasers. Cette propriété est aussi très intéressante pour les applications de cellules solaires afin d'augmenter les efficacités d'absorption de la lumière.

L'indice de réfraction d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide, c , sur la vitesse de la lumière dans le matériau, v , par :

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Eq. 25}$$

La vitesse de la lumière dans un matériau n'est pas constante, elle change avec la longueur d'onde. La Figure I-41 présente l'indice de réfraction du GaN en fonction de la longueur d'onde entre 0,35 et 10 μm . La valeur de l'indice de réfraction est extraite de la partie constante, loin de la zone d'absorption. Dans le cas du GaN, elle est égale à environ 2,3 ⁽³⁴⁾. Pour l'InN, elle vaut environ 2,9 dans l'infrarouge ⁽¹²²⁾.

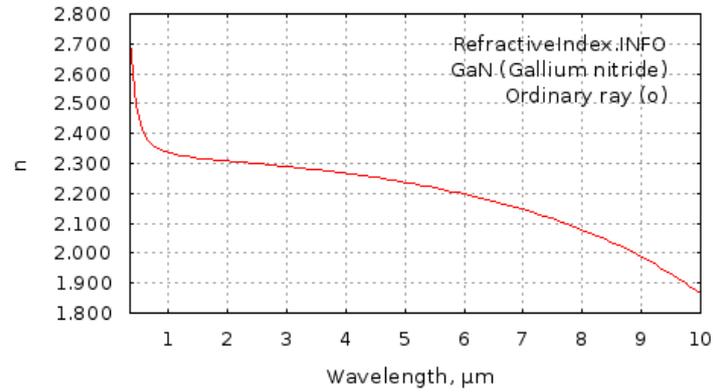


Figure I-41 : Indice de réfraction du GaN entre 0,35 et 10 μm ⁽¹²³⁾.

Anani *et al.* ⁽¹²⁴⁾ estimèrent la variation de l'indice de réfraction d'alliages de nitrures-III, voir la Figure I-42. Ils relient la formule de l'indice de réfraction, n , à l'énergie d'un photon absorbé par un matériau, E_g , définie par :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 26}$$

Puisque le gap d'énergie interdite possède un paramètre de courbure, ils proposèrent que l'indice de réfraction ait également un paramètre de courbure.

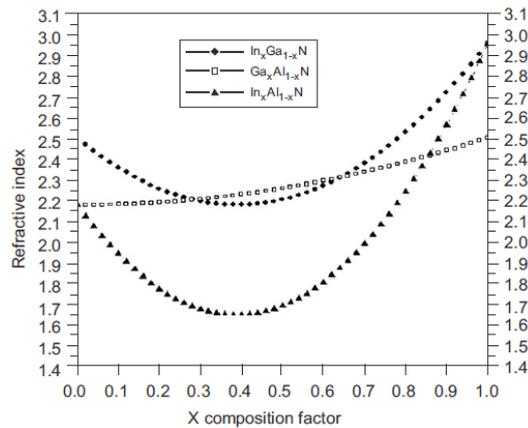


Figure I-42 : Estimation de la variation de l'indice de réfraction dans l'InGaN, le GaAlN et l'InAlN ⁽¹²⁴⁾.

L'indice de réfraction intervient également dans la détermination des coefficients de réflexion et de transmission à travers la relation de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{Eq. 27}$$

Avec n_1 et n_2 les indices de réfractons de deux milieux [s.d.]
 θ_1 et θ_2 les angles des rayons lumineux par rapport à la normale [°], voir Figure I-43

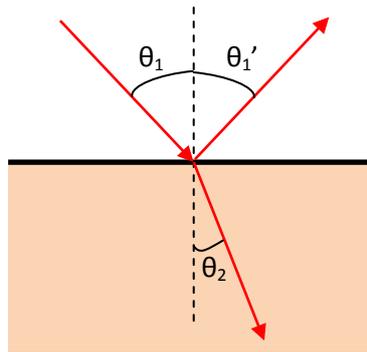


Figure I-43 : Schéma des chemins optiques au niveau d'un dioptre plan. Le rayon incident arrive sur le dioptre avec un angle θ_1 par rapport à la normale. Une partie du rayon est réfléchie avec le même angle, appelé θ_1' , l'autre partie du rayon est transmise avec un angle θ_2 par rapport à la normale. Dans cet exemple, on a pris $n_1 < n_2$, donc $\theta_1 > \theta_2$.

Le coefficient de réflexion, R , (transmission, T) est défini comme le rapport de l'intensité réfléchie, I_r , (transmise, I_t) sur l'intensité incidente, I_i :

$$R = \frac{I_r}{I_i}; T = \frac{I_t}{I_i}. \quad \text{Eq. 28}$$

On a alors :

$$R = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \text{ et } T = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}. \quad \text{Eq. 29}$$

La permittivité relative d'un matériau, aussi appelée constante diélectrique, décrit la réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué et est définie par :

$$\epsilon_r = \chi \epsilon_0 \quad \text{Eq. 30}$$

Avec χ la susceptibilité du matériau [s.d.]
 ϵ_0 la permittivité du vide [$8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹]

Elle est liée à l'indice de réfraction par la relation :

$$n = \sqrt{\epsilon_r}. \quad \text{Eq. 31}$$

En introduisant la permittivité relative dans les coefficients de réflexion et de transmission, on obtient :

$$R = \frac{\sqrt{\epsilon_1} - \sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2}} \text{ et } T = \frac{2\sqrt{\epsilon_1}}{\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2}} \quad \text{Eq. 32}$$

On considérant le dioptre air/GaN, on obtient un coefficient de réflexion de 39 % et un coefficient de transmission de 61 %.

Toute la description ci-dessus est valable pour des longueurs d'onde loin de la zone d'absorption, c'est-à-dire, loin du gap d'énergie interdite. Si un photon a une énergie inférieure au gap d'énergie du matériau, E_g , il ne sera pas absorbé. Le matériau est transparent pour cette énergie. En revanche, si un photon a une énergie supérieure ou égale à E_g , il sera alors absorbé et formera une paire électron-trou. Lorsque le phénomène d'absorption a lieu dans un matériau alors l'indice de réfraction a une composante complexe et est défini par :

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad \text{Eq. 33}$$

Avec k le coefficient d'atténuation, ou d'extinction [s.d]

On parle alors d'une permittivité relative complexe

$$\tilde{\epsilon}_r(\lambda) = (n(\lambda) - ik(\lambda))^2 \quad \text{Eq. 34}$$

Le coefficient d'absorption, α , est défini par :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad \text{Eq. 35}$$

Un exemple de courbe de transmission, de réflexion et d'absorption du GaN est montré dans la Figure I-44 et la Figure I-45. Le seuil de transmission ou d'absorption que l'on peut voir dans ces figures autour de 360 nm correspond au gap d'énergie du matériau. On peut alors, d'après ces mesures déterminer le gap du matériau, ici, 3,41 eV, ce qui correspond bien au gap du GaN.

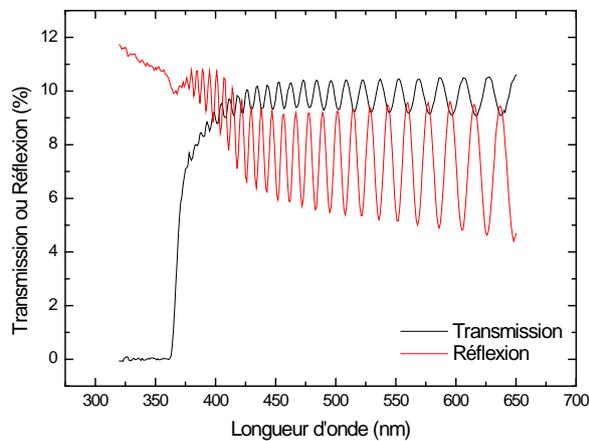


Figure I-44 : Courbe de transmission (noire) et de réflexion (rouge) du GaN.

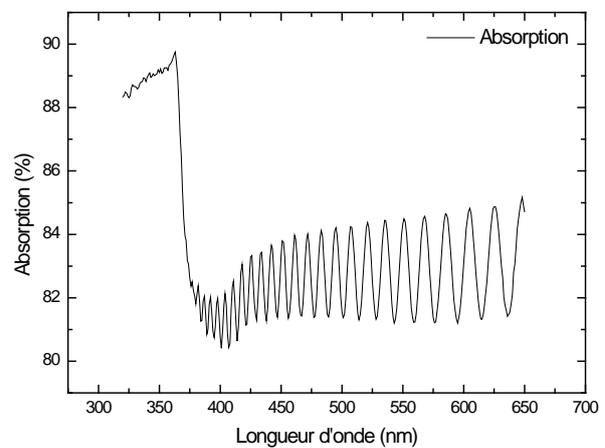


Figure I-45 : Courbe d'absorption du GaN.

Pour les cellules solaires, le coefficient d'absorption est un paramètre important puisqu'il va déterminer la quantité de photons absorbés par le matériau, et donc la quantité de porteurs pouvant être produits. On choisira donc des matériaux avec de forts coefficients d'absorption pour la fabrication de cellules solaires.

Les paramètres optiques du GaN et de l'InN sont résumés dans le Tableau I-10.

Tableau I-10 : Résumé des paramètres optiques du GaN et de l'InN, à partir de la référence ⁽²⁸⁾, sauf indiqué.

	GaN	InN
Indice de réfraction [s.d.]	2,3	2,9
Constantes diélectriques statiques [s.d.]	10,4 (E c)	14,4 (E c)
	9,5 (E⊥c)	13,1 (E⊥c)
Constantes diélectriques à haute fréquence [s.d.]	5,8 (E c)	8,4
	5,35 (E⊥c)	
Coefficient d'absorption [cm ⁻¹]	1.10 ⁵ ⁽¹²⁵⁾	5.10 ⁴ ⁽¹²⁶⁾

F. Propriétés thermiques

Les principales propriétés thermiques sont rassemblées dans le Tableau I-11.

Le coefficient d'expansion thermique (CET), α , décrit la dilatation ou la contraction d'un réseau cristallin à une variation de température. Dans le plan cristallin, il est défini par :

$$\alpha_a = \frac{\Delta a}{a \cdot \Delta T} \quad \text{et} \quad \alpha_c = \frac{\Delta c}{c \cdot \Delta T} \quad \text{Eq. 36}$$

Avec Δa et Δc la variation des paramètres de maille suite à une variation de température dans le plan et perpendiculairement au plan [Å]
 ΔT la variation de température [K]

De plus, le CET dépend également de la stœchiométrie, des défauts étendus, et de la concentration de charges libres dans le matériau. Les mesures effectuées sur la gamme de température 300-900 K indiquent que le coefficient d'expansion thermique moyen du GaN dans le plan est égal à $\alpha_a=5,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et perpendiculairement à $\alpha_c=3,17 \times 10^{-6}$ et $7,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 300-700 K et 700-900 K, respectivement ⁽²⁸⁾. La différence du TEC entre le matériau déposé et le substrat peut créer des contraintes lors du refroidissement de la structure à température ambiante après la croissance, entraînant la création de défauts (dislocations) et détériorant ainsi les performances du composant.

Tableau I-11 : Résumé des propriétés thermiques du GaN et de l'InN.

	GaN ⁽²⁸⁾	InN ⁽²⁸⁾
Expansion thermique [s.d.]	$\Delta a/a=5,59 \times 10^{-6}$ $\Delta c/c=3,17 \times 10^{-6}$	$\Delta a/a=2,85 \times 10^{-6}$ $\Delta c/c=3,75 \times 10^{-6}$
Conductivité thermique, κ [W.cm ⁻¹ .K ⁻¹] à 300 K	2,3	0,8
Température de Debye [K]	600	660
Température de fusion [K]	>1993 à 2kbar	1373

G. Croissance : substrats et techniques

La croissance de l'InGaN est un point critique pour le développement de ce matériau. En effet, il n'est pas possible de le fabriquer de manière massive comme pour le silicium. Il est donc déposé en film fin sur un substrat. Le problème est qu'il n'existe pas de substrat possédant un paramètre de maille proche de celui de l'InGaN. Une épaisse couche tampon est alors utilisée pour adapter les paramètres du substrat et de la couche déposée. Cette technique a l'inconvénient de produire une grande quantité de défauts réduisant les performances des composants. Traditionnellement, le saphir (Al₂O₃) est utilisé comme substrat pour les couches d'InGaN avec une couche tampon de GaN ou d'AlN. Le carbure de silicium (SiC) a également été sérieusement étudié comme substrat. Bien que les paramètres de maille du SiC et InGaN soient assez proche, leur coefficient d'expansion thermique est très différent provoquant de nouveaux défauts lors du refroidissement des structures après la croissance. D'autre part, le nitrure d'aluminium (AlN) serait une bonne alternative. Cependant, il est également très difficile à fabriquer de manière massive. C'est aussi le cas pour l'oxyde de zinc (ZnO). Enfin, le silicium et le verre pourraient être utilisés comme

substrat pour des composants InGaN malgré leur structure très différente, grâce à leur faible coût et leurs diverses applications. Ces différents substrats seront décrits dans les paragraphes suivants.

On peut noter que pour les cellules photovoltaïques, la technique des films fins est très intéressante puisqu'elle limite l'utilisation de matière première et permet d'optimiser l'épaisseur de la cellule.

La Figure I-46 présente le diagramme du gap d'énergie interdite en fonction du paramètre de maille de l'InGaN et des principaux substrats utilisés pour ce matériau. A la fin de cette section, le Tableau I-12 résume les principales caractéristiques des substrats les plus utilisés pour la croissance du GaN.

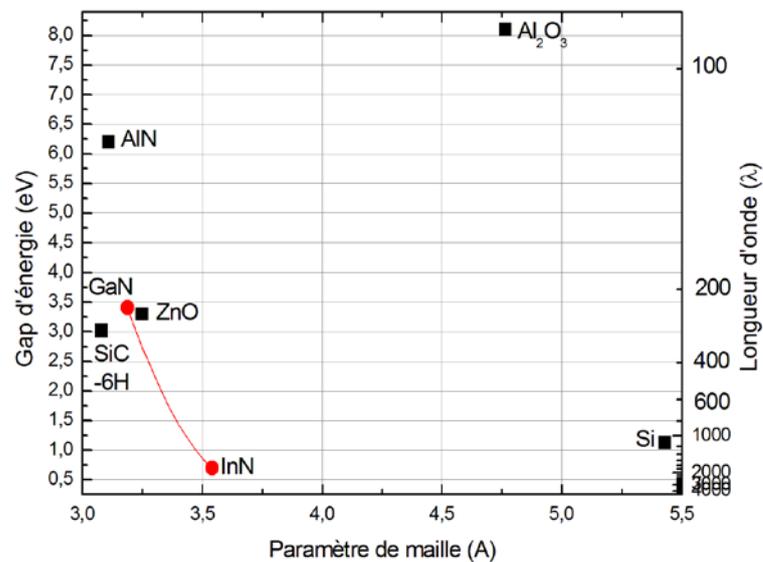


Figure I-46 : Gap d'énergie de l'InGaN et des principaux substrats en fonction de leur paramètre de maille.

1. Substrats

a) Croissance sur saphir

Le premier substrat utilisé pour l'hétéroépitaxie du GaN était du saphir (Al_2O_3), par Maruskas et Tietjen's en 1969, en utilisant l'épitaxie en phase vapeur hybride (HVPE)⁽¹²⁷⁾. Malgré un paramètre de maille et un coefficient d'expansion thermique très éloignés de ceux du GaN, le saphir est devenu son substrat le plus largement utilisé. Ces différences provoquent des défauts dans le matériau GaN comme des dislocations, des défauts d'empilement, etc., réduisant la qualité des couches. A ce jour, la solution pour palier à ce problème consiste à déposer des couches très épaisses (plusieurs microns) afin de s'éloigner de l'interface. En outre, le saphir est un matériau relativement cher rendant impossible son utilisation à grande échelle.

Le saphir appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ et est principalement composé de liaisons ioniques. Il peut être décrit par une maille élémentaire rhomboédrique avec un volume de $84,9 \text{ \AA}^3$, mais aussi par une maille élémentaire hexagonale avec un volume de $254,8 \text{ \AA}^3$ ⁽³³⁾. Ces structures sont présentées dans la Figure I-47. Le schéma des facettes du cristal de saphir est donné dans la Figure I-48. Les surfaces employées généralement pour la croissance du GaN sont (0001) et $(10\bar{1}0)$ qui sont

non-polaires. Par conséquent, la polarité des couches de GaN épitaxiées est principalement contrôlée par les conditions de croissance.

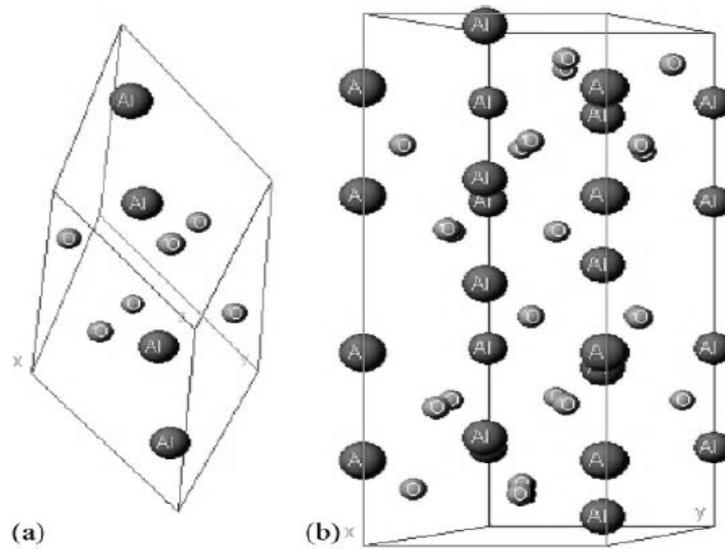


Figure I-47 : Schéma de la maille élémentaire du saphir (a) rhomboédrique (b) hexagonale ⁽³³⁾.

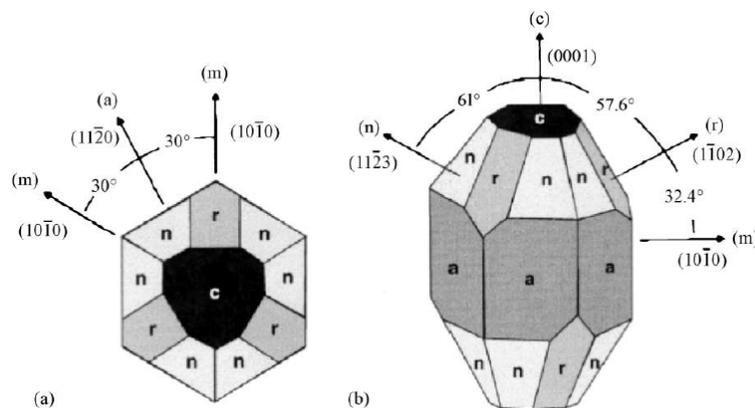


Figure I-48 : Schéma des facettes du cristal de saphir (a) en vue par-dessus selon l'axe c et (b) des surfaces plans ⁽³³⁾.

La première étape du processus de croissance est le nettoyage de la surface. La méthode la plus utilisée dans les systèmes *MOCVD* est un recuit entre 1000 et 1100°C sous flux d'hydrogène. La deuxième étape est la nitruration de la surface. Pour cela, la surface du saphir nettoyée est exposée à un mélange de gaz ammoniac/hydrogène. Ce procédé permet d'augmenter la mouillabilité de la surface en formant une couche inférieure à 1 nm d'AlN, et ainsi d'améliorer la qualité cristalline de la couche de GaN épitaxiée. Enfin, la dernière étape avant la croissance de la couche de GaN proprement dite est la croissance d'une couche tampon de GaN à basse température (500-550°C contre 800-1000°C pour la croissance du GaN à haute qualité cristalline) ⁽³³⁾.

Le GaN épitaxié sur saphir par *MOCVD* présente une polarité de type Ga. La densité de défauts dans le GaN épitaxié reste élevée, de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} .

b) Croissance sur SiC

Le carbure de silicium (SiC) est souvent mentionné comme substrat alternatif au saphir. Il existe plus de 250 polytypes (variations unidimensionnelles de la séquence d'empilement des plans

biatomiques) de SiC. La maille élémentaire de tous les polytypes est un tétraèdre de carbone avec un atome de silicium en son centre, ou vice-versa, voir Figure I-49.

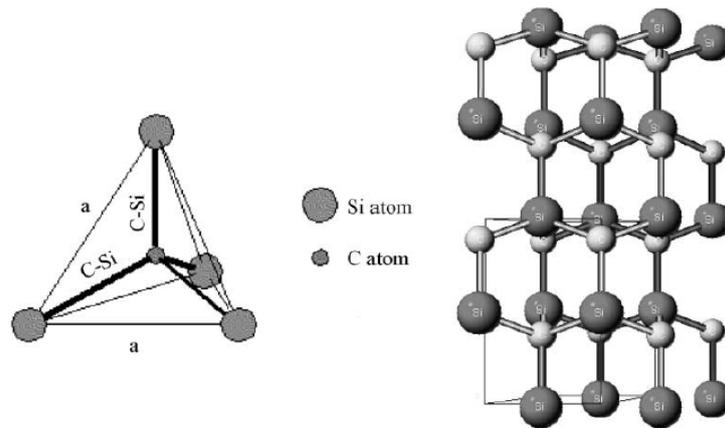


Figure I-49 : Schéma d'une maille élémentaire de SiC avec 4 atomes de silicium et un atome de carbone en son centre, et la structure d'empilement du 2H-SiC. La direction verticale de la figure correspond à la direction [0001] du cristal⁽³³⁾.

Les polytypes se différencient par leur séquence d'empilement comme le montre la Figure I-50.

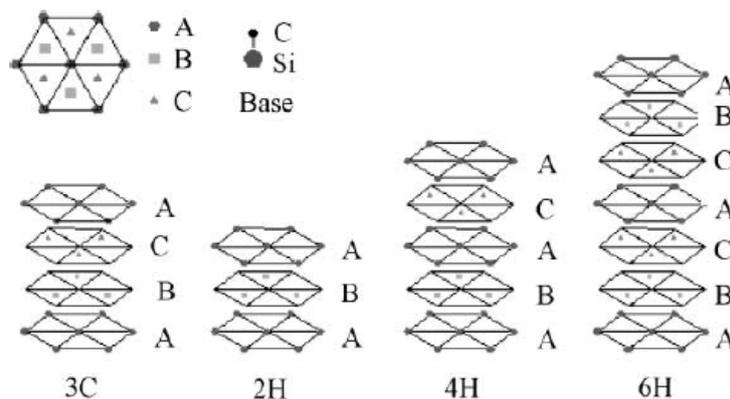


Figure I-50 : Schéma de la séquence d'empilement des couches pour les quatre formes les plus communes de polytypes de SiC⁽³³⁾.

Parmi ces polytypes, 6H-SiC est le substrat le plus utilisé pour la croissance du GaN car il appartient au même groupe de symétrie ($P6_3mc$). De plus, il est largement disponible. Il a également l'avantage de présenter un désaccord de maille avec le GaN bien inférieur à celui du saphir, d'environ 3 % pour les couches orientées selon la direction [0001], et d'avoir un coefficient d'expansion thermique plus grand ($3,8 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il peut également devenir conducteur en fonction du dopage, et ainsi devenir le contact arrière simplifiant la conception de composants. Enfin, ce substrat peut se présenter sous les deux polarités, Si et C, permettant ainsi de contrôler la polarité de la couche GaN épitaxiée.

Par ailleurs, SiC présente certains inconvénients. Le premier est sa faible mouillabilité avec GaN limitant une croissance directe. Pour remédier à ce problème, il est possible de faire croître une couche tampon d'AlN ou d'AlGaN, mais cette dernière augmente la résistivité entre la couche de GaN et le substrat. Le deuxième inconvénient du SiC est son désaccord de maille avec GaN. Même s'il est bien inférieur à celui du saphir, il reste suffisant pour créer de nombreux défauts dans la couche

épitaxiée. Le troisième désavantage de SiC est sa rugosité importante, de l'ordre de 1 nm RMS (0,1 nm RMS pour le saphir), qui peut être source de défauts dans la couche de GaN. Il est possible d'aplanir la surface et de réduire la quantité de défauts à l'aide de gravure chimique ou de recuit à haute température sous hydrogène, mais ces procédés rajoutent des étapes de fabrication et augmentent le coût du substrat⁽³³⁾. Enfin, le coût du SiC est élevé ce qui limite son développement à grande échelle. Ces inconvénients expliquent pourquoi le SiC ne s'est pas généralisé comme substrat pour l'épitaxie du GaN.

c) Croissance sur AlN

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un substrat idéal pour le GaN puisqu'il a la même structure wurtzite, des paramètres de maille et coefficient d'expansion thermique similaires. L'AlN a également l'avantage d'être facilement gravé chimiquement avec le KOH, d'être un isolant électrique et de posséder une bonne conductivité thermique.

Cependant, le plus grand défaut de l'AlN est qu'il n'est pas disponible sous forme massive industriellement. On ne peut le trouver que sous forme de couche épitaxiée sur saphir⁽¹²⁸⁾. C'est pourquoi, à ce jour, il reste principalement utilisé comme couche tampon.

d) Croissance sur ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) apparaît également comme un substrat possible grâce à son paramètre de maille proche de celui du GaN (3,25 Å, soit 1,9 % de désaccord de maille). Il se présente sous la structure wurtzite.

L'énergie de stabilisation du niveau de Fermi, E_{FS} , se trouve seulement à 0,2 eV sous la bande de conduction du ZnO conduisant à une forte densité d'électrons sans dopage intentionnel, comme dans les nitrures⁽⁹²⁾. Le diagramme de bande du ZnO, et des autres semiconducteurs II-VI, est montré dans la Figure I-51. Le ZnO peut alors servir de contact N pour la collection des électrons.

On peut trouver maintenant dans le commerce le ZnO sous forme de substrat massif mais il reste très cher⁽¹²⁸⁾, ce qui limite son utilisation à grande échelle. Pour réduire les coûts tout en gardant les avantages de ce matériau, il est possible de l'utiliser en tant que couche tampon entre le GaN et un autre substrat.

Un avantage du ZnO est sa particularité à réduire la densité de défauts (dislocations) en provenance du désaccord de maille avec le substrat, grâce à l'inclinaison des dislocations de 30° permettant leur annihilation lorsque deux dislocations se rencontrent. C'est pourquoi le ZnO est utilisé dans nos structures en tant que couche tampon entre le substrat et le GaN.

Un autre avantage du ZnO est le fait que l'InGaN avec 17 % d'indium est en accord de maille avec le ZnO⁴, pouvant ainsi permettre d'obtenir des couches d'InGaN de bonne qualité cristalline.

Li et al.⁽¹²⁹⁾ rapportèrent la croissance de couches d'InGaN avec 43 % d'indium sur ZnO sans ségrégation de phase.

⁴ En supposant que le paramètre de maille varie linéairement dans InGaN, entre celui du GaN et de l'InN.

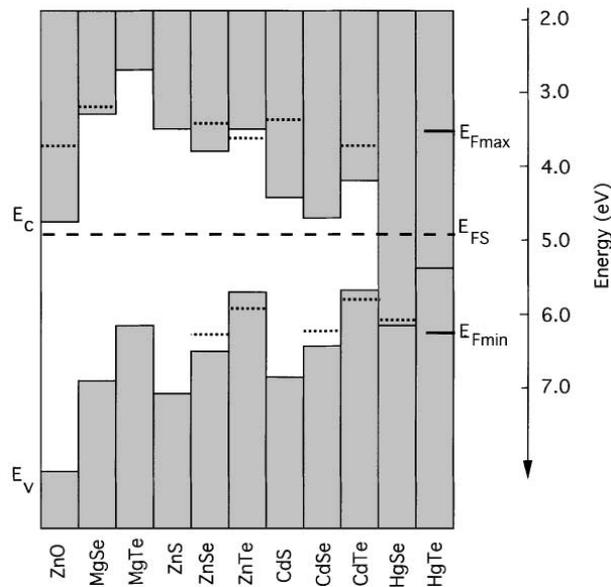


Figure I-51 : Position des bandes et du niveau de stabilisation du niveau de Fermi, E_{FS} , dans les composés II-VI. Les lignes pointillées représentent les positions du niveau de Fermi correspondant aux plus fortes concentrations de trous et d'électrons rapportées pour un matériau donné⁽⁹²⁾.

e) Croissance sur Si

Ses propriétés physiques, sa haute qualité cristalline et son faible coût font du silicium (Si) un substrat très attractif pour des composants à base de GaN. De plus, il ouvre la possibilité d'une intégration de composants optoélectroniques à base GaN avec les composants électroniques à base de silicium.

Le silicium a une structure cubique, en maille diamant et appartient à l'espace de symétrie $Fd\bar{3}m$. Sa structure peut être représentée par deux sous-réseaux cubiques à face centrée (cfc) interpénétrés et décalés d'une distance équivalente à un quart de la diagonale de la maille élémentaire ($(a\sqrt{3})/4$ avec $a=5,43 \text{ \AA}$). La Figure I-52 présente la structure du cristal de silicium selon différentes directions. Pour la croissance du GaN sous forme wurtzite, Si(111) est le substrat le plus utilisé.

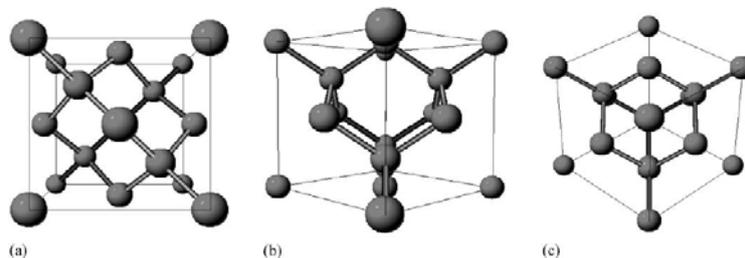


Figure I-52 : Schéma de la maille élémentaire du silicium selon les directions (a) [001], (b), [011], et (c) [111]⁽³³⁾.

Le GaN sur Si présente un important désaccord de maille (17 %) et de coefficient d'expansion thermique ($2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $5,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le GaN⁽³³⁾) provoquant d'importants cracs au refroidissement à température ambiante après la croissance⁽¹³⁰⁾. Néanmoins, le silicium présente une forte réactivité avec l'azote créant une couche de SiN_x amorphe à la surface du substrat⁽¹³⁰⁾. Ceci provoque ensuite une croissance polycristalline du GaN avec de nombreux défauts. Afin de palier à ce problème, une couche tampon, généralement en AlN, est déposée avant le GaN. Elle permet

d'éviter la couche de SiN_x amorphe et réduit la différence de coefficient d'expansion thermique entre le Si et le GaN.

La croissance directe du GaN sur le Si(111) donne une polarité N, alors que l'introduction d'une couche tampon en AlN donne une polarité Ga⁽³³⁾.

On peut noter que Romanyuk *et al.*⁽¹³⁰⁾ ont réussi à faire croître de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0-0,32) sur un substrat de Si(111) avec une couche tampon intentionnelle en Si_xN_y fabriqué par la technique d'épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma. La qualité cristalline du InGaN était haute et l'incorporation de l'indium élevée. Ces observations ont été expliquées par la réduction de la déformation élastique locale à l'interface et la polarité N de la surface.

f) Croissance sur verre

La croissance de cellules solaires sur verre est très intéressante puisqu'elle permet de réduire le coût des matériaux, et ouvre un grand champ d'applications, comme par exemple, des panneaux photovoltaïques intégrés au bâtiment.

Il existe une multitude de verres différents allant du verre sodocalcique utilisé dans les bouteilles ou les vitrages, à l'oxynitrure d'aluminium qui sert de verre blindé, en passant par le verre borosilicate (Pyrex) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)⁽¹³¹⁾. Dans la suite, nous allons décrire seulement le verre sodocalcique et le verre borosilicate parce que ce sont les moins coûteux.

Le verre possède une structure amorphe avec de nombreux défauts et impuretés. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance. La Figure I-53 présente un schéma de la structure cristalline d'un verre silicaté possédant des cations (Na, K, ou Ca).

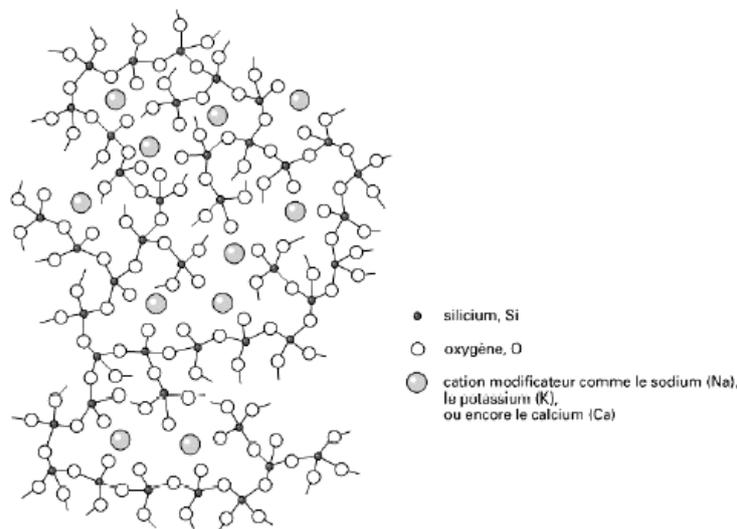


Figure I-53 : Structure cristalline d'un verre silicaté possédant des cations (Na, K ou Ca)⁽¹³²⁾.

Le verre peut être caractérisé par sa température de transition vitreuse, T_g , c'est-à-dire la température à laquelle le verre passe de l'état solide à l'état fluide visqueux. Elle vaut environ 570 °C pour le verre sodocalcique, et 820 °C pour le verre borosilicate⁽¹³¹⁾.

On peut donc identifier trois difficultés principales pour la croissance du GaN sur verre. La première est l'épitaxie d'un matériau sur un substrat amorphe. Cela entraîne généralement une grande densité de défauts et des couches multi-cristallines⁽¹³³⁾. La seconde est la faible température

de transition des verres par rapport à la température de croissance du GaN. En effet, comme il sera détaillé dans le paragraphe suivant, la température de croissance du GaN est au moins de 800 °C pour obtenir une bonne qualité cristalline, ce qui est au dessus de la température de transition des verres. Les substrats alors se déformeront et changeront de structure cristalline limitant la qualité des couches déposées. Enfin, la troisième difficulté est la diffusion des impuretés contenues dans le verre qui peuvent migrer dans les couches de GaN créant ainsi des défauts ponctuels.

On peut noter la réalisation de LED à base de GaN quasiment monocristallin sur verre, par des chercheurs de Samsung, paru dans *Nature Photonics* ⁽¹³⁴⁾.

Tableau I-12 : Comparatif des principales propriétés du GaN et des substrats les plus utilisés pour sa croissance.

	GaN ⁽³⁴⁾	Saphir ⁽¹³⁵⁾	SiC-6H ⁽³³⁾	Si ⁽³³⁾	AlN ⁽³³⁾	ZnO ⁽¹³⁶⁾	Verre (Pyrex) ⁽¹³⁷⁾
Paramètre de maille (Å)	3,189	4,765	3,081	5,431	3,111	3,25	-
Désaccord de maille		15%	3,4%	17%	2,4%	1,9%	
Coefficient d'expansion thermique selon l'axe <i>a</i> ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	5,6	5,8	4,46	2,6	2,9	4,31	3,25
Contrainte à 300K	-	Tension	Compres-sion	Tension	Compres-sion	Tension	-
Conductivité thermique (W/cm.K)	2,1	0,25	3,8	1,56	2,85	1,02	0,11 ⁽¹³⁸⁾
Constante diélectrique	8,9	8,6 axe <i>c</i> 10,55 axe <i>a</i>	9,66	11,8	8,5	8,91 axe <i>c</i> 7,77 axe <i>a</i>	4,6
Indice de réfraction	2,3	1,77	2,69	3,42	2,15	2,00	1,474
Gap d'énergie interdite (eV) à 300 K	3,4	8,1-8,6	3,02	1,12	6,2	3,3	-
Résistivité matériau non-dopé (Ω.cm)	10^{-1}	$>10^{11}$		50000	10^7-10^{13}	~0,2	10^8 à $250^\circ C$ ⁽¹³⁹⁾
Prix (USD\$) ⁽¹²⁸⁾	69 Sur saphir 10*10mm *5μm	99,95 (0001) 2'' dia. *0,3mm	395 (0001) 1'' dia. *0,26mm	39,95 2'' dia. *0,5mm CZ non dopé	98 Sur saphir 10*10mm *1μm	99,95 (0001) 5*5*0,5 mm	19,95 100*100*0 ,7mm

2. Techniques de croissance : Epitaxie en phase vapeur par métallo-organiques (MOVPE)

Il existe deux techniques principales d'épitaxie pour la croissance des matériaux nitrure-III. La plus utilisée est l'épitaxie en phase vapeur avec précurseurs métallo-organiques (MOVPE) parce qu'elle présente de grandes vitesses de croissance, le procédé n'a pas besoin d'un vide poussé, et les couches produites sont de bonne qualité. Cette technique sera décrite ci-dessous. La seconde technique utilisée est l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Elle permet d'atteindre de meilleures qualités cristallines, cependant le temps de dépôt est plus long et le procédé nécessite un ultravide. C'est pourquoi, elle est moins utilisée dans les procédés industriels et donc en recherche. Dans notre projet, les échantillons n'ont été fabriqués que par MOVPE, nous n'allons donc pas développer la technique de croissance par MBE par la suite.

La Figure I-54 présente des photographies du bâti d'évaporation MOVPE et de la chambre de croissance de GeorgiaTech. Ce bâti est en forme de « T », ce qui permet de bénéficier d'un flux homogène comme dans les réacteurs linéaires et d'une rotation de l'échantillon, comme dans les réacteurs à colonne⁽¹⁴⁰⁾. On peut voir sur la gauche de la première photo, l'arrivée des précurseurs et leur bain de purification.

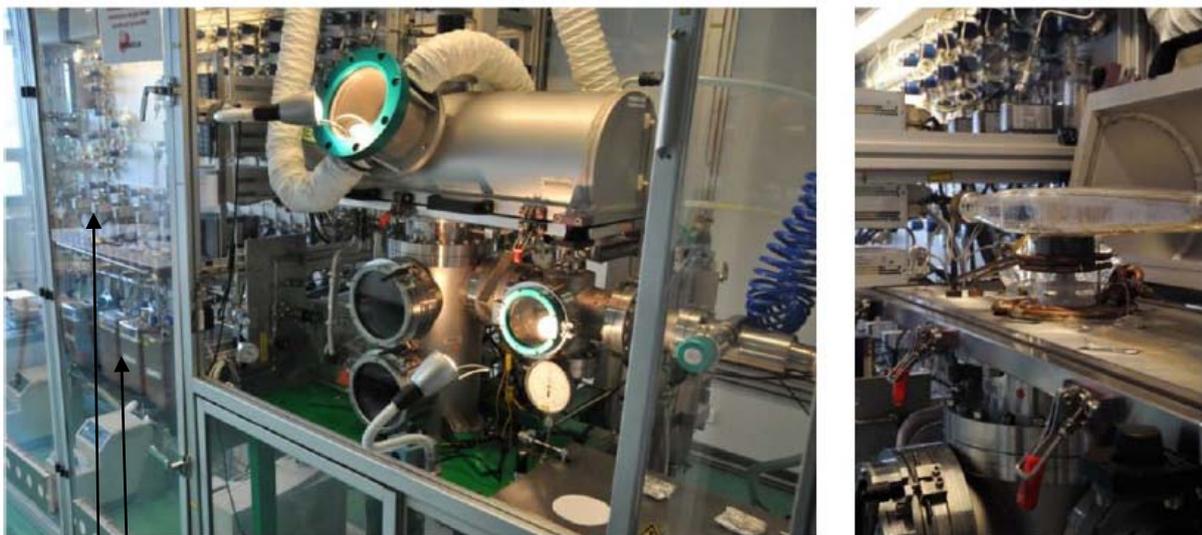


Figure I-54 : Bâti d'évaporation MOVPE et chambre de croissance de GeorgiaTech.

Bain de purification

Arrivée des précurseurs

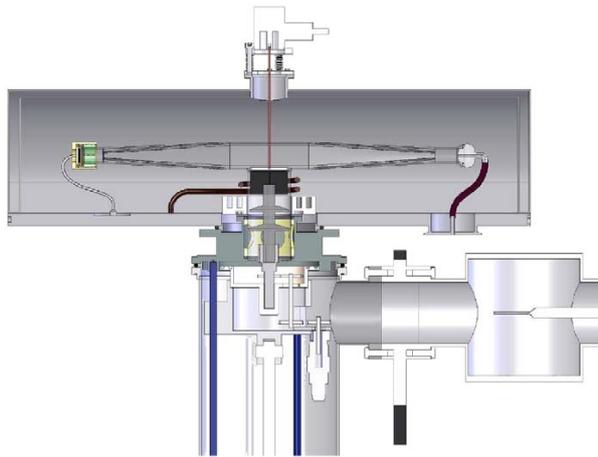


Figure I-55 : Coupe de la chambre de croissance et du système de rotation de l'échantillon ⁽¹⁴⁰⁾.

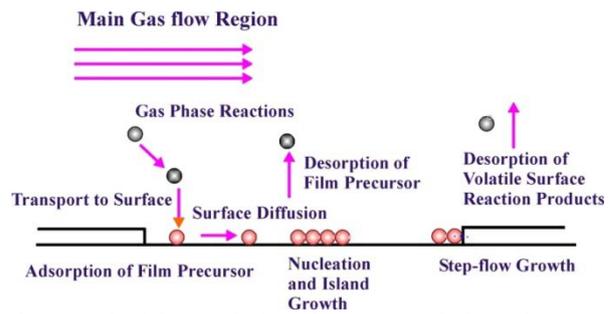
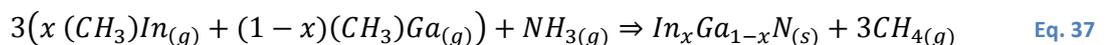


Figure I-56 : Schéma de fonctionnement de la croissance par MOVPE. Les précurseurs sont adsorbés à la surface. Ils diffusent jusqu'à une marche dans le réseau où ils s'y intègrent. Enfin, les produits de la réaction chimique sont desorbés ⁽¹⁴¹⁾.

Le fonctionnement de la croissance MOVPE est schématisé dans la Figure I-56. Cette technique de croissance utilise comme précurseurs des composés métallo-organique, c'est-à-dire des composés chimiques comportant au moins une liaison covalente entre un atome de métal et un atome de carbone. Les précurseurs et le gaz porteur arrivent dans le réacteur. Les précurseurs vont être adsorbés à la surface du substrat. Ils vont alors diffuser jusqu'à une marche où ils vont pouvoir se dissocier et ainsi être intégrés au réseau cristallin. Les produits de la réaction sont ensuite desorbés. Afin d'accélérer les vitesses de réaction, le substrat est chauffé. Enfin, ce dernier est mis en rotation pour homogénéiser la surface. Puisque la croissance se fait grâce à des réactions chimiques, il n'y a pas besoin de se trouver sous un vide poussé.

Les précurseurs utilisés pour la croissance de l'InGaN par MOVPE sont le triméthylgallium (TMGa) pour le Ga, le triméthylindium (TMIn) pour l'indium et l'ammoniaque, CH₃, pour le N. Pour les dopages N et P, on utilise généralement du disilane, Si₂H₆, pour le silicium et du biscyclopentadienyl magnésium, CPMg, pour le Mg, respectivement. L'azote ou l'hydrogène peuvent être utilisés comme gaz porteurs. L'expression de la réaction chimique est donnée ci-dessous où (g) et (s) désigne l'état des espèces utilisées, à savoir gazeux et solide.



En réalité, les espèces ne sont pas introduites dans les conditions stœchiométriques dans le réacteur, puisqu'elles n'ont pas toutes la même réactivité et facilité à s'intégrer au réseau. Généralement, on utilise un ratio V/III (azote par rapport au gallium et à l'indium) élevé, de 7260. On peut également faire varier les concentrations d'espèces III en phase vapeur entre elles en utilisant le ratio [TMIn]/([TMGa+TMIn]). Par exemple, pour incorporer 10 % d'indium en phase solide, on a, en phase vapeur, 25 % d'indium ⁽¹⁴²⁾.

La température de l'échantillon lors de la croissance est également un paramètre déterminant dans la qualité cristalline des couches déposées ⁽¹⁴⁰⁾. En effet, pour obtenir un GaN avec une bonne qualité cristalline, la température de croissance doit être autour de 1000 °C. A l'inverse, l'InN ne peut pas être déposé à des températures supérieures à 630 °C sinon il se dissocie ⁽⁸⁾. Au dessus de cette température, l'indium s'intègre donc mal dans le GaN et il peut former des gouttes. De plus, du fait de la faible miscibilité du GaN et de l'InN, il n'est pas rare de voir des ségrégations de

phase dans les couches d'InGaN^{(143) (144)}. Le diagramme de la solubilité de l'indium dans le GaN est montré dans la Figure I-57 (courbe pointillée). Pour les échantillons étudiés dans le cadre de cette étude, la température de croissance des échantillons d'InGaN était autour de 800 °C.

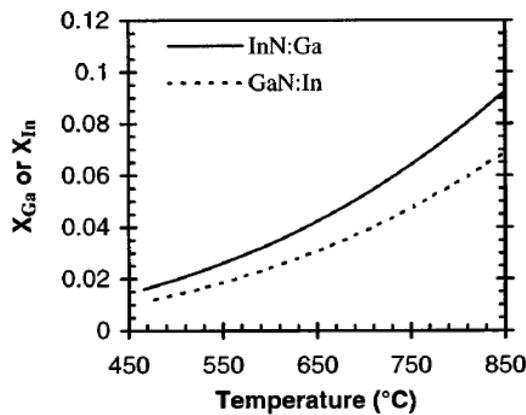


Figure I-57 : Solubilité du gallium dans l'InN (InN:Ga) et de l'indium dans le GaN (GaN:In) en fonction de la température⁽¹⁴⁵⁾.

Enfin, la pression est le dernier paramètre de croissance. Dans le bâti utilisé, elle peut varier entre 75 et 750 Torr⁽¹⁴⁰⁾. Généralement, les échantillons d'InGaN sont fabriqués à 100 Torr, soit 0,13 atm⁽¹⁴²⁾.

3. Epaisseur critique

L'épaisseur critique d'une couche épitaxiée est l'épaisseur à partir de laquelle la contrainte contenue dans la couche devient trop importante et la couche se relaxe plastiquement en créant des défauts structuraux. En dessous de cette épaisseur, la couche épitaxiée a donc le même paramètre de maille que le substrat, on dit que cette couche est pseudomorphique. Au contraire, si l'épaisseur de la couche épitaxiée est supérieure à l'épaisseur critique, alors la contrainte contenue dans la couche est trop grande. Le matériau va se relaxer plastiquement en créant des défauts, principalement des dislocations⁽⁴¹⁾. L'épaisseur critique dépend donc fortement du désaccord de maille entre la couche et son substrat, du procédé de croissance, et des propriétés du matériau déposé.

La Figure I-58 et la Figure I-59 présentent l'épaisseur critique de l'InGaN sur GaN en fonction de la composition d'indium dans la couche. La première a été déterminée expérimentalement et la seconde à l'aide de calcul théorique. Comme, nous allons le voir dans la partie IV.C. *Etude en fonction de l'épaisseur*, nous avons déterminé l'épaisseur critique de l'InGaN avec 10 % d'indium sur GaN, dans nos conditions de croissance, à environ 30 nm.

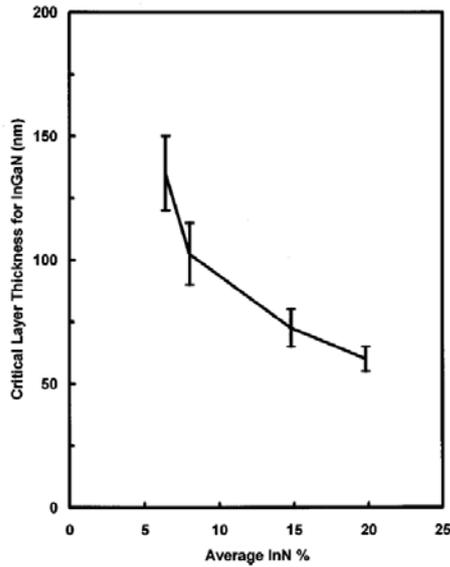


Figure I-58 : Epaisseur critique de l'InGaN en fonction de la composition en In dans la couche ⁽¹⁴⁶⁾.

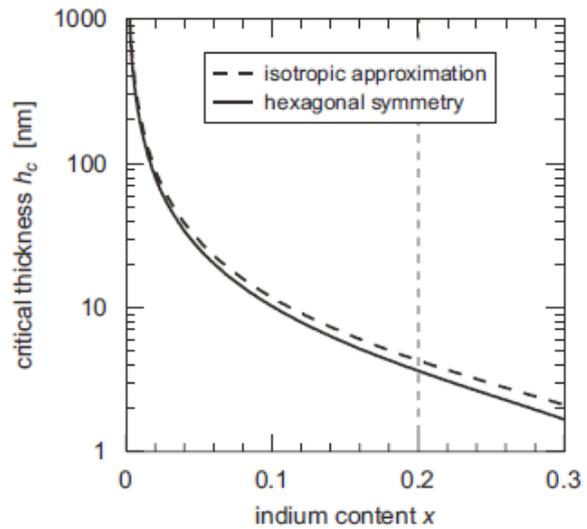


Figure I-59 : Calcul théorique de l'épaisseur critique de l'InGaN sur GaN en fonction de la composition d'indium. La courbe en pointillée correspond à l'approximation isotrope et la courbe pleine a été obtenue à partir du modèle de la balance d'énergie avec une structure hexagonale d'un matériau wurtzite ⁽¹⁴⁷⁾.

On peut noter qu'une contrainte résiduelle peut être présente dans les couches malgré une relaxation plastique. Elle peut provenir de la différence de coefficient d'expansion thermique qui peut créer des contraintes dans la couche après la croissance, lors du refroidissement de l'échantillon à température ambiante ⁽⁴¹⁾.

H. Nanostructures

Jusqu'à maintenant, nous avons parlé de simples couches épitaxiées sur un substrat. Cependant, il est également possible de faire croître des nanostructures à base de nitrures, comme des nanofils ou des points quantiques ⁽⁸⁾.

L'intérêt des nanostructures est de pouvoir changer les propriétés du matériau simplement en changeant la taille de la nanostructure. Ce phénomène est dû à la quantification des niveaux d'énergie qui augmente de gap d'énergie quand la taille de la structure diminue. De plus, ses structures contiennent généralement peu de défauts ce qui permet d'obtenir de très bonne qualité cristalline ⁽³⁵⁾.

Par exemple, Kuykendall *et al.* ⁽¹⁴⁸⁾ ont synthétisé des nanofils en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec une concentration d'indium variant entre 0 et 1. Ils ont ainsi observé une luminescence allant de l'UV (3,4 eV) à l'IR (1,2 eV) comme le montre la Figure I-60. Ce type de structure permet donc d'atteindre des émissions dans le vert ce qui n'est pas possible avec de simples couches à cause de la grande densité de défauts provoquant de nombreuses recombinaisons.

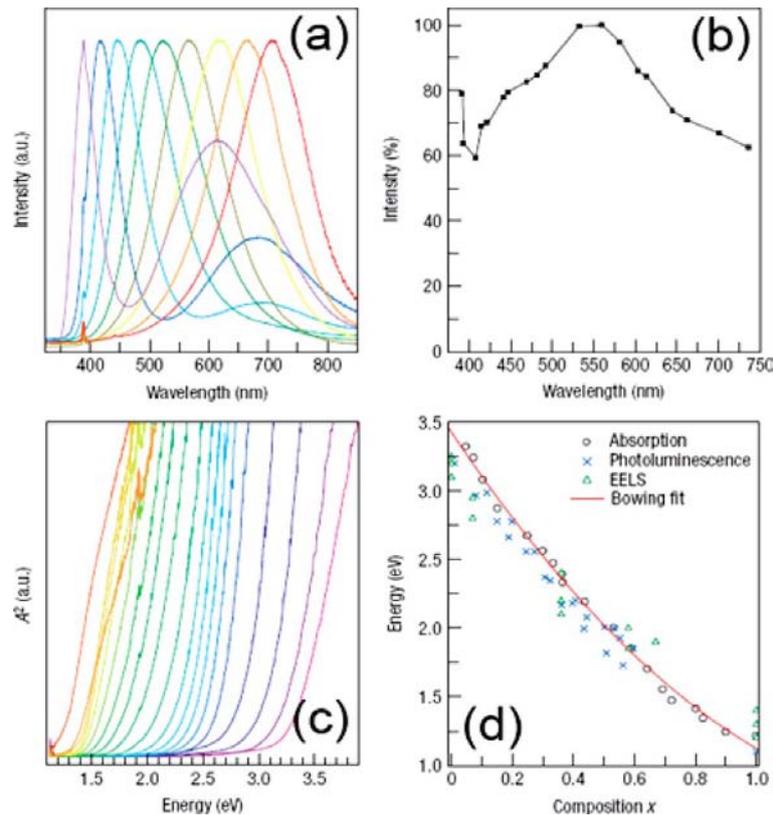


Figure I-60 : (a) Photoluminescence des nanofils à base d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0,6$). (b) Intensité du pic de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde. (c) Spectres d'absorption optique ($0 < x < 1$). (d) Energie du gap en fonction de la concentration d'indium d'après les mesures de photoluminescence, d'absorption et de spectroscopie des pertes d'énergie (EELS). L'ajustement du gap en tenant compte du paramètre de courbure est également représenté pour les mesures d'absorption ⁽¹⁴⁸⁾.

On peut noter que les diodes électroluminescentes (LEDs) à base d'InGaN commercialisées aujourd'hui sont basées sur des puits quantiques d'InGaN pris en sandwich entre des couches de GaN. Ces LEDs permettent d'émettre de la lumière entre l'UV et le jaune ⁽¹⁴⁹⁾.

I. Autres applications

Avant d'être envisagé pour des applications photovoltaïques, l'InGaN fut principalement étudié pour les LEDs et les diodes laser ⁽¹²⁹⁾, comme mentionné précédemment. En effet, son grand gap direct et sa large couverture spectrale en font un matériau intéressant pour des composants à haut rendement, pouvant résister à de hautes températures, de fortes puissances, et émettant dans l'UV-bleu, gamme spectrale dans laquelle peu de composants sont disponibles ^{(150) (45) (41)}.

Les nitrures ont été également étudiés pour des applications électroniques comme les transistors. La fabrication de transistor à haute mobilité électronique (HEMT) avec l'hétérojonction GaN/Al(In)GaN a été démontrée, présentant une forte discontinuité de bande de conduction à l'interface et la présence d'un champ de polarisation créant un gaz d'électrons à deux dimensions (2DEG) confiné à l'interface ⁽¹⁵¹⁾. De plus, ce type de composant présente une grande tension de claquage pouvant ainsi être utilisé pour des applications de haute puissance. Par ailleurs, un transistor à effet de champ (FET) a été fabriqué par Lin *et al.* ⁽¹⁵²⁾ à partir d'une hétérojonction InN/AlN.

L'InGaN a également des applications dans les télécommunications puisque le gap de l'InN est légèrement en dessous de 1,55 μm . Cette longueur d'onde est importante dans ce domaine puisqu'elle est utilisée dans les fibres optiques pour les communications longue distance ⁽³⁵⁾. Ainsi, avec un faible pourcentage de gallium, l'InGaN ou l'InN, confiné dans un puit quantique, pourrait être utilisé comme source pour ces communications optiques ⁽⁸⁾.

Par ailleurs, la couche d'accumulation des électrons à la surface de l'InN et de l'InGaN riche en indium peut trouver des applications dans les capteurs chimiques ⁽⁸⁾. En effet, Lu *et al.* ⁽¹⁵³⁾ rapportèrent une variation rapide de la concentration et de la mobilité des porteurs en fonction du milieu, comme une exposition à du méthanol et de l'eau, pouvant ainsi donner un moyen rapide de détecter des espèces chimiques.

Enfin, il a été démontré que l'InN pouvait produire une forte émission dans la gamme des térahertz (entre 0,01 et 3 mm, soit entre 100 GHz et 30 THz⁵) ⁽⁸⁾⁽¹⁵⁴⁾⁽¹⁵⁵⁾. L'intérêt de cette gamme spectrale est sa forte pénétration dans des matériaux non conducteurs comme la peau, les vêtements, le papier, etc, trouvant des applications dans la sécurité. Ces rayons sont peu énergétiques et non-ionisant ce qui les rend peu nocifs. Par ailleurs, l'eau présente une forte absorption dans la gamme térahertz ouvrant la voie à des applications médicales et biologiques.

Ainsi, l'étude des nitrures III et de l'InGaN en particulier dépasse largement le cadre des applications photovoltaïques. Néanmoins, les applications optoélectroniques restent la principale source de recherche à cause du manque d'émetteur et de détecteur dans l'UV-bleu.

CONCLUSION DU CHAPITRE : Nous avons donc vu dans ce premier chapitre les caractéristiques et les propriétés de l'InGaN tant sur le plan structural, qu'électronique, optique et thermique. Nous connaissons ses avantages (large gap direct selon toutes les compositions pouvant couvrir quasiment tout le spectre solaire) et des points faibles (grande densité de défauts, concentration élevée d'électrons, croissance difficile). Nous avons détaillé les différents substrats possibles pour l'épitaxie de l'InGaN ainsi que ses conditions de croissance par MOVPE. Enfin, nous avons élargi notre présentation aux autres applications de l'InGaN que le photovoltaïque. Nous allons maintenant passer au deuxième chapitre décrivant l'effet photovoltaïque, les paramètres des cellules solaires et la cellule solaire à base d'InGaN. Afin de mieux comprendre les enjeux, nous décrirons également le spectre solaire arrivant sur la Terre, les autres filières photovoltaïques et le rendement maximum d'une cellule.

⁵ 1 THz est égal à 10^{12} Hz.

II. La cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque correspond à la conversion de la lumière en électricité. Il a été découvert en 1839 par le français Alexandre Edmond Becquerel avec une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydées plongées dans une solution électrolytique acide⁽¹⁵⁶⁾. Mais ce n'est qu'à partir de 1954 que véritablement les premières cellules photovoltaïques apparaissent avec la cellule des laboratoires de la compagnie *Bell Telephone* au silicium montrant 5 % de rendement et pouvant fournir de l'énergie à une charge électrique.

Les principaux matériaux présentant l'effet photovoltaïque sont les semiconducteurs. Ces matériaux ont la caractéristique d'être de mauvais conducteurs et de mauvais isolants, voir Figure II-1. Ils peuvent être caractérisés par leur gap d'énergie interdite, E_g , c'est-à-dire l'énergie à partir de laquelle ils deviennent absorbants et produisent de l'électricité quand ils sont éclairés par une lumière.

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 38}$$

Avec	h	la constante de Planck [$4,136 \times 10^{-15}$ eV.s]
	ν	fréquence du photon [s^{-1}]
	c	la vitesse de la lumière dans le vide [$299\,792\,458$ m.s ⁻¹]
	λ	la longueur d'onde du photon [m]

Si un photon arrive sur un semiconducteur avec une énergie inférieure à son gap d'énergie, il ne sera pas absorbé. Le matériau sera transparent à cette longueur d'onde. A contrario, si l'énergie du photon incident est supérieure au gap d'énergie, le photon sera absorbé et son énergie servira en partie à briser une liaison de valence pour créer une paire électron-trou. L'énergie excédentaire sera transformée en chaleur et transmise au réseau (phonons).

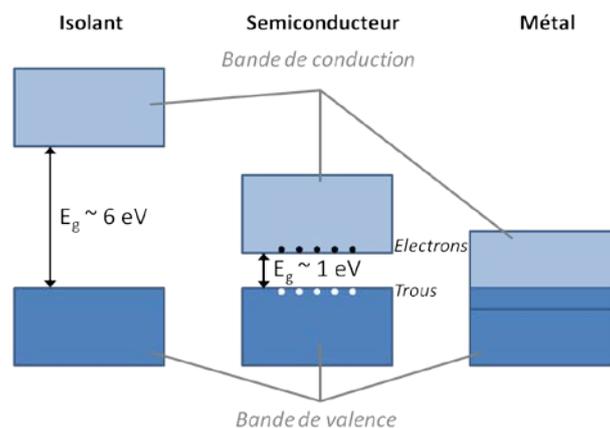


Figure II-1 : Schéma montrant la position des bandes de valence et de conduction dans un isolant, un semiconducteur et un métal. Le gap dans un isolant est plus grand (>6 eV) que dans un semiconducteur (~ 1 eV).

Le gap d'énergie interdite peut également être défini comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. A 0 K, tous les électrons se trouvent dans la bande de valence. Si on apporte une quantité d'énergie supérieure au gap du matériau sous forme de lumière,

de chaleur, ou autre, alors un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction où il pourra participer à la conduction d'un courant électrique.

A. Principe de fonctionnement d'une cellule

1. La jonction PN

Une cellule photovoltaïque est basée sur une jonction PN, c'est-à-dire sur la mise en contact d'un matériau de type P avec un matériau de type N. Si ces derniers sont faits du même matériau, on parle alors d'homojonction. S'ils sont composés de matériaux différents, on parle alors d'hétérojonction. La Figure II-2 explique la création d'une jonction PN.

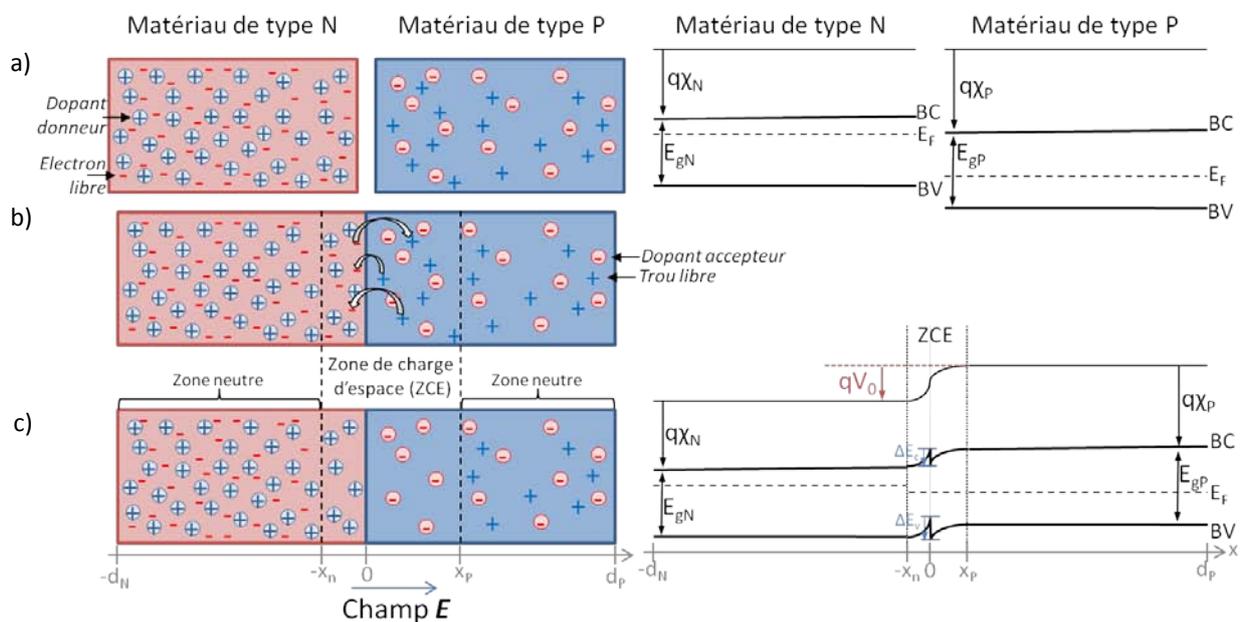


Figure II-2 : Création et diagramme de bande d'une jonction PN. a) Les matériaux N et P ne sont pas encore mis en contact. Les matériaux dopés ont des porteurs libres, des électrons pour le type N et des trous pour le type P. Dans cet exemple, le matériau N est dopé plus fortement que le matériau P. La partie droite montre les diagrammes de bande des deux matériaux avec BC la bande de conduction, BV la bande de valence, E_f le niveau de Fermi, $q\chi$ l'affinité électronique, et E_g le gap d'énergie interdite du matériau. Ici, le matériau P a une affinité électronique et un gap d'énergie plus grand que le matériau N. b) Les matériaux sont mis en contact. Grâce au phénomène de diffusion, les électrons et les trous libres se recombinent (flèches). c) Les porteurs qui ont diffusés ont laissé derrière eux des ions (les dopants) qui créent un champ électrique dans la zone appelée zone de charge d'espace (ZCE) (entre $-x_n$ et x_p dans le diagramme de bande). La charge électrique présente dans la ZCE se traduit, dans le diagramme de bande, par le potentiel qV_0 . La différence d'affinité électronique et de gap entre les deux matériaux pris dans cet exemple, crée des discontinuités de bandes à l'interface (ΔE_c et ΔE_v).

Les matériaux N et P sont des matériaux dopés, ils possèdent un excès de porteurs libres, des électrons pour le matériau N et des trous pour le matériau P. Ces porteurs sont appelés majoritaires. A l'inverse, les trous dans le matériau N et les électrons dans le matériau P sont appelés les porteurs minoritaires. Les matériaux N et P sont électriquement neutres. Dans cet exemple, le matériau N est plus fortement dopé que le matériau P. De plus, nous avons choisi un matériau P possédant une affinité électronique et un gap d'énergie plus grands que ceux du matériau N. Quand ces deux matériaux sont mis en contact les niveaux de Fermi s'équilibrent et les charges opposées s'attirent grâce au phénomène de diffusion (flèches dans la Figure II-2 b). Les électrons vont dans le

matériau de type P (inversement, les trous vont dans le matériau de type N) et se recombinent avec un trou (électron). Les porteurs qui ont diffusés laissent donc des ions derrière eux qui ne sont plus compensés, des cations dans le type N et des anions dans le type P. Ces ions créent un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs. On atteindra alors un équilibre entre diffusion des porteurs libres et champ électrique décrivant une zone chargée électriquement, appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. Sa largeur dépend du dopage et est délimitée dans le schéma par $-x_n$ et x_p . La chute de potentiel entre les matériaux N et P, V_0 , est appelée potentiel de diffusion. Du fait de la différence d'affinité électronique et de gap entre les deux matériaux, des discontinuités de bandes se créent à l'interface, ΔE_c et ΔE_v . Ces dernières peuvent créer des barrières pour les porteurs et ainsi limiter les performances du composant.

a) A l'équilibre thermodynamique

A l'équilibre thermodynamique, l'agitation thermique permet à des électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Ce processus est appelé génération thermique, G_{th} . Au bout d'un certain temps, des électrons de la bande de conduction vont se recombiner avec des trous de la bande de valence, c'est la recombinaison, R . Ce processus est proportionnel à la concentration de porteurs libres, aussi appelés porteurs intrinsèques. A l'équilibre thermodynamique, la génération thermique et la recombinaison se compensent. On a donc :

$$G_{th} = R = \beta n_0 p_0 \quad \text{Eq. 39}$$

Avec	β	une constante
	n_0	la concentration d'électrons à l'équilibre [cm^{-3}], définie par $n_0 = N_c \exp \frac{E_c - E_F}{kT}$ Eq. 40
	p_0	la concentration de trous à l'équilibre [cm^{-3}], définie par $p_0 = N_v \exp \frac{E_F - E_v}{kT}$ Eq. 41
	N_c et N_v	les densités d'état aux bords des bandes de conduction et de valence respectivement [cm^{-3}]
	E_c	l'énergie minimale de la bande de conduction [eV]
	E_v	l'énergie maximale de la bande de valence [eV]
	E_F	l'énergie du niveau de Fermi [eV]
	k	la constante de Boltzmann [$8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$]
	T	la température [K]

Après la formation de la jonction, le niveau de Fermi s'équilibre entre les deux matériaux. On peut alors réécrire les densités de porteurs dans chaque matériau :

$$n_{n0} = N_c \exp \frac{E_{cn} - E_F}{kT} = N_d \quad \text{et} \quad p_{n0} = N_v \exp \frac{E_F - E_{vn}}{kT} = \frac{n_i^2}{N_d} \quad \text{dans le matériau N} \quad \text{Eq. 42}$$

$$n_{p0} = N_c \exp \frac{E_{cp} - E_F}{kT} = \frac{n_i^2}{N_a} \quad \text{et} \quad p_{p0} = N_v \exp \frac{E_F - E_{vp}}{kT} = N_a \quad \text{dans le matériau P} \quad \text{Eq. 43}$$

Avec	n_{n0} et p_{n0}	les concentrations d'électrons et de trous intrinsèques dans le matériau N [cm^{-3}]
	n_{p0} et p_{p0}	les concentrations d'électrons et de trous intrinsèques dans le matériau P [cm^{-3}]
	E_{cn} et E_{vn}	les bords de bande de conduction et de valence dans le matériau N, respectivement [eV]
	E_{cp} et E_{vp}	les bords de bande de conduction et de valence dans le matériau P, respectivement [eV]

N_d	la concentration de dopants donneurs ionisés dans le matériau N [cm^{-3}]
N_a	la concentration de dopants accepteurs ionisés dans le matériau P [cm^{-3}]
n_i	la concentration de porteurs libres intrinsèques [cm^{-3}] définie par $n_i = \sqrt{n_0 p_0}$ Eq. 44

A partir de la concentration de dopants, on peut connaître la densité de charges dans chaque région de la jonction. Par ailleurs, la loi de Gauss permet de relier le champ électrique à la densité de charge, Eq. 45. Il est également possible de relier le champ électrique au potentiel, Eq. 46.

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad \text{Eq. 45}$$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V \quad \text{Eq. 46}$$

Avec	E	le champ électrique [V.m^{-1}]
	ρ	la densité totale de charges, donnée par $\rho = q(p - n + N_d - N_a)$ [C.m^{-3}]
	ϵ	la constante diélectrique ou permittivité diélectrique du matériau ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ avec ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 \sim 8.854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) et ϵ_r la permittivité relative du matériau) [F.m^{-1}]
	V	le potentiel [V]

La densité de charge, le champ électrique et le potentiel dans chaque région de la jonction sont rassemblés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Equations de la densité de charge, du champ électrique et du potentiel dans les différentes régions de la jonction, à savoir le matériau N, la ZCE du côté N, la ZCE du côté P et le matériau P.

	$-d_n < x < -x_n$	$-x_n < x < 0$	$0 < x < x_p$	$x_p < x < d_p$	
ρ	0	qN_d	$-qN_a$	0	
E	0	$\frac{qN_d}{\epsilon}(x + x_n)$	$-\frac{qN_a}{\epsilon}(x - x_p)$	0	Eq. 47
V	V_n	$V_n - \frac{qN_d}{2\epsilon}(x + x_n)^2$	$V_p + \frac{qN_a}{2\epsilon}(x - x_p)^2$	V_p	

Si les paires électron-trous générées par l'agitation thermique sont assez proches de la ZCE, des porteurs minoritaires peuvent atteindre cette dernière par diffusion avant de se recombiner. Une fois dans la ZCE, les porteurs minoritaires sont entraînés par le champ électrique dans l'autre matériau. Ainsi, un électron créé dans le matériau P sera entraîné dans le matériau N et un trou créé dans le matériau N sera entraîné dans le matériau P. Ce phénomène crée donc un courant électrique négatif, aussi appelé courant de saturation inverse ou courant de fuite, J_s , qui est égal et opposé au courant de diffusion à l'équilibre. Ce courant est déterminé par les porteurs minoritaires et dépend donc de la température et de la concentration de dopants dans les matériaux. Les courants d'électrons et de trous totaux traversant la jonction sont donc :

$$J_{ntot} = J_{ndiff} + J_{ninv} = 0 \quad \text{et} \quad J_{ptot} = J_{pdiff} + J_{pinv} = 0 \quad \text{Eq. 48}$$

Avec	J_{ntot} et J_{ptot}	le courant total d'électrons et de trous, respectivement, traversant la jonction [A.cm^{-2}]
	J_{ndiff} et J_{pdiff}	le courant de diffusion des électrons et des trous majoritaires, ou J_s [A.cm^{-2}]

J_{ninv} et J_{pinv} le courant de saturation inverse des électrons et des trous minoritaires, ou $-J_s$ [A.cm⁻²]

En remplaçant les courants de diffusion et inverse par leur expression, on obtient :

$$J_{ntot} = q\mu_n n_p E - qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad \text{Eq. 49}$$

$$J_{ptot} = q\mu_p p_n E - qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad \text{Eq. 50}$$

Avec q la charge élémentaire [1,602×10⁻¹⁹ C]
 μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous, respectivement [m.s⁻¹]
 n_p la concentration des trous dans le matériau P hors équilibre [cm⁻³]
 p_n la concentration des électrons dans le matériau N hors équilibre [cm⁻³]
 D_n et D_p les coefficients de diffusion des électrons et des trous, respectivement [cm².s⁻¹]

Par ailleurs, le potentiel de diffusion de la jonction PN, V_0 , est défini par :

$$V_0 = V_n - V_p = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \quad \text{Eq. 51}$$

Avec V_n et V_p les potentiels dans les matériaux N et P, respectivement [V]

La largeur de la zone de charge d'espace à l'équilibre, W , égale à $W=x_n+x_p$, peut être définie par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} V_0 \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \quad \text{Eq. 52}$$

On a également l'égalité :

$$N_D x_n = N_A x_p \quad \text{Eq. 53}$$

La largeur typique de la zone de charge d'espace est entre 0,1 et 10 μm.

b) Hors équilibre thermodynamique

On s'éloigne de l'équilibre thermodynamique lorsque la jonction est éclairée, ou lorsque l'on y applique une polarisation. L'équilibre entre les courants de diffusion et inverse est modifié. On suppose que l'on est dans le régime de faible injection, c'est-à-dire que la quantité de porteurs créés par l'excitation reste négligeable par rapport au dopage, $\Delta n \ll N_d$. On a :

$$n_i^2 < np \quad \text{Eq. 54}$$

La densité de porteurs dans chaque matériau devient alors :

$$n = n_{n0} + \Delta n = N_c e^{-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}} \quad \text{pour les électrons dans le matériau N} \quad \text{Eq. 55}$$

$$p = p_{p0} + \Delta p = N_v e^{-\frac{E_{Fp} - E_v}{kT}} \quad \text{pour les trous dans le matériau P} \quad \text{Eq. 56}$$

Avec Δn la concentration d'électrons injectés dans le matériau N [cm⁻³]
 Δp la concentration de trous injectés dans le matériau P [cm⁻³]

E_{Fn}	le quasi-niveau de Fermi des électrons [eV]
E_{Fp}	le quasi-niveau de Fermi des trous [eV]

Puisque l'on génère des paires électron-trous, on a autant d'électrons que de trous créés, $\Delta n = \Delta p$. Par ailleurs, la différence entre les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous correspond à la tension d'excitation entre les deux matériaux, V_{exc} , $qV_{exc} = E_{Fn} - E_{Fp}$. Dans le cas d'une polarisation, la tension d'excitation correspond à la tension appliquée aux bornes de la jonction, V_{pol} . Pour une excitation lumineuse, la tension d'excitation est appelée tension de circuit ouvert, V_{co} .

Dans le cas d'une polarisation directe, c'est-à-dire que l'on applique une tension positive, V_D , aux bornes de la jonction, la barrière de potentiel, qV_0 , diminue. En conséquence, le courant des porteurs majoritaires augmente et l'intensité du champ électrique interne diminue, comme le montre les courbes vertes dans la Figure II-3. On a alors injection de porteurs minoritaires dans les zones neutres, des électrons dans le matériau P et des trous dans le matériau N.

Dans le cas d'une polarisation inverse, on applique une tension négative, V_i , aux bornes de la jonction, voir les courbes rouges de la Figure II-3. Le champ électrique interne est plus intense. La largeur de la zone de charge d'espace augmente. La barrière de potentiel qui s'oppose aux porteurs majoritaires est plus grande et il devient négligeable devant le courant inverse.

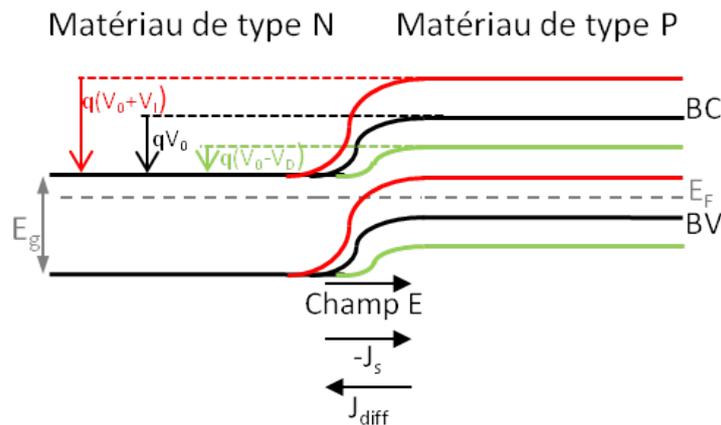


Figure II-3 : Polarisation d'une jonction PN en direct (vert) et en inverse (rouge).

La largeur de la zone de charge d'espace sous polarisation, V , s'écrit alors :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} (V_0 - V) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \quad \text{Eq. 57}$$

Les densités de porteurs minoritaires aux extrémités de la ZCE peuvent se déduire à partir du potentiel :

$$V_{tot} = V_0 - V = (V_n - V_p) - V = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{n_{no}}{n_{po}} \right) = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{p_{po}}{p_{no}} \right) \quad \text{Eq. 58}$$

Avec	V_0	le potentiel de diffusion [V]
	V	le potentiel de polarisation imposé aux bornes de la fonction [V]
	V_n et V_p	les potentiels des matériaux N et P, respectivement [V]

On en déduit qu'aux extrémités de la ZCE, les densités des porteurs majoritaires deviennent :

$$n_{n0}(-x_n) = n_{p0}(x_p)e^{\frac{q(V_0-V)}{kT}} \quad \text{et} \quad p_{p0}(x_p) = p_{n0}(-x_n)e^{\frac{q(V_0-V)}{kT}} \quad \text{Eq. 59}$$

Dans l'hypothèse de faible injection, la densité des porteurs minoritaires injectés est beaucoup plus faible que la densité des porteurs majoritaires, on a $n_n(-x_n) \sim n_{n0}$ et $p_p(x_p) \sim p_{p0}$. On peut alors en déduire les densités de porteurs minoritaires aux extrémités de la jonction :

$$n_p(x_p) = n_{p0}e^{\frac{qV}{kT}} \quad \text{et} \quad p_n(-x_n) = p_{n0}e^{\frac{qV}{kT}} \quad \text{Eq. 60}$$

En dehors de l'équilibre thermodynamique, la recombinaison devient :

$$R = \beta(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad \text{Eq. 61}$$

Lorsque le semiconducteur est éclairé, le taux de génération d'éclairement, G_L , s'ajoute au taux de génération thermique :

$$G = G_{th} + G_L \quad \text{Eq. 62}$$

La variation de la densité des porteurs au cours du temps peut alors s'écrire :

$$\frac{dn_p}{dt} = G_{thn} + G_{Ln} - R_n \quad \text{et} \quad \frac{dp_n}{dt} = G_{thp} + G_{Lp} - R_p \quad \text{Eq. 63}$$

En régime permanent, $\frac{dn_p}{dt}$ et $\frac{dp_n}{dt}$ sont nuls. D'où $G_L = R - G_{th}$

En remplaçant les termes, on obtient :

$$G_{Ln} = \beta(n_{n0} + \Delta n)(p_{n0} + \Delta p) - \beta n_{n0}p_{n0}$$

$$G_{Lp} = \beta(n_{p0} + \Delta n)(p_{p0} + \Delta p) - \beta n_{p0}p_{p0} \quad \text{Eq. 64}$$

Sous faible injection, on a $\Delta n \ll n_{n0}$ dans le matériau N et $\Delta p \ll p_{p0}$ dans le matériau P. On peut alors simplifier :

$$G_{Ln} = \beta n_{n0}(p_n - p_{n0}) = \frac{p_n - p_{n0}}{1/\beta n_{n0}} = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} \quad \text{dans le matériau N} \quad \text{Eq. 65}$$

$$G_{Lp} = \beta p_{p0}(n_p - n_{p0}) = \frac{n_p - n_{p0}}{1/\beta p_{p0}} = \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} \quad \text{dans le matériau P} \quad \text{Eq. 66}$$

Avec τ_n et τ_p les durées de vie des porteurs minoritaires pour les électrons et les trous, respectivement [s]

La génération lumineuse est donc proportionnelle à la densité de porteurs minoritaires créés.

L'expression reliant le courant traversant la jonction et les taux de génération et de recombinaison est l'équation de continuité :

$$\frac{dn}{dt} = G_n - R_n + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dt} = G_p - R_p - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} \quad \text{Eq. 67}$$

En remplaçant les taux de génération et de recombinaison et le courant (Eq. 39, Eq. 49, Eq. 50, Eq. 65 et Eq. 66) dans les équations de continuité, on obtient en régime permanent :

$$\frac{d^2 n_p}{dx^2} + \frac{n_p - n_{p0}}{L_n^2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2 p_n}{dx^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{L_p^2} = 0 \quad \text{Eq. 68}$$

Avec L_n la longueur de diffusion des électrons dans le matériau P, avec $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$
 L_p la longueur de diffusion des trous dans le matériau N, avec $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$

Dans le matériau N, en utilisant les conditions limites $p_n(-x_n) = p_{n0} e^{\frac{qV}{kT}}$ à la limite de la ZCE et $p_n(-d_n) = p_{n0}$ de l'autre côté de la zone neutre de type N (on suppose que la longueur du matériau N est grande devant la longueur de diffusion des porteurs minoritaires), la solution de l'équation différentielle est :

$$p_n(x) = p_{n0} + p_{n0} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x-x_n}{L_p}} \quad \text{Eq. 69}$$

D'où le courant des trous à la limite de la ZCE, côté N :

$$J_p(-x_n) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 70}$$

De la même manière, on obtient dans le matériau P la densité de porteurs minoritaires en fonction de x en utilisant $n_p(x_p) = n_{p0} e^{\frac{qV}{kT}}$ à la limite de la ZCE dans le matériau P et $n_p(d_p) = n_{p0}$ de l'autre côté de la zone neutre :

$$n_p(x) = n_{p0} + n_{p0} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{\frac{x-x_p}{L_n}} \quad \text{Eq. 71}$$

Le courant d'électrons à la limite de la ZCE du matériau P vaut alors :

$$J_n(x_p) = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 72}$$

Si on suppose qu'il n'y a pas de génération, ni de recombinaison dans la ZCE (épaisseur de la ZCE très faible devant la longueur du composant) et que les densités de courants (électrons et trous) sont constantes à travers la jonction, alors la densité de courant totale, J_{tot} , qui traverse la jonction est la somme des courants de diffusion aux extrémités de la ZCE, $J_p(-x_n)$ et $J_n(x_p)$:

$$J_{tot} = J_p(-x_n) + J_n(x_p) = J_S \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 73}$$

Avec $J_S = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n}$ la densité de courant de saturation

2. L'architecture d'une cellule photovoltaïque

De chaque côté de la jonction PN, on dépose des électrodes métalliques afin de collecter les charges photogénérées. Sur la face avant, celle qui reçoit la lumière, l'électrode a une forme de grille afin d'optimiser la collecte des porteurs tout en laissant passer la lumière. Si la grille est trop espacée, la lumière pourra passer facilement, de nombreuses charges seront créées, néanmoins, une

partie des porteurs n'aura pas le temps d'être collectée avant de se recombinaison. A l'opposé, si la grille est trop resserrée, tous les porteurs pourront être collectés, cependant moins de lumière pourra passer et être absorbée par le matériau créant ainsi moins de charges.

Pour certaine technologie, il est possible d'utiliser des électrodes transparentes comme l'ITO (oxyde d'indium-étain) ou le ZnO. Dans ce cas, le problème de la grille ne se pose plus puisque cette couche recouvre toute la cellule.

Sur la face arrière, un contact métallique « plein » est déposé. Cette couche sert également de couche réfléchissante pour les photons qui n'ont pas été absorbés à leur premier passage.

Pour l'InGaN et le GaN, les contacts sont des alliages de métaux. Pour l'InGaN type N, on utilise généralement l'alliage titane-aluminium-or et pour l'InGaN de type P, l'alliage nickel-or.

Afin de minimiser les pertes liées à la réflexion de rayons lumineux à la surface de la cellule, une couche antireflet est le plus souvent déposée sur la face avant. La technique la plus utilisée est une texturation de la surface en forme de pyramides (Figure II-4 et Figure II-6) ou de pyramides inversées (Figure II-7)⁽¹⁵⁷⁾. Cette texturation peut se faire au niveau du substrat (Figure II-7), dans ce cas toutes les couches déposées ensuite présentent la même texturation, ou bien seulement sur la dernière couche déposée (Figure II-6). Le but de cette structure est double, premièrement, elle permet de minimiser les réflexions directes à la surface grâce aux facettes, et deuxièmement, elle piège la lumière à l'intérieur du composant à l'aide de réflexions totales internes.

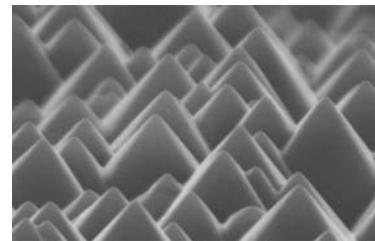


Figure II-4 : Image MEB de la surface d'une couche de silicium texturée en forme de pyramides⁽²³⁴⁾.

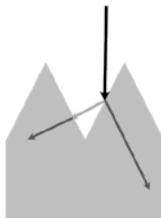


Figure II-5 : Schéma de fonctionnement de la texturation de surface pour les couches antireflets.

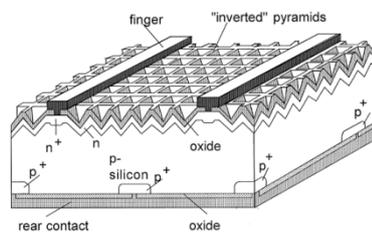


Figure II-6 : Structure de la cellule PERL à base de silicium avec une texturation de pyramides inversées en face avant⁽¹⁵⁷⁾.

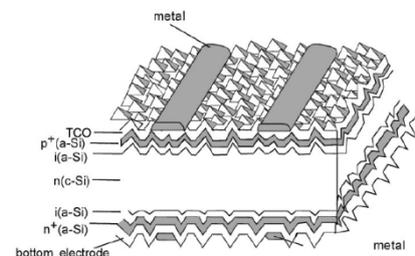


Figure II-7 : Structure de la cellule HIT à base de silicium avec une texturation de toutes ses couches⁽¹⁵⁷⁾.

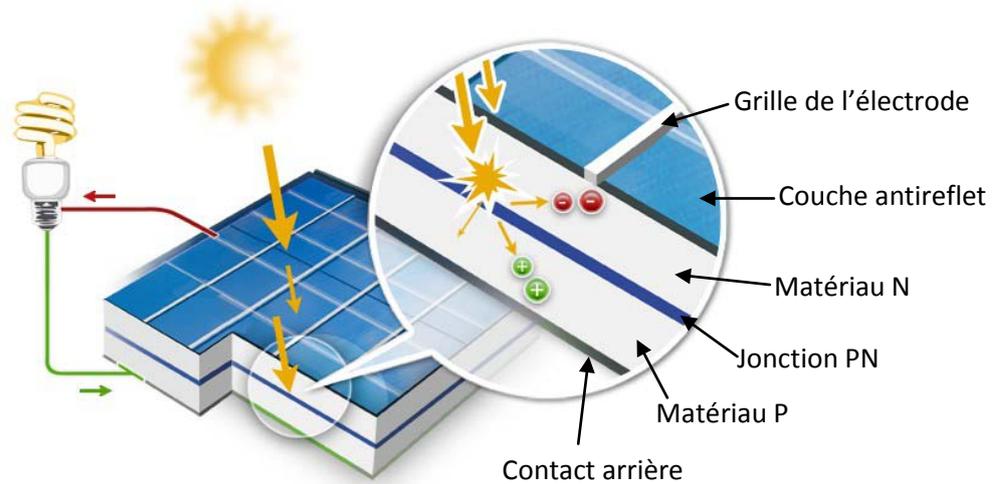


Figure II-8 : Schéma d'une cellule solaire avec la jonction PN, les électrodes, la couche antireflets, et une charge électrique (ici ampoule) ⁽¹⁵⁸⁾.

La Figure II-8 montre l'architecture d'une cellule photovoltaïque typique avec la jonction PN, la couche antireflet, les électrodes sur les faces avant et arrière.

Les cellules photovoltaïques industrielles en silicium sont généralement dimensionnées par carrés de 10 ou 15 cm de côté. Cependant, ces dimensions dépendent de la filière. Par exemple, dans la filière III-V à concentration, les cellules sont beaucoup plus petites, de l'ordre du centimètre carré (voir II.D. *Les différentes filières du photovoltaïque* et II.2. *Multi-jonctions*). Plusieurs sont ensuite connectées les unes aux autres en série, afin d'augmenter la tension de sortie, et en parallèle, afin d'augmenter le courant. Les cellules photovoltaïques forment alors un module photovoltaïque. Par exemple, le module HIT-N235SE10 de Sanyo présente une puissance maximale de 235 W avec 72 cellules (6 x 12). Les cellules sont des hétérojonctions de silicium composées de silicium monocristallin mince et de couches ultrafines de silicium amorphe sur les faces avant et arrière. Ce panneau produit une tension maximale de sortie de 43 V et un courant maximum de sortie de 5,48 A ⁽¹⁵⁹⁾.

3. Paramètres d'une cellule photovoltaïque

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire idéale à jonction PN, décrite précédemment, peut être représenté par une diode (pour modéliser la jonction PN) et un générateur de courant continu, I_{ph} (pour modéliser le courant photogénéré), comme le montre la Figure II-9.

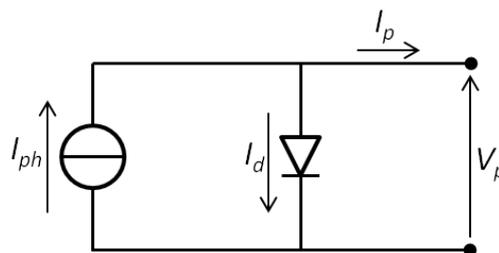


Figure II-9 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale à jonction PN.

Avec I_p le courant total produit par la cellule [A]
 I_d le courant traversant la diode [A]

V_p tension délivrée par la cellule [V]

En réalité, plusieurs facteurs diminuent le rendement de conversion photovoltaïque. Premièrement, des recombinaisons électrons-trous peuvent exister dans la ZCE à cause d'états localisés dans le gap d'énergie des matériaux réduisant le courant. Ce phénomène peut se représenter par une deuxième diode en parallèle, I_{d2} . Ensuite, les contacts électriques sur chaque matériau collectant les charges ne sont pas parfaitement ohmiques. On peut modéliser ceci par une résistance, dite de série, R_S . Enfin, il existe des courants de fuite aux bords de la jonction qui peuvent être représentés par une résistance en parallèle de la diode, R_p . En intégrant tous ces paramètres, on obtient alors le circuit électrique suivant de la Figure II-10.

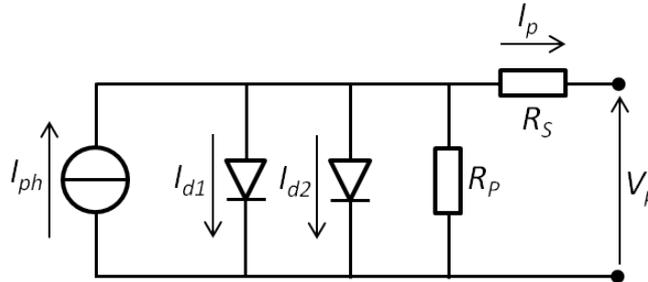


Figure II-10 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque prenant en compte les différentes pertes, modèle à deux diodes.

Il est possible de simplifier ce schéma en supprimant la deuxième diode liée aux recombinaisons dans la ZCE et en introduisant un coefficient d'idéalité, n_{id} :

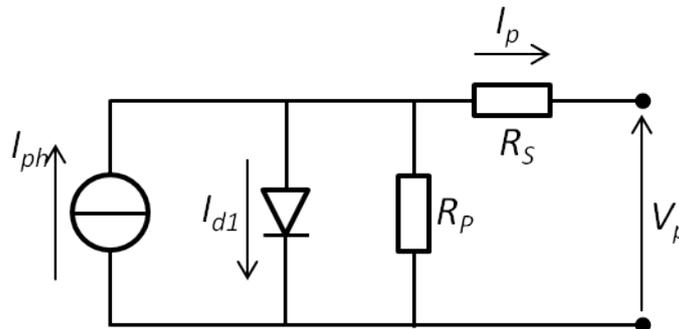


Figure II-11 : Schéma équivalent d'une cellule solaire à une diode avec pertes et un coefficient d'idéalité.

On peut alors exprimer le courant I_p en fonction de la tension appliquée, V_p , de manière générale avec l'expression :

$$I_p(V_p) = I_S \left(e^{\frac{q(V_p + R_S I_p)}{n_{id} k T}} - 1 \right) + \frac{V_p + R_S I_p}{R_p} - I_{ph} \quad \text{Eq. 74}$$

Avec I_S le courant de saturation [A]
 R_S la résistance série du circuit [Ω]
 R_p la résistance parallèle du circuit [Ω]
 n_{id} le coefficient d'idéalité de la diode, typiquement $n_{id}=1,1-1,5$
 I_{ph} le courant photogénéré [A]

Pour les cellules de bonne qualité, R_p est supérieure à 10 k Ω et R_S est inférieure à 1 Ω . Si la résistance parallèle est très élevée, on peut négliger le deuxième terme de droite de l'équation Eq. 74. A $I_p=0$, on peut alors exprimer simplement la tension, aussi appelée tension de circuit ouvert, V_{co} :

$$V_{co} = \frac{n_i a k T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right) \quad \text{Eq. 75}$$

De ma même manière, à $V_p=0$, on peut déterminer le courant de court-circuit, I_{cc} :

$$I_{cc} \approx -I_{ph} \quad \text{Eq. 76}$$

Afin d'établir le rendement d'une cellule, on effectue une caractéristique courant-tension, $I(V)$. Pour cela, on mesure généralement le courant de la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes, voir Figure II-12. Il est également possible de faire varier la charge et mesurer le courant et la tension.

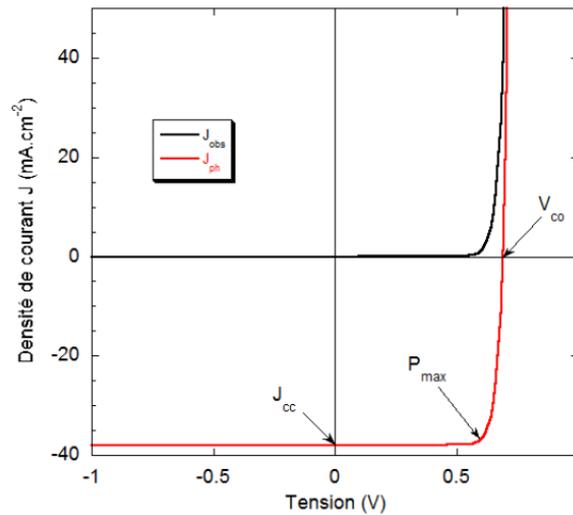


Figure II-12 : Caractéristique $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité (noir) et sous éclairage AM1.5 (rouge).

Le rendement de conversion est donné par l'expression :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} V_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \quad \text{Eq. 77}$$

Avec P_{max} la puissance maximale fournie par la cellule [W.m^{-2}]
 I_{max} le courant maximal délivré par la cellule [A]
 V_{max} la tension maximale délivrée par la cellule [V]
 P_{in} la puissance incidente [W.m^{-2}], généralement le spectre AM1.5 ($P_{in}=100 \text{ mW.cm}^{-2}$) (voir II.B. *Spectre solaire*)
 FF le facteur de forme
 I_{cc} le courant de court-circuit [A]
 V_{co} la tension de circuit ouvert [V]

Le facteur de forme, FF , caractérise la forme de la caractéristique $I(V)$ de la cellule entre I_{cc} et V_{co} . Si on obtient une forme plutôt carrée, le facteur de forme sera élevé. Si au contraire, on a plutôt une forme triangulaire, le facteur de forme sera petit et le rendement sera donc faible. Physiquement, ce paramètre rend compte des pertes, notamment du coefficient d'idéalité et des résistances série et parallèle. Il est défini par :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} \cdot V_{co}} \quad \text{Eq. 78}$$

Ces expressions montrent que les caractéristiques dépendent du matériau, de la température et de l'éclairement. Le point de fonctionnement optimum d'une cellule solaire est donc en P_{max} , où le produit $I.V$ est maximum. Sous un spectre AM1.5 à 25°C, cette puissance maximale est aussi appelée puissance crête et sert de référence pour comparer différentes cellules, voir la courbe rouge dans la Figure II-13.

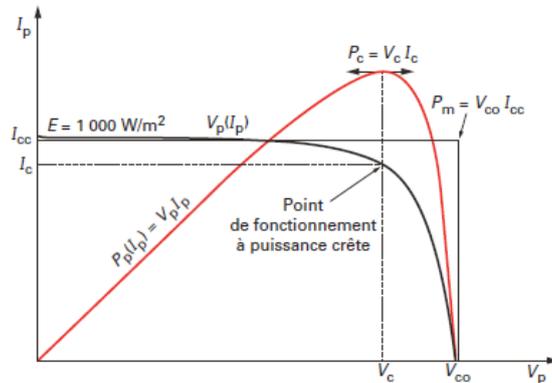


Figure II-13 : Caractéristiques $I(V)$ (courbe noire) et puissance d'une cellule photovoltaïque éclairée sous AM1.5 (courbe rouge) ⁽¹⁶⁰⁾.

B. Spectre solaire

L'énergie annuelle moyenne reçue en provenance du soleil, ou irradiance, sur la haute atmosphère terrestre est de 1348 W/m^2 selon la référence ASTM G173-03 ⁽¹⁶¹⁾. Au niveau de la France, elle est de $1000,4 \text{ W/m}^2$ en moyenne par an ⁽¹⁶¹⁾. Cependant, une partie importante du rayonnement incident est réfléchi par les nuages ou est absorbée par l'atmosphère (eau, ozone, dioxyde de carbone, etc.), voir Figure II-14. Ces pertes peuvent atteindre 50 % du rayonnement incident. De plus, ces phénomènes modifient le spectre solaire incident comme le montre la Figure II-15.

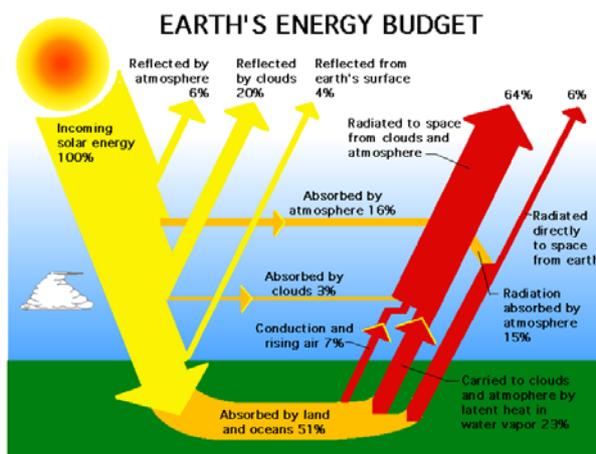


Figure II-14 : Bilan énergétique de la Terre ⁽¹⁶²⁾.

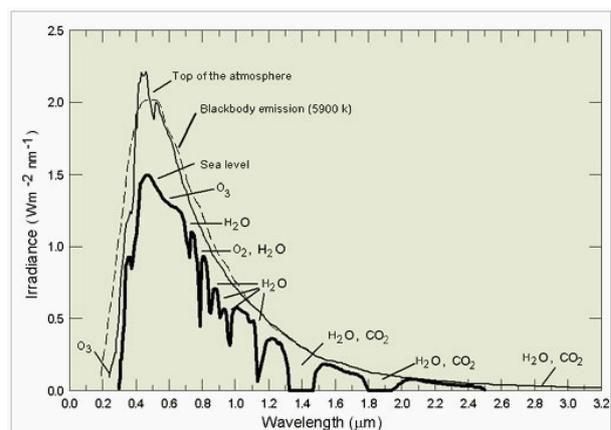


Figure II-15 : Irradiance dans la haute atmosphère et au niveau de la mer montrant les différentes absorptions dues aux gaz de l'atmosphère. La courbe en pointillés représente le spectre d'émission du corps noir à 5 900 K ⁽¹⁶³⁾.

Le rayonnement global au sol est donc fonction de la composition et de l'épaisseur d'atmosphère traversée par les rayons lumineux. Afin de caractériser le spectre solaire incident, on a créé le

paramètre AM, pour *Air Mass*, caractérisant la longueur de l'atmosphère parcourue. Son unité est égale à l'épaisseur de l'atmosphère à l'équateur, soit = 7,8 km. Dans l'espace, hors atmosphère, on est à AM0. Au niveau de l'équateur, on est à AM1. Sous environ 45° de latitude (Paris) ou avec un soleil au zénith à 48,2° au dessus de l'horizon, on est dans les conditions AM1.5. Ces dernières conditions AM1.5 servent aujourd'hui de norme pour comparer différentes cellules en se plaçant à 25°C et avec un vent de 1 m/s⁽¹⁶³⁾. Enfin, aux pôles ou avec un soleil au zénith à 30° au dessus de l'horizon (hiver), on est dans les conditions AM2. Ces différents spectres et leur schéma correspondant sont représentés dans la Figure II-16 et la Figure II-17.

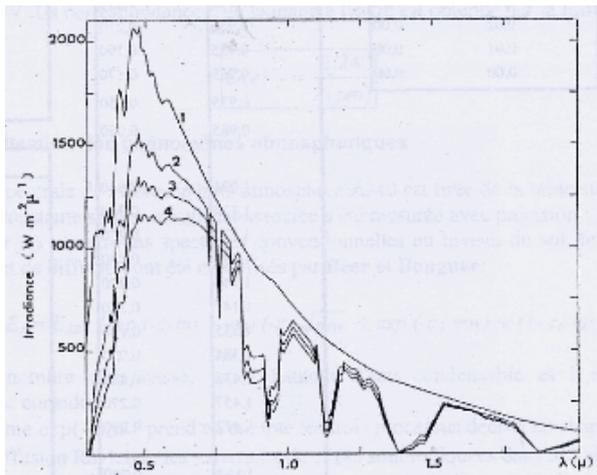


Figure II-16 : Spectres d'irradiance en fonction de la longueur d'onde montrant les spectres AM0 (courbe 1), AM1 (courbe 2), AM1.5 (courbe 3) et AM2 (courbe 4)⁽¹⁶³⁾.

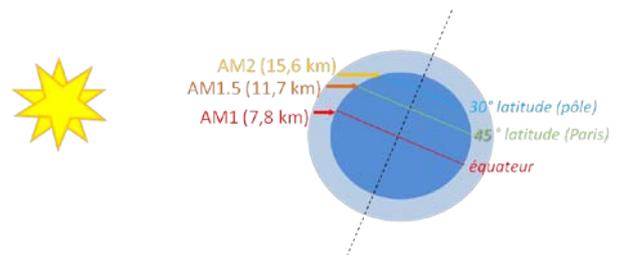


Figure II-17 : Schéma de la Terre et de son atmosphère montrant les paramètres AM1, AM1.5 et AM2.

En plus de facteurs physiques (absorption de l'atmosphère et inclinaison de la Terre), l'irradiance dépend également de facteurs géographiques et climatiques. Par exemple, les hautes montagnes présentent une plus grande irradiance puisque l'épaisseur de l'atmosphère à traverser est plus faible (voir par exemple l'Himalaya dans Figure II-18). Par ailleurs, du fait de la circulation des masses d'air dans l'atmosphère, l'équateur se retrouve souvent sous une couche de nuages (condensation de l'air chaud en altitude), alors que les tropiques sont des régions arides, sans nuages, montrant ainsi les plus fortes irradiances, voir Figure II-18.

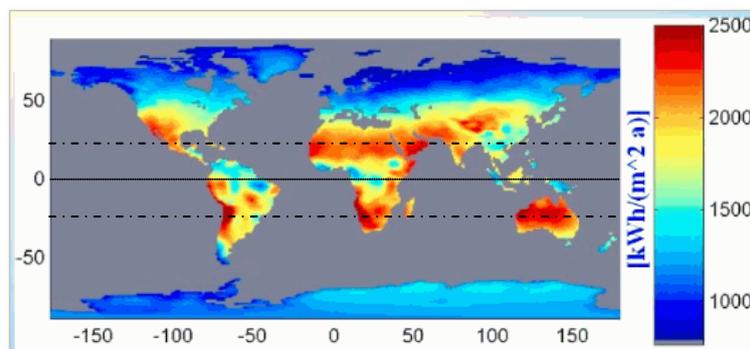


Figure II-18 : Energie incidente à la surface de la Terre en kWh/m².an. Le trait en points représente l'équateur et les deux traits en tirets sont les tropiques du Cancer et du Capricorne⁽¹⁶⁴⁾.

La Figure II-19 et la Figure II-20 montrent l'énergie incidente annuelle moyenne à la surface de la Terre en France et en Europe. On observe que le Sud de la France et la zone Méditerranéenne sont les territoires possédant les plus forts potentiels pour la fabrication d'électricité solaire.

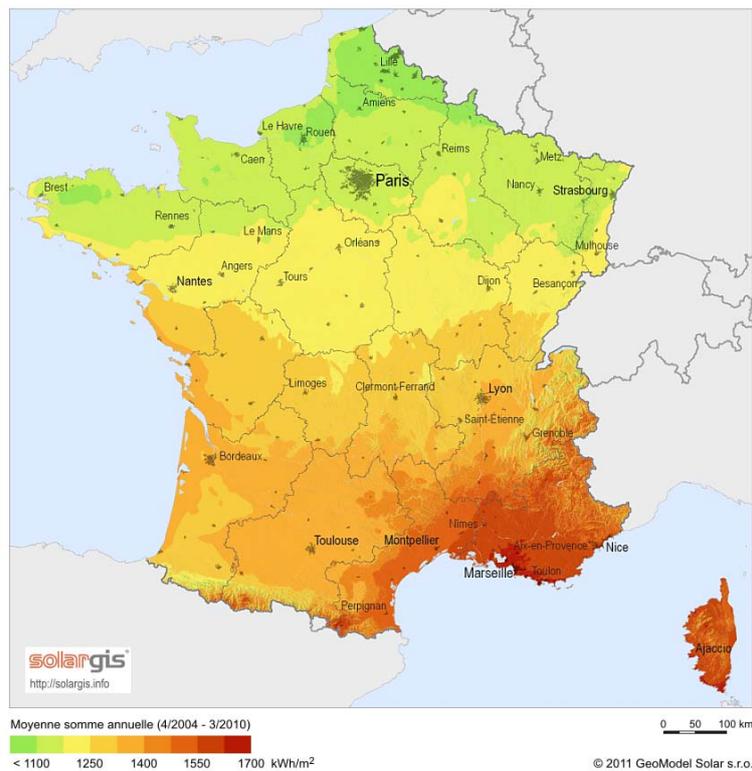


Figure II-19 : Energie incidente annuelle moyenne à la surface de la Terre en France, en kWh/m²an ⁽¹⁶⁵⁾.

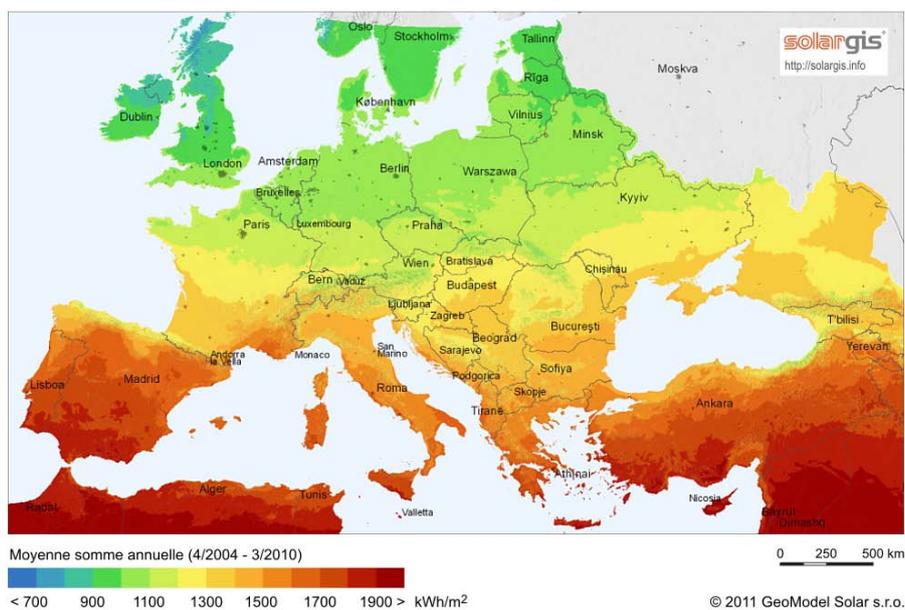


Figure II-20 : Energie incidente annuelle moyenne à la surface de la Terre en Europe, en kWh/m²an ⁽¹⁶⁵⁾.

C. Rendement théorique maximum

Le rendement théorique maximum est déterminé à partir du spectre solaire et du calcul du courant d'une cellule idéale en tenant compte des pertes dues, d'une part à l'absorption incomplète des photons dans l'infrarouge (due au gap d'énergie), et d'autre part à l'excès d'énergie des photons dans ultraviolets (thermalisation).

Le premier élément pour obtenir le rendement maximum d'une cellule photovoltaïque est le choix d'un matériau adapté au rayonnement incident. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le maximum d'énergie solaire se situe entre 500 et 700 nm (entre 2,5 et 1,5 eV) (Figure II-15 et Figure II-16). Il faut donc utiliser un semiconducteur possédant un gap d'énergie proche de cette gamme d'énergie. La Figure II-21 présente le spectre solaire AM1.5 et les gaps d'énergie des principaux semiconducteurs, ainsi que le recouvrement du spectre solaire par l'InGaN. On rappelle que les semiconducteurs peuvent absorber une partie de l'énergie au dessus de leur gap (longueurs d'onde plus petites). Toutefois, une partie de cette énergie est perdue en chaleur. D'après cette figure, on observe que l'alliage CIGS, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), le CdTe et l'GaAs possèdent des gaps d'énergie intéressants pour la conversion photovoltaïque en utilisant une simple jonction. Pour l'application de multi-jonctions, l'InGaN est le matériau qui possède la plus large gamme spectrale.

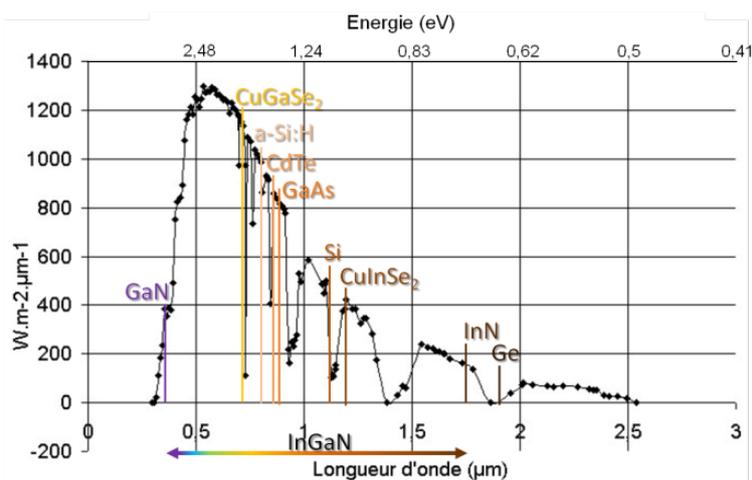


Figure II-21 : Spectre solaire AM1.5 et gap d'énergie des principaux semiconducteurs. La double flèche en bas du graphique montre le recouvrement du spectre solaire par le gap de l'InGaN.

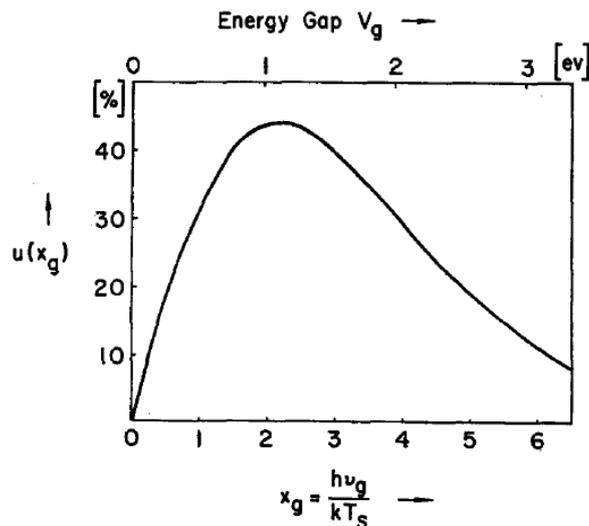


Figure II-22 : Rendement théorique maximum en fonction du gap d'énergie ⁽¹⁶⁶⁾.

La Figure II-22 présente le rendement théorique maximum en fonction du gap d'énergie. On observe qu'un rendement de 44 % pourrait être atteint avec un matériau possédant un gap de 1,1 eV ⁽¹⁶⁶⁾.

Outre le caractère déterminant du gap, les autres facteurs de choix d'un matériau portent sur la disponibilité du matériau à l'état cristallin, la température de fonctionnement (pour les systèmes à concentration solaire) et la facilité de créer une jonction dans ce matériau.

Une fois que le ou les matériaux de la jonction PN sont optimisés, il faudra également optimiser l'absorption de la lumière avec une couche antireflet par exemple, ainsi que la collection du courant, la réduction des pertes, etc. afin d'obtenir un système optimisé.

D. Les différentes filières du photovoltaïque

La Figure II-23 présente les rendements record dans les différentes filières photovoltaïques. A ce jour, le plus haut rendement obtenu est de 43,5 % avec une cellule triple-jonction accordée en maille, sous concentrateur (x418 soleils), par l'entreprise *Solar Junction* ⁽¹⁶⁷⁾. Cette technologie de cellules multi-jonctions à base de matériaux III-V présente depuis longtemps les plus hauts rendements. C'est pourquoi elle est aujourd'hui principalement utilisée pour l'alimentation des satellites. Néanmoins, son coût reste très élevé, rendant impossible son utilisation pour des applications terrestres. Si on ne regarde que les simples jonctions en matériau III-V, le plus haut rendement a été présenté avec du GaAs par l'institut pour les systèmes à énergie solaire de Fraunhofer (FHG-ISE), avec 29,1 % sous 117 soleils.

Le silicium sous toutes ses formes domine le marché des applications terrestres. La filière du silicium monocristallin a l'avantage de présenter les plus hauts rendements de conversion avec un record à 27,6 %, par l'entreprise Amonix, sous concentrateur (x92 soleils). Les modules commerciaux présentent des rendements entre 12 et 18 %. Cependant, cette filière est la plus coûteuse des filières silicium.

Le silicium polycristallin est le matériau le plus répandu pour les panneaux solaires commerciaux grâce à son faible coût et son rendement intéressant. Les rendements des modules commerciaux se situent entre 12 et 15 %. Au niveau de la recherche, le FhG-ISE a rapporté un rendement de 20,4 %.

La filière du silicium en couche mince est celle qui possède les rendements les plus bas de la filière silicium avec 12,5 % en recherche, obtenu par *United Solar* et entre 6 et 9 % pour les modules commerciaux. Le silicium en couche mince est un film très fin (quelques centaines de nanomètres) de silicium amorphe hydrogéné formant une jonction P-i-N déposée sur un substrat de verre ou céramique. Malgré son faible rendement, cette technologie possède les coûts de fabrication les plus bas grâce à la faible quantité de matériau nécessaire et à son procédé de fabrication basse température.

La filière des matériaux en couche mince est dominée par le Cu(In,Ga)Se_2 , ou CIGS, avec un record à 20,3 % obtenu par le centre pour la recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène (*Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff, ZSW*). Depuis son arrivée sur le marché, cette filière est en pleine expansion. Elle présente, en effet, des performances équivalentes au silicium polycristallin avec un coût inférieur grâce à un dépôt rapide nécessitant peu d'énergie (par rapport au silicium polycristallin) et avec la possibilité de couvrir de grandes surfaces. Par ailleurs, les cellules en couches minces présentent un grand intérêt pour des applications photovoltaïques flexibles.

Enfin, les cellules photovoltaïques émergentes se caractérisent par la plus haute augmentation de rendement sur ces cinq dernières années. Elles sont composées des cellules solaires organiques, des cellules à nanostructures et des cellules à colorant. Ces dernières sont d'ailleurs les plus performantes de cette catégorie avec un rendement de 11,4 % obtenu par l'institut national pour la science des matériaux au Japon (NIMS).

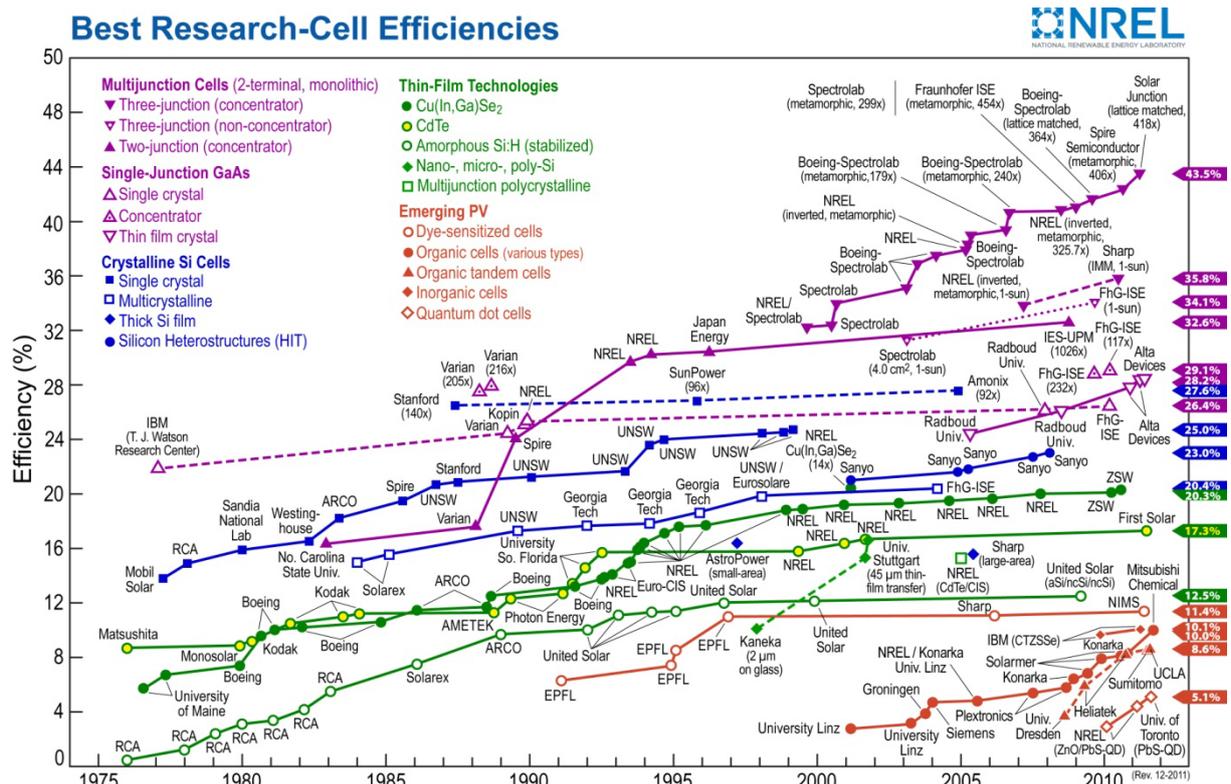


Figure II-23 : Rendements record de cellules photovoltaïques dans les différentes filières ⁽¹⁶⁸⁾.

E. Cellule photovoltaïque à base d'InGaN

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les cellules photovoltaïques présentant les plus hauts rendements, en simple et multi-jonctions, sont composées de matériaux III-V. L'alliage InGaN, faisant également partie de cette catégorie de matériaux, possède aussi un fort potentiel pour des cellules solaires à haut rendement. L'avantage principal de cet alliage est son gap modulable sur quasiment tout le spectre solaire (pour plus de détails, voir le paragraphe I.1.a) *Evolution du gap d'énergie dans l'InxGa1-xN*. Il reste cependant encore de nombreux problèmes technologiques à résoudre. Dans cette section, nous faisons un état de l'art de la filière InGaN, de la simple jonction aux concepts de cellules tandem à hétérojonction.

1. Simple jonction

Le matériau InGaN fut proposé pour la première fois pour des applications photovoltaïques en 2003 par J. Wu *et al.* ⁽¹¹⁶⁾ en mettant en avant son gap d'énergie modulable et sa résistance aux radiations de haute énergie. Depuis, la fabrication de cellules photovoltaïques à base d'InGaN a été réalisée avec une homojonction PN ^{(169) (170)} ou PiN ⁽¹⁷¹⁾ sur GaN, ou sur AlN ⁽¹⁷²⁾. Des structures en double hétérojonction P-GaN/i-InGaN/N-GaN, plus faciles à fabriquer, furent également largement étudiées ^{(173) (174) (175) (176) (177) (178) (179)}.

A ce jour, Jani *et al.* ⁽¹⁸⁰⁾ ont rapporté les meilleures performances avec une cellule montrant 2,4 V de V_{co} , 3,7 mA/cm² de J_{cc} et un FF de 0,78. Pour obtenir ces valeurs, ils ont utilisé le spectre d'un soleil amplifié dans la gamme UV, sans pourtant donner sa puissance incidente. Si on utilise la

puissance au niveau AMO, on obtient une puissance maximum de $5,14 \text{ mW/cm}^2$ (ou un rendement de $5,14 \%$). Le schéma de la structure est montré dans la Figure II-24, ainsi que sa caractéristique associée dans la Figure II-25.

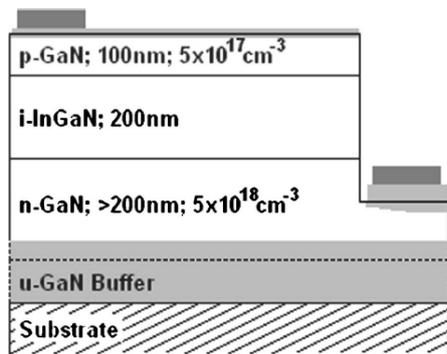


Figure II-24 : Schéma de la cellule solaire PiN en double hétérojonction fabriquée et caractérisée par Jani *et al.*⁽¹⁸⁰⁾

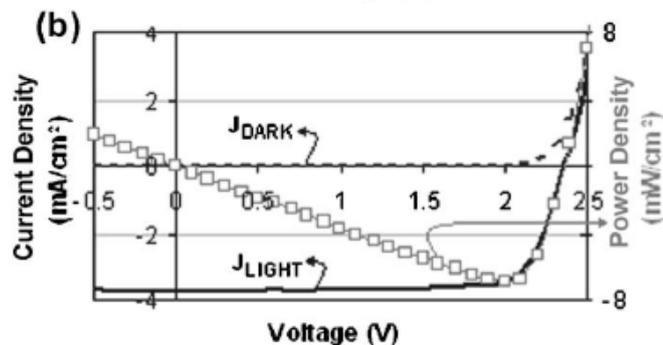


Figure II-25 : Caractéristique courant-tension obtenue par Jani *et al.* montrant un rendement de $6,93 \%$, avec un V_{co} de $2,4 \text{ V}$, un J_{cc} de $3,7 \text{ mA/cm}^2$ et un FF de $0,78$ ⁽¹⁸⁰⁾.

Neufeld *et al.*⁽¹⁷³⁾ ont également rapporté des résultats intéressants avec un V_{co} de $1,81 \text{ V}$, un J_{cc} de $4,2 \text{ mA/cm}^2$ et un FF de $0,753$, donnant une puissance maximum de $4,25 \text{ mW/cm}^2$ sous un spectre AMO.

Dans le but d'améliorer le rendement, des puits quantiques (*MQW* pour *Multiple Quantum Wells*) InGaN/GaN ont été testés en tant que couche active^{(181) (182) (183) (184) (185)}. Ces puits quantiques sont généralement pris en sandwich entre deux couches de GaN P et N. Le principal avantage de ce type de structure est sa qualité cristalline supérieure grâce à la conservation de l'InGaN contraint, en dessous de l'épaisseur critique (voir I.3. *Épaisseur critique*). La simulation d'une telle structure par Asgari *et al.*⁽¹⁵¹⁾ présentait un rendement de 35% . A ce jour, le meilleur rendement obtenu expérimentalement est de $2,95 \%$ par Dahal *et al.*⁽¹⁸⁴⁾

L'amélioration de la qualité cristalline est un point clé pour l'obtention de hauts rendements. Une autre méthode est la texturation du substrat. L'autre avantage de cette méthode est la diffusion de la lumière au niveau du substrat, augmentant son absorption. Lee *et al.*⁽¹⁸⁶⁾ utilisèrent cette technique sur un substrat saphir avec une cellule d'InGaN en double hétérojonction avec des puits quantiques. Liao *et al.*⁽¹⁸⁷⁾, pour leur part, utilisèrent un motif différent sur un substrat saphir avec une simple hétérojonction P-InGaN/i-InGaN/N-GaN. Néanmoins, les rendements obtenus restent autour du pourcent.

Les cellules à base d'InGaN présentent souvent de forts courants de fuites à cause de la mauvaise qualité du matériau. Sang *et al.*⁽¹⁸⁸⁾ insérèrent une couche ultra-fine d'AlN entre les couches P-InGaN et i-InGaN d'une cellule à homojonction afin de limiter ce courant de fuite et de supprimer les recombinaisons non-radiatives.

Une autre approche pour l'augmentation du rendement est l'optimisation de l'absorption de la lumière à l'aide d'une couche antireflet. Un traitement antireflet formé d'une multi-couche de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ à la surface d'une simple hétérojonction P-InGaN/i-InGaN/N-GaN a été étudié par Lee *et al.*⁽¹⁸⁹⁾ Par ailleurs, Fu *et al.*⁽¹⁹⁰⁾ travaillèrent sur une couche de SiO_2 nanostructurée en nid d'abeille.

Depuis quelques années, la plasmonique est entrée dans le domaine du photovoltaïque avec la perspective d'augmenter les rendements. Pryce *et al.*⁽¹⁹¹⁾ étudient l'impact de nano-particules à la surface d'une structure à hétérojonctions P-GaN/P-AlGaN/(1 puit quantique d'InGaN)/N-GaN.

Par ailleurs, Chen *et al.*⁽¹⁷²⁾ et Cai *et al.*⁽¹⁹²⁾ ont étudié les caractéristiques courant-tension de cellules à homojonction P-InGaN/i-InGaN/N-InGaN en fonction du pourcentage d'indium. Ce dernier variait entre 0,02 et 30 %. Néanmoins, les meilleures performances ont été atteintes avec les cellules possédant le moins d'indium. La qualité cristalline du matériau était encore au cœur du problème.

Enfin, pour palier au problème du dopage P difficile de l'InGaN, Xue *et al.*⁽¹⁹³⁾ proposent une diode Schottky Au/Pt/i-InGaN/i-GaN. La cellule présente une puissance maximum de 2,87 %.

Toutes ces cellules expérimentales sont donc bien en dessous des rendements théoriques que l'on attend avec cette technologie. Ces faibles performances traduisent les difficultés d'incorporation de l'indium dans le GaN et de formation d'un contact ohmique entre le métal et le GaN-P. Elle faut donc trouver de nouvelles conceptions afin de contourner ces problèmes.

2. Multi-jonctions

La technologie des cellules multi-jonctions permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire et ainsi d'obtenir de meilleurs rendements. Pour cela, plusieurs jonctions P-N, possédant des gaps d'énergie différents, sont empilées. Les cellules du haut ont un gap optimisé pour les petites longueurs d'onde dans le bleu (grandes énergies). Les cellules du milieu possèdent un gap dans le visible ou le proche infrarouge. Enfin, les cellules du bas ont un gap optimisé dans l'infrarouge moyen et les grandes longueurs d'onde (petites énergies). Les cellules sont connectées en série grâce à des jonctions tunnel. Le plus souvent, ces cellules sont composées de trois jonctions, mais idéalement, il faudrait un très grand nombre de jonctions afin de capter au mieux le spectre solaire. La Figure II-26 présente l'absorption du spectre solaire pour une cellule triple-jonctions et la Figure II-27 montre le schéma de la structure d'une telle cellule.

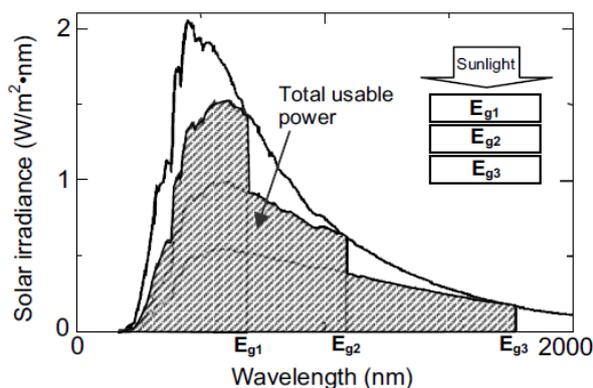


Figure II-26 : Recouvrement du spectre solaire par une cellule triple-jonctions avec E_{g1} , E_{g2} et E_{g3} les gaps de la cellule *top*, *middle* et *bottom*, respectivement ($E_{g1} > E_{g2} > E_{g3}$)⁽¹⁹⁴⁾.

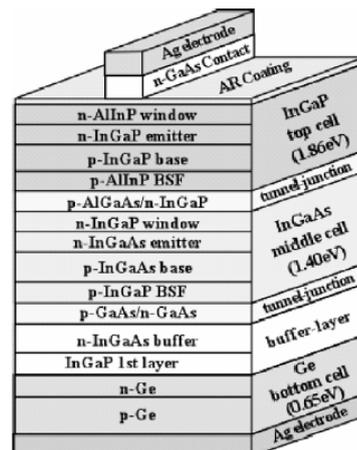


Figure II-27 : Schéma d'une cellule triple-jonctions. La cellule *top* a un grand gap pour absorber les photons dans le bleu. Le cellule *middle* a un gap dans le proche infrarouge, et la cellule *bottom* a un petit gap dans l'infrarouge pour capter les photons de petite énergie. Les cellules sont connectées entre elles par les jonctions tunnel. La couche tampon entre Ge et InGaAs sert à adapter leur paramètre de maille⁽¹⁹⁵⁾.

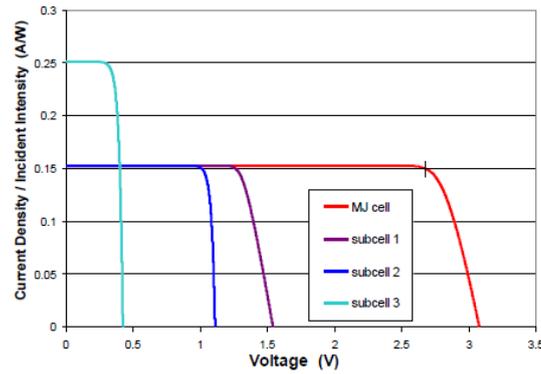


Figure II-28 : Caractéristiques courant-tension sous illumination de chaque sous-cellule et de la cellule triple-jonctions GaInP (cellule 1)/GaInAs (cellule 2)/Ge (cellule 3) complète ⁽¹⁹⁶⁾.

La Figure II-28 montre les caractéristiques courant-tension d'une cellule triple-jonctions GaInP/GaInAs/Ge, ainsi que celles de chaque sous-cellule. La cellule qui a le plus petit gap, ici Ge (cellule 3), possède la plus grande densité de courant. En effet, du fait de son faible gap, la plupart des photons arrivant sur la cellule Ge ont une énergie égale ou supérieure à son gap produisant une forte densité de courant. Quand le gap augmente, la tension augmente également mais de moins en moins de photons ont une énergie suffisante pour être absorbés, réduisant la densité de courant de la cellule. Dans ce type de cellule GaInP/GaInAs/Ge, les deux premiers matériaux sont des alliages très proches produisant la même densité de courant. La courbe rouge de la Figure II-28 correspond à la cellule triple-jonctions complète. Puisque les cellules sont connectées en série, le courant de court-circuit, J_{cc} , correspond au plus petit des courants sortant des sous-cellules, et la tension de circuit ouvert, V_{co} , est la somme des V_{co} des sous-cellules.

Afin d'atteindre de hauts rendements, on optimise chaque sous-cellule par simulation. La Figure II-29 présente un exemple de simulation du rendement d'une cellule triple-jonctions sous un spectre AM1.5 sans concentrateur, avec le plus petit gap fixé à 0,7 eV. D'après cette figure, le rendement maximum d'une triple-jonction serait de 50,5 % ⁽¹⁴⁾. Les auteurs calculèrent également le rendement maximum pour des cellules multi-jonctions entre 1 et 8 sous-cellules sous un spectre AM1.5 et sous un optimum de concentration. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-2. D'après ce tableau, on pourrait obtenir un rendement de 63,15 % avec une triple-jonction avec des gaps à 0,60, 1,14 et 1,82 eV sous concentration. Pour une multi-jonction avec 8 sous-cellules, le rendement maximum serait de 76,19 %.

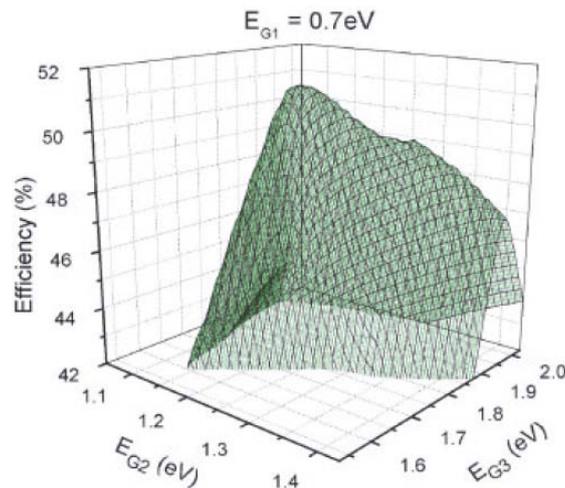


Figure II-29 : Courbe de l'efficacité d'une triple-jonction sous un spectre AM1.5 sans concentrateur, avec le plus petit gap fixé à 0,7 eV⁽¹⁴⁾.

Tableau II-2 : Résultats de simulation de Bremner *et al.*⁽¹⁴⁾ sur des cellules multi-jonctions entre 1 et 8 sous-cellules sous un spectre AM1.5 et sous un optimum de concentration.

Sous un spectre AM1.5								
E_{g1}	E_{g2}	E_{g3}	E_{g4}	E_{g5}	E_{g6}	E_{g7}	E_{g8}	Rendement [%]
1,34								33,68
0,94	1,60							45,71
0,94	1,37	1,90						51,58
0,71	1,11	1,49	2,00					55,31
0,70	1,01	1,33	1,67	2,14				57,61
0,69	0,96	1,20	1,47	1,79	2,24			59,41
0,69	0,93	1,14	1,37	1,60	1,90	2,33		60,78
0,51	0,75	0,98	1,18	1,40	1,63	1,92	2,35	61,42
Sous un optimum de concentration								
E_{g1}	E_{g2}	E_{g3}	E_{g4}	E_{g5}	E_{g6}	E_{g7}	E_{g8}	Rendement [%]
1,11								40,74
0,76	1,54							55,47
0,60	1,14	1,82						63,15
0,49	0,93	1,38	2,01					67,85
0,44	0,81	1,17	1,58	2,18				71,02
0,38	0,71	1,01	1,33	1,72	2,30			73,33
0,37	0,66	0,92	1,18	1,48	1,85	2,42		75,09
0,30	0,60	0,83	1,06	1,29	1,57	1,96	2,50	76,19

Dans la Figure II-28, on voit qu'une partie du courant produit par la cellule à petit gap est perdue du fait de la connexion en série des sous-cellules. Afin d'éviter ces pertes, il faut que toutes les sous-cellules produisent la même densité de courant. On dit que les cellules doivent être en accord en courant. Une solution pour cela est d'utiliser un même matériau pour toutes les jonctions. D'après le Tableau II-2, il faudrait un matériau ayant un gap variant de l'infrarouge moyen au visible. Pour de telles applications, l'alliage InGaN présente donc un grand intérêt du fait de son gap largement modulable. Cependant, à ce jour, une cellule multi-jonction à base d'InGaN n'a pas encore été fabriquée à cause de la mauvaise qualité cristalline des couches et de la difficulté à obtenir le dopage P de l'InGaN. La Figure II-30 présente le diagramme de bande théorique d'une cellule à 10 jonctions faites à base d'InGaN. Les performances attendues de cette cellule sont données dans la

Figure II-31 ⁽¹⁹⁴⁾. Dans le diagramme de bande, le bas de la bande de conduction de la cellule n se trouve au même niveau énergétique que le haut de la bande de valence de la cellule $n-1$, formant ainsi une jonction tunnel. La simulation de cellules multi-jonctions à base d'InGaN a également été étudiée par Hamzaoui *et al.* ⁽¹⁹⁷⁾

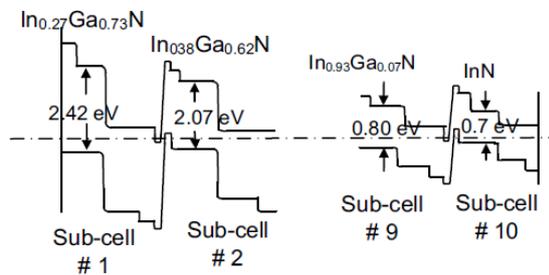


Figure II-30 : Diagramme de bande d'une cellule à 10 jonctions utilisant l'InGaN ⁽¹⁹⁴⁾.

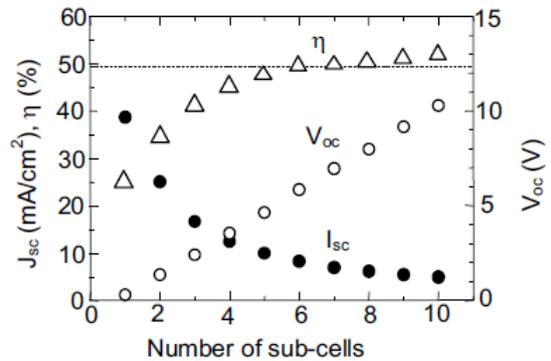


Figure II-31 : Performances attendues de cellules multi-jonctions à base d'InGaN en fonction du nombre de sous-cellules. L'accord en courant est supposé par les auteurs ⁽¹⁹⁴⁾.

Les cellules multi-jonctions permettent donc d'atteindre de très hauts rendements. Cependant, cette technologie reste complexe et très coûteuse, ce qui la limite aux applications spatiales et militaires. Afin, d'utiliser ce type de cellules photovoltaïques sur terre, une réduction des coûts est nécessaire. Une solution peut être la concentration, c'est-à-dire que l'on concentre le rayonnement incident sur une cellule de faible surface. Cette technique a le double avantage d'augmenter la densité de courant produite, et donc le rendement des cellules, et de diminuer la surface des cellules nécessaires, limitant les coûts de fabrication.

Il existe deux grandes familles de concentrateurs : les concentrateurs à miroir et les concentrateurs à lentille de Fresnel. La Figure II-32 et la Figure II-33 montrent des cellules à concentration commerciales utilisant ces technologies. Les rendements commerciaux annoncés approchent les 40 % ⁽¹⁹⁸⁾.



Figure II-32 : Cellules à concentration utilisant un miroir semi-sphérique de SolFocus ⁽¹⁹⁸⁾.



Figure II-33 : Cellules à concentration utilisant des lentilles de Fresnel de Energy Innovations ⁽¹⁹⁹⁾.

La concentration de la lumière permet d'augmenter les rendements par l'augmentation de la densité de courant produit. Cependant, à partir d'un certain point, la densité de courant est trop élevée et les mobilités des porteurs de charges diminuent, réduisant les rendements. La Figure II-34

présente l'évolution du rendement d'une triple-jonctions GaInP/GaInAs/Ge en fonction de la concentration. Le rendement atteint un optimum autour de 300 soleils.

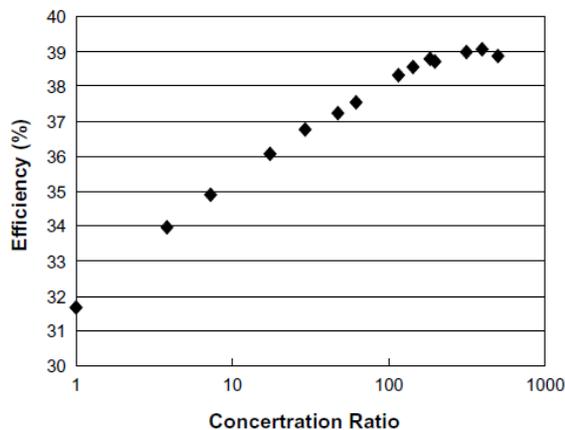


Figure II-34 : Rendement d'une cellule triple-jonctions GaInP/GaInAs/Ge en fonction de la concentration ⁽¹⁹⁵⁾.

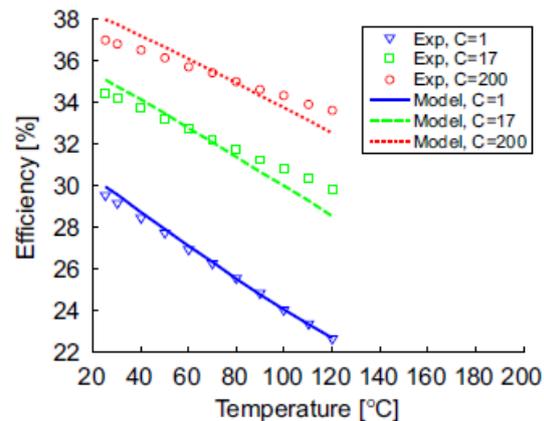


Figure II-35 : Mesures et simulation du rendement d'une triple-jonctions GaInP/GaInAs/Ge de Sharp en fonction de la température pour différentes concentrations : x1, x17 et x200 ⁽²⁰⁰⁾.

Le fait de concentrer la lumière du soleil sur une très petite surface augmente la température de la cellule, réduisant ses performances. La Figure II-35 présente l'évolution du rendement d'une cellule triple-jonctions Sharp en fonction de la température pour différentes concentrations (x 1, x 17 et x 200). Les points représentent les mesures expérimentales et les courbes, les simulations à l'aide d'un modèle à 2 diodes pour chaque cellule.

3. Hétérojonction

L'alliage InGaN est également étudié pour la formation d'hétérojonctions InGaN/Si. En effet, Kurtz *et al.* ⁽²⁰¹⁾ rapportèrent qu'une cellule tandem (2 jonctions) avec des gaps à 1,1 et 1,75 eV peut présenter un rendement de 39 %. Le silicium avec son gap à 1,1 eV semble un matériau idéal pour la cellule *bottom*. Par ailleurs, le gap de 1,75 eV peut être obtenu avec 50 % d'indium dans l'InGaN pour la cellule *top*. Ainsi, la structure tandem P-In_{0,5}Ga_{0,5}N/N-In_{0,5}Ga_{0,5}N/P-Si/N-Si formerait une cellule à haut rendement ⁽⁸⁾. De plus, cette structure avec 50 % d'indium bénéficie d'un alignement des bandes avantageux. En effet, le bas de la bande de conduction de l'InGaN se trouve à la même énergie que le haut de la bande de valence du silicium, formant une jonction ohmique de faible résistance, voir la Figure II-36. Hsu *et al.* ⁽²⁰²⁾ montrèrent par simulation, qu'il est possible d'atteindre les 31 % de rendement avec un gap d'InGaN autour de 1,65 eV et une épaisseur de silicium de 20 µm, voir Figure II-37. Récemment, Ghazai *et al.* ⁽²⁰³⁾ rapportèrent un rendement de 9,74 % avec une hétérojonction Al_{0,08}In_{0,08}Ga_{0,84}N/Si.

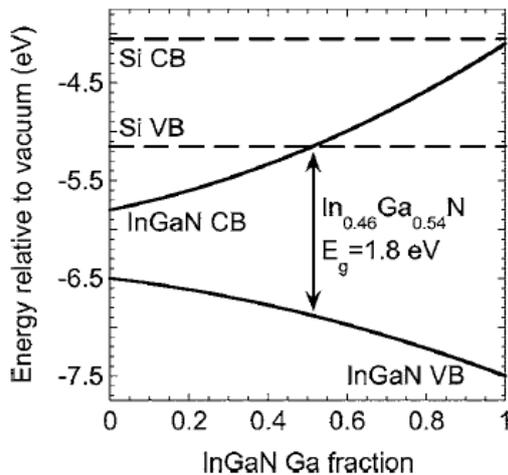


Figure II-36 : Diagramme d'énergie montrant les bandes de valence et de conduction de l'InGaN en fonction de la concentration de gallium. Les traits pointillés représentent les bandes de valence et de conduction du silicium⁽²⁰²⁾.

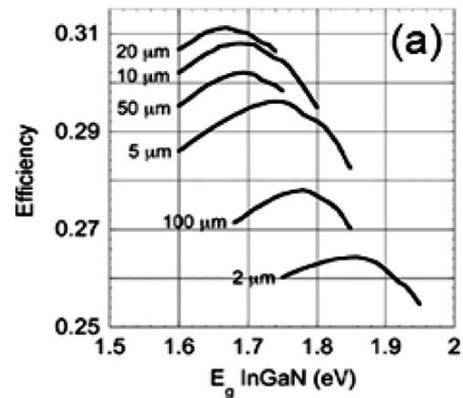


Figure II-37 : Calcul du rendement d'une cellule solaire haute qualité InGaN/Si à deux jonctions en fonction du gap de l'InGaN. Les différentes courbes représentent les rendements en fonction de l'épaisseur du silicium⁽²⁰²⁾.

4. Cellules à porteurs chauds

Lorsqu'un photon possédant une énergie supérieure au gap du matériau est absorbé, il va relaxer une partie de son énergie sous forme de chaleur jusqu'à atteindre le bas de la bande de conduction. Une partie de l'énergie du photon incident est donc perdue en chaleur dans le matériau. Le principe des cellules solaires à porteurs chauds est de collecter les porteurs de charge avant qu'ils ne se relaxent thermiquement, voir Figure II-38. Cela permettrait d'augmenter la tension de sortie des cellules et donc d'augmenter les rendements sans structuration complexe ni coûteuse.

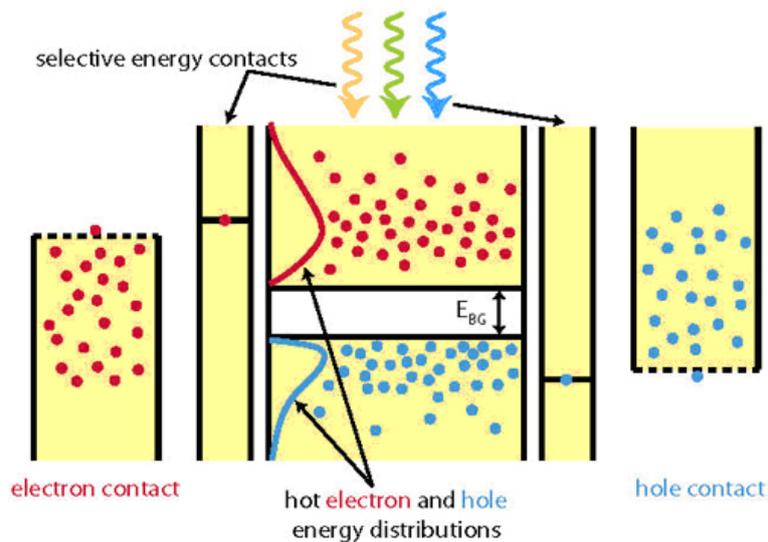


Figure II-38 : Diagramme d'énergie d'un composant à porteurs chauds. Grâce à des contacts sélectifs, les électrons et les trous sont collectés avec des énergies supérieures⁽²⁰⁴⁾.

Pour pouvoir collecter des porteurs chauds, il faut ralentir le mécanisme de relaxation thermique et ne pas perdre l'énergie des porteurs à la collection par les contacts métalliques. Pour cela, les contacts sélectifs ayant un seul niveau énergétique sont utilisés, voir Figure II-38.

La relaxation thermique s'effectue en émettant des phonons optiques. Les phonons optiques se décomposent ensuite de manière prédominante par deux mécanismes :

- le procédé de Klemens où un phonon optique se décompose en deux phonons longitudinaux-acoustiques (LA) avec des moments opposés et possédant la moitié de l'énergie du phonon optique ⁽²⁰⁵⁾;

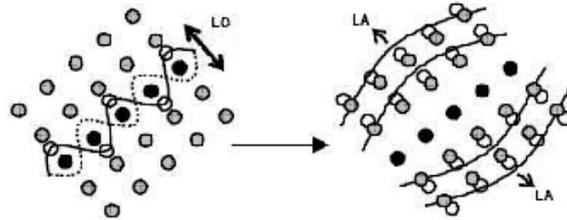


Figure II-39 : Schéma du procédé de relaxation de Klemens ⁽²⁰⁵⁾.

- le procédé de Ridley où un phonon longitudinal-optique (LO) se décompose en un phonon transverse-optique (TO) et un phonon longitudinal-acoustique (LA) ⁽²⁰⁶⁾.

Dans les matériaux avec un large gap phononique entre les phonons optiques et acoustiques, le procédé de Klemens est bloqué. Dans les matériaux avec une largeur de bande des phonons optiques étroite, le procédé de Ridley est moins probable ⁽⁸⁾. Théoriquement, le matériau InN est donc un matériau très intéressant pour des applications de composants à porteurs chauds puisqu'il possède ces deux caractéristiques. La courbe de dispersion des phonons dans InN est rappelée ci-dessous. En fait, l'InN cubique est théoriquement meilleur comme émetteur de porteurs chauds ^{(204) (51)}, cependant, il est très difficile à obtenir.

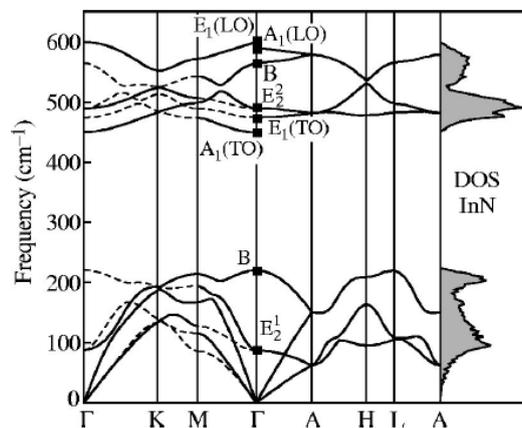


Figure I-8 : Courbe de dispersion des phonons et densité d'états de phonons pour l'InN wurtzite ⁽⁵⁶⁾.

CONCLUSION DU CHAPITRE : Nous avons vu dans ce deuxième chapitre le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec les équations physiques permettant de définir ses paramètres. Nous avons également décrit le spectre solaire arrivant sur la Terre et le rendement maximum que l'on peut attendre d'une cellule solaire. La cellule à base d'InGaN a ensuite été décrite, ainsi que l'état de l'art dans ce domaine. Enfin, afin de se replacer dans le contexte global de la filière photovoltaïque, les autres technologies disponibles ont été décrites.

III. Les techniques de caractérisation utilisées

A. Caractérisations structurales

1. Diffraction à Rayon-X Haute Résolution (HRXRD)

La diffraction à rayon-X est une technique de caractérisation structurale très répandue et très puissante pour l'étude des réseaux cristallins. Elle permet de connaître notamment les paramètres de maille des cristaux, la composition chimique des alliages, et la contrainte présente dans les couches épitaxiées. Le laboratoire UMI-CNRS GeorgiaTech à Metz possède un diffractomètre X'pert double Crystal HR de Philips, Figure III-1. La Figure III-2 montre un schéma de la mesure par diffraction X. La source de rayons X est fixe car c'est un équipement lourd et volumineux. Le faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon avec un angle d'incidence appelé ω . Il ressort de l'échantillon, après réflexion et diffraction sur les différents plans de la structure avec un angle de 2θ . Le signal est alors collecté par un détecteur amovible.

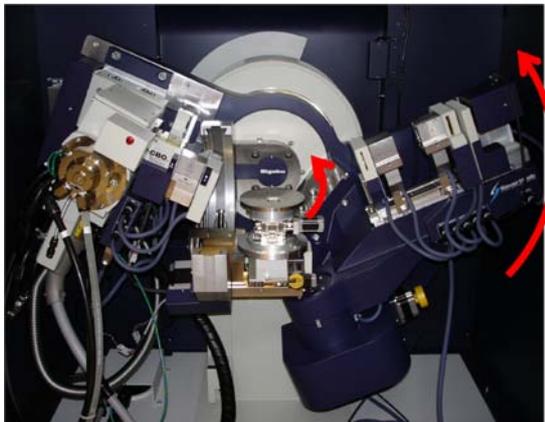


Figure III-1 : Diffractomètre à rayon X à haute résolution Philips X'pert.

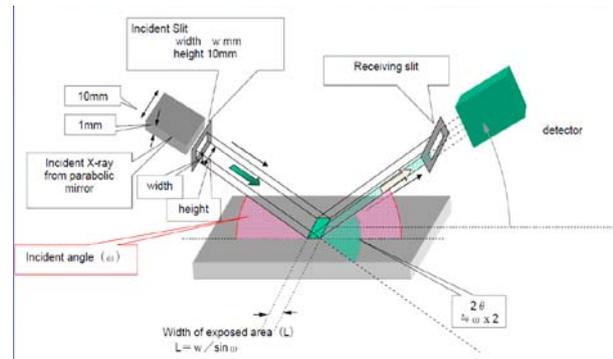


Figure III-2 : Schéma de la mesure par diffraction à rayons X. Généralement, la source X est fixe et le détecteur et l'échantillon sont amovibles. ω est l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. 2θ correspond à l'angle de sortie du faisceau.

En variant l'orientation du balayage, différentes informations sont accessibles. La mesure en $2\theta/\omega$ permet de connaître la composition et l'épaisseur des différentes couches de l'échantillon, ainsi que la qualité des interfaces entre les couches. Un exemple de courbe obtenue est donné dans la Figure III-3. Dans notre cas, le balayage est effectué en configuration symétrique (002). La position des pics permet de calculer le paramètre de maille de la couche, normal à la surface, soit le paramètre de maille c . Les franges que l'on peut observer sur certains spectres vont permettre de déterminer l'épaisseur de la couche.

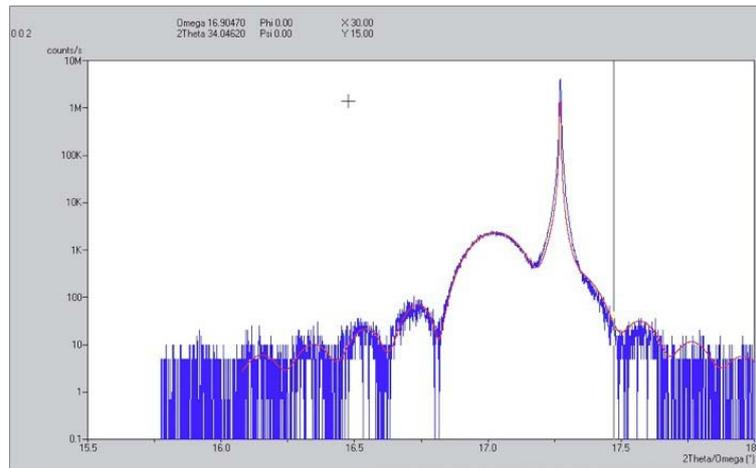


Figure III-3 : Exemple de mesure en $2\theta/\omega$ selon la direction [002] pour un échantillon composé d'une couche d'InGaN avec 10 % d'indium, avec une épaisseur de 140 nm, sur une couche tampon de GaN.

La mesure en oméga (ω), aussi appelée *rocking-curve*, est obtenue en maintenant 2θ fixe et en faisant varier ω autour de la valeur idéale, voir Figure III-4. Cette mesure renseigne sur la dispersion de l'orientation des plans détectés précédemment. La largeur à mi-hauteur du pic obtenu (*FWHM*) caractérise cette dispersion. Cette mesure donne donc des informations sur la qualité structurale du matériau (défauts, dislocations...). Plus le pic est « fin », plus on s'approche du monocristal.

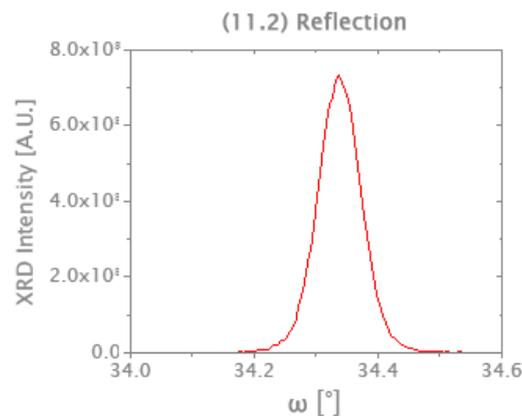


Figure III-4 : Scan en ω , ou *rocking-curve*, du plan $(11\bar{2})$ d'une couche de GaN⁽²⁰⁷⁾.

Enfin, la cartographie de l'espace réciproque (*RSM*), en configuration asymétrique, permet de déterminer les paramètres de maille a et c , ainsi que le gradient de composition d'un alliage, le pourcentage de relaxation d'une couche et la présence de défauts, voir Figure III-5. L'axe des abscisses correspond à l'inverse du paramètre de maille a et l'axe des ordonnées à l'inverse du paramètre de maille c . Cette mesure s'effectue selon le plan (114). La Figure III-6 montre un exemple de cartographie de l'espace réciproque d'un échantillon d'InGaN avec 10 % d'indium et 200 nm d'épaisseur sur une couche tampon de GaN. Cette dernière apparaît par la tâche intense rouge et la couche d'InGaN par les deux tâches bleues en dessous. La première est alignée en x sur le substrat signifiant que la couche d'InGaN est pseudomorphique. La seconde tâche est alignée à celle du substrat selon une droite à 45° correspondant à l'axe de couches complètement relaxées. Cette cartographie permet donc de déterminer, dans ce cas, que notre couche d'InGaN présente une ségrégation de phase, avec une partie de la couche qui est contrainte et une seconde relaxée. La

détermination de la contrainte dans la couche d'InGaN est très importante pour calculer la composition en indium.

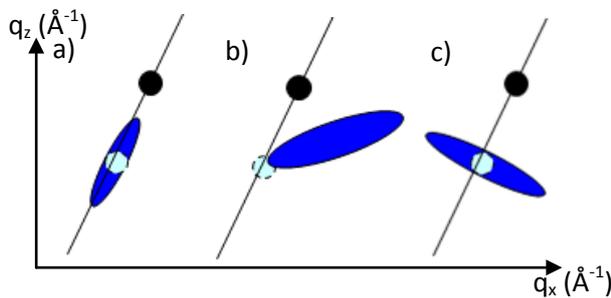


Figure III-5 : Influence d'un gradient de composition (a), de contrainte (b), et de la présence de défauts (c) dans une couche (ovales bleus). Le point noir représente le substrat (GaN par exemple) et le point bleu clair correspond à la couche épitaxiée (InGaN par exemple) ⁽²⁰⁸⁾.

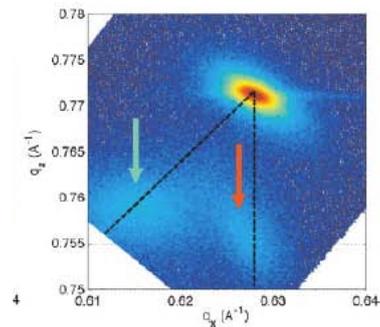


Figure III-6 : Exemple de cartographie de l'espace réciproque pour un échantillon d'InGaN avec 10 % d'indium de 200 nm d'épaisseur sur une couche tampon de GaN.

2. Microscope Electronique à balayage par Transmission (STEM)

La microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) permet d'observer un cristal avec une résolution atomique. Elle est particulièrement utilisée pour l'analyse des défauts et des interfaces dans les couches épitaxiées. Cependant cette technique requière une préparation minutieuse de l'échantillon. Un schéma de fonctionnement de cette technique de mesure est présenté dans la Figure III-7. Une source d'électrons délivre un faisceau qui est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles. L'échantillon se déplace latéralement. Quand les électrons arrivent sur un atome, ils peuvent passer sans être déviés, être diffractés élastiquement (sans perte d'énergie), ou bien être diffractés inélastiquement. Ces électrons sont ensuite collectés par des détecteurs. Les électrons diffractés sont collectés par un détecteur en forme d'anneau, appelé détecteur en champ sombre annulaire (ADF). Les électrons non diffractés sont collectés par un détecteur en champ clair annulaire (CDF).

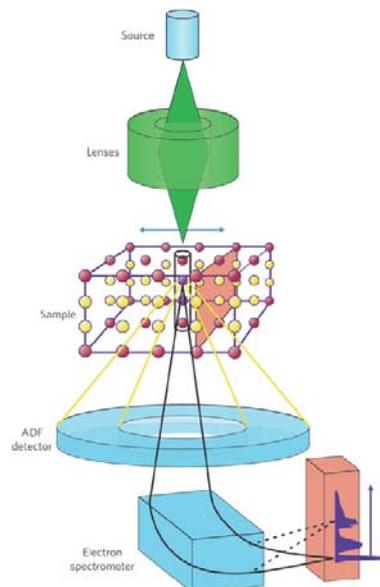


Figure III-7 : Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage par transmission ⁽²⁰⁹⁾.

Les mesures *STEM* ont été réalisées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) à l'aide d'un microscope Jeol 2200FS. La tension de travail typique était de 200 kV avec un courant de sonde de 150 pA. La taille du faisceau d'électrons était de 0,12 nm. Les échantillons étaient préparés à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (*FIB*) et leur épaisseur était de 100 nm. La Figure III-8 et la Figure III-9 présentent des images obtenues au *STEM*. On peut observer les plans atomiques. A l'aide de mesures de diffraction et d'énergie dispersive, il est alors possible de déterminer la structure cristalline et la nature des espèces en présence, afin de réaliser une analyse très fine d'un matériau.

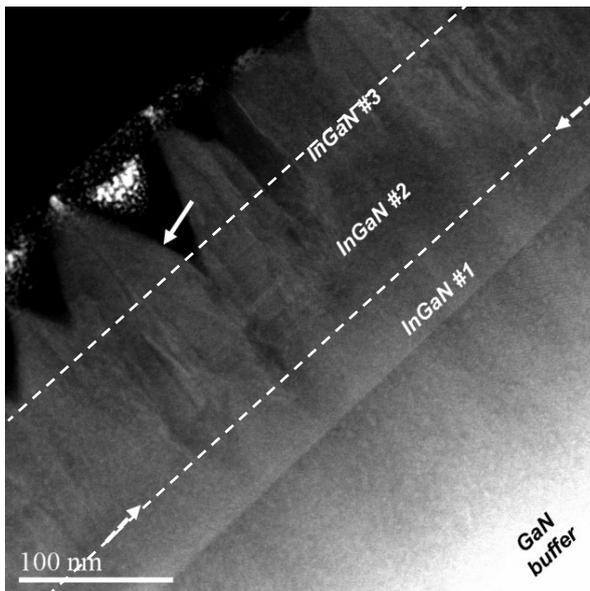


Figure III-8 : Image *STEM* d'un échantillon d'InGaN avec 10 % d'indium, de 200 nm d'épaisseur. On voit la couche tampon en GaN et au dessus la couche d'InGaN composée de 3 zones. La flèche pleine indique une facette à la surface de l'échantillon.

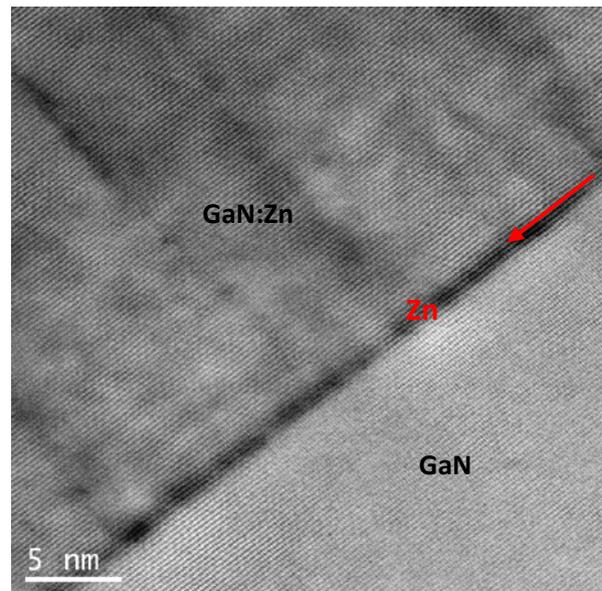


Figure III-9 : Image *STEM* en champ sombre annulaire à grand angle (*HAADF-STEM*) de l'interface entre une couche tampon de GaN et une couche de GaN dopée en zinc. On observe à l'interface un dépôt de zinc. La résolution permet de distinguer les plans atomiques.

3. Microscope à force atomique (*AFM*)

Un microscope à force atomique (*AFM*) permet de scanner la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Le principe est basé sur les interactions de Van der Waals entre la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe est placée très proche de la surface d'un échantillon, la force de répulsion courbe le bras de levier de la pointe. Cette courbure est contrôlée par un laser qui se réfléchit sur le bras de levier pour aller taper une cible. En gardant une courbure constante du bras de levier, on peut donc mesurer la topographie de l'échantillon. La Figure III-10 présente le schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

La résolution latérale est de l'ordre du diamètre de la pointe, soit quelques dizaines de nanomètres. En revanche, la résolution verticale est de l'ordre de l'ångström. Cela permet de résoudre des marches atomiques.

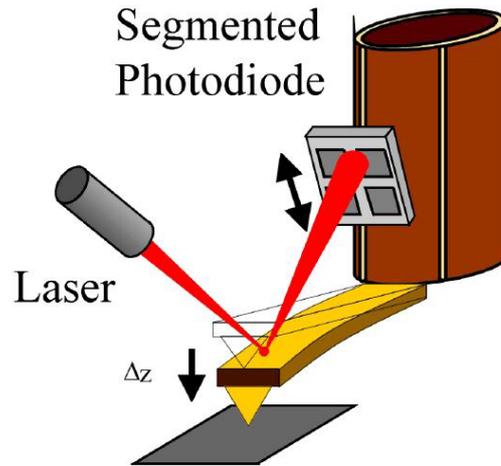


Figure III-10 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

En mode contact, la pointe est posée à la surface de l'échantillon permettant d'avoir sa topographie. Cependant, ce mode a l'inconvénient d'user rapidement les pointes et de détériorer les surfaces des échantillons fragile. C'est pourquoi le mode alternatif (*tapping*) est plus souvent utilisé. Dans cette configuration, la pointe est mise en résonance. L'amplitude de la résonance est définie de telle sorte que la pointe arrive très proche de l'échantillon. Il est alors possible de détecter des variations de topographie, comme dans le mode contact, mais aussi des changements de propriétés du matériau à l'aide de la phase du signal alternatif. La mesure de la phase correspond au décalage de phase entre l'oscillation de la pointe libre et l'oscillation de la pointe très proche de la surface. Puisque le décalage de phase dépend des propriétés viscoélastiques du matériau et des interactions entre l'échantillon et la pointe, l'image de la phase présente des domaines où les propriétés du matériau changent sans néanmoins donner la nature de ces propriétés. Dans le mode alternatif, on a donc accès à de nombreuses informations. La Figure III-11 présente les différentes images que l'on peut obtenir dans mode alternatif. La taille des images est de $10 \times 10 \mu\text{m}$ sur un échantillon de GaN épitaxié sur un substrat Lumilog (GaN *STINS* sur saphir). La première image (a) montre la topographie, la deuxième (b) l'amplitude et la troisième (c) la phase.

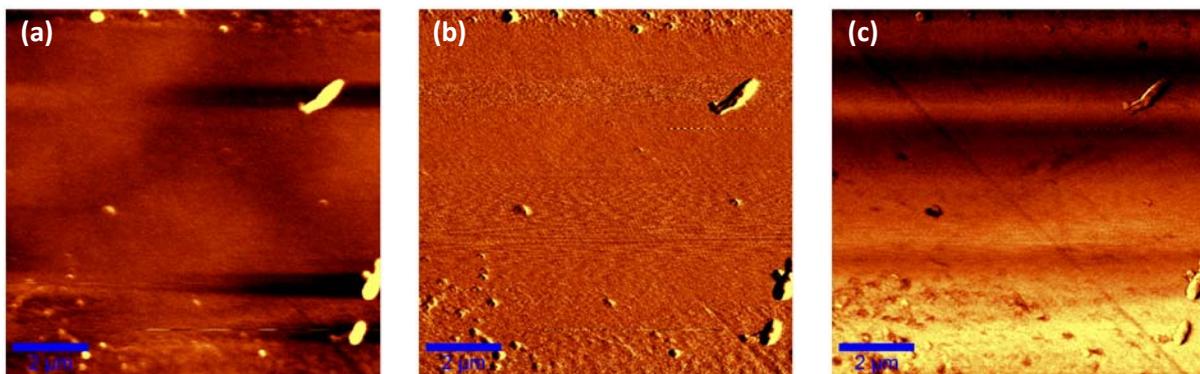


Figure III-11 : Images obtenues en mode alternatif : (a) la topographie, (b) l'amplitude de l'oscillation, (c) la phase de l'oscillation. Ces images ont été obtenues après un scan de $10 \times 10 \mu\text{m}$ sur un échantillon de GaN épitaxié sur une couche tampon en GaN *STINS*.

Les mesures AFM ont été réalisées au LGEP à l'aide d'un microscope WITec Alpha 300 avec des pointes en silicium.

B. Caractérisations optiques

1. Spectrophotométrie

a) Mesures

Les mesures de spectrophotométrie correspondent aux mesures de transmission, de réflexion et d'absorption. Elles ont l'avantage de donner des informations optiques (transmittance, absorbance, etc.), électriques (gap d'énergie du matériau, etc.) et structurales (désordre), sans contacts sur l'échantillon.

La Figure III-12 montre le schéma du chemin optique d'un faisceau lumineux, F_0 , envoyé sur un matériau d'épaisseur d . Une partie du faisceau est réfléchi. L'autre partie traverse le matériau où une partie sera absorbée. La Figure III-13 présente le fonctionnement des mesures de transmission et de réflexion en spéculaire et en utilisant la sphère d'intégration. La face arrière de nos échantillons n'était pas polie, elle diffusait donc une grande partie du rayonnement transmis. Nous avons donc effectué nos mesures en utilisant la sphère d'intégration afin de prendre en compte les rayons diffractés par la rugosité de la face arrière. En mesurant les spectres de transmission et de réflexion, et en connaissant l'intensité du flux incident, il est donc possible de remonter au spectre d'absorption du matériau.

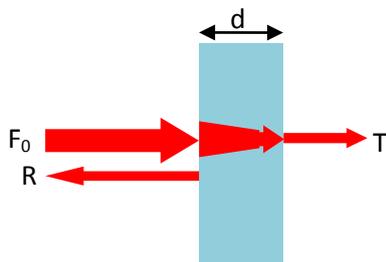


Figure III-12 : Chemin optique d'un faisceau traversant un matériau.

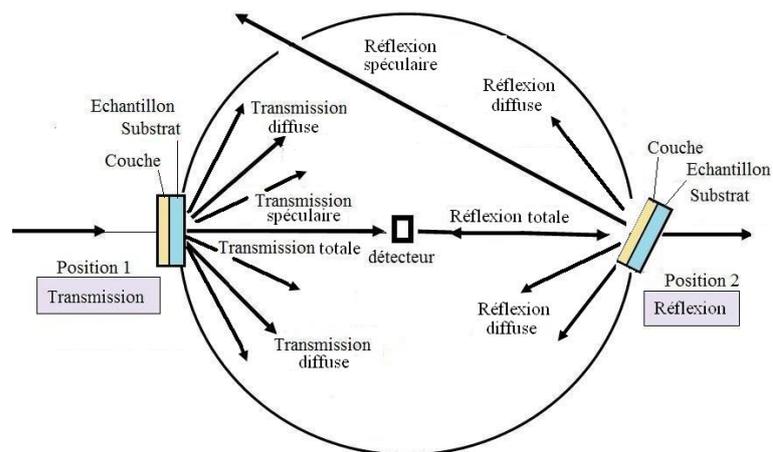


Figure III-13 : Schéma de fonctionnement des mesures de transmission et de réflexion en spéculaire et en utilisant la sphère d'intégration.

Pour cela, on utilise l'expression :

$$F_0(1 - R)exp^{-\alpha d} = F_0T \quad \text{Eq. 79}$$

Avec R le spectre de réflexion [cm^{-1}]
 T le spectre de transmission [cm^{-1}]
 α le coefficient d'absorption [cm^{-1}]

On a donc l'expression suivante pour le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad \text{Eq. 80}$$

On parlera de spectre de transmission, de réflexion et d'absorption pour des courbes normalisées par rapport à l'épaisseur traversée ; à la différence des spectres de transmittance, de réflectance et

d'absorbance qui sont des spectres relatifs, c'est-à-dire que l'intensité du signal est un pourcentage du signal incident. Ces derniers sont alors définis par l'expression :

$$A = 1 - T - R \quad \text{Eq. 81}$$

Le coefficient d'absorption présente également une dépendance avec l'énergie du gap du matériau :

$$\alpha = A \sqrt{h\nu - E_g}$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon incident [eV]
 E_g le gap du matériau [eV]
 A une constante indépendante de l'énergie du photon incident [cm^{-1}]

En traçant la courbe de l'absorption, α^2 , en fonction de l'énergie du photon, $h\nu$, il est possible de déterminer le gap optique du matériau. La Figure III-14 montre cette courbe pour l'échantillon de 25 nm d'épaisseur en $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ sur un substrat Lumilog (T548). L'interpolation linéaire (droites rouges) entre la courbe d'absorption et l'axe des abscisses donne la valeur du gap optique du matériau. Dans la figure ci-dessous, on obtient 3,35 eV pour le gap du GaN et 2,98 eV pour le gap de l' InGaN , ce qui correspond aux valeurs théoriques.

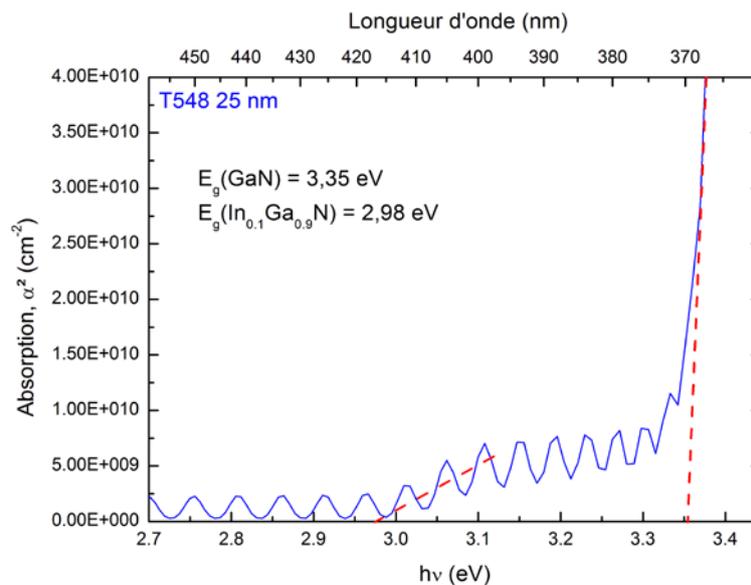


Figure III-14 : Courbe d'absorption, α^2 , en fonction de l'énergie du photon, $h\nu$, de l'échantillon T548 (25 nm d' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ sur substrat Lumilog). Les droites rouges représentent les interpolations linéaires de l'absorption du GaN (autour de 3,35 eV) et de l' InGaN (autour de 3 eV). L'intersection de ces droites avec l'axe des abscisses nous donne le gap optique des matériaux.

Les mesures de spectrophotométrie ont été réalisées au LGEP sur un spectromètre PerkinElmer Lambda 590, entre 320 et 850 nm, avec un pas de 1 nm.

b) Simulations

Les simulations des spectres de spectrophotométrie sont effectuées à l'aide du logiciel Scout 3⁽²¹⁰⁾. La première étape est la définition des matériaux composant la structure. Une bibliothèque de matériaux est disponible dans le logiciel. Cependant, l' InGaN et le GaN n'y sont pas présents. Nous

avons donc choisi de redéfinir tous les matériaux utilisés. Pour cela, nous avons utilisé les formules de dispersion de Sellmeier pour la partie diélectrique des matériaux, c'est-à-dire loin de leur gap d'énergie. Ces formules sont des relations empiriques entre l'indice de réfraction, n , et la longueur d'onde, λ :

$$n^2(\lambda) = C_1 + \frac{C_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_3^2} + \frac{C_4\lambda^2}{\lambda^2 - C_5^2} \quad \text{Eq. 82}$$

Avec C_1, C_2, C_3, C_4 et C_5 des constantes dépendantes du matériau

Les valeurs de ces constantes pour différents matériaux sont données dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Constantes de Sellmeier pour le GaN, le saphir et le ZnO.

Matériau	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
GaN	3,60	1,75	0,256	4,1	17,86
Al ₂ O ₃	1	1,4313	0,0727	0,6505	0,1193
ZnO	2,8142	0,8797	0,3042	0,00711	

Pour modéliser le matériau dans la gamme spectrale proche du gap (zone de forte absorption), le modèle O'Leary-Johnson-Lim (OJL) ⁽²¹¹⁾ est utilisé. Ce modèle est recommandé pour les matériaux nitrures. Il permet de modéliser le gap du matériau, ainsi que des queues de bande exponentiellement décroissantes à l'intérieur du gap, voir la Figure III-15.

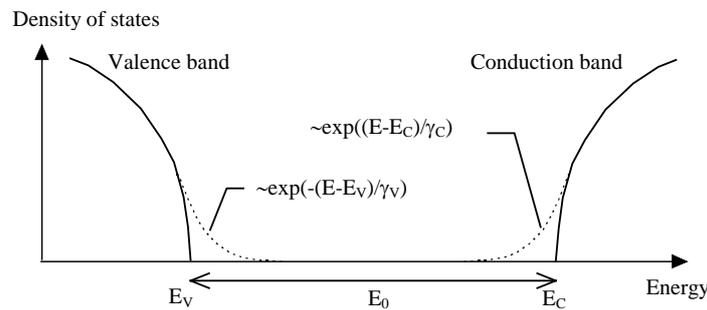


Figure III-15 : Schéma du gap d'énergie d'un matériau dans le modèle OJL ⁽²¹⁰⁾.

Les expressions des densités d'états dans les bandes de valence et de conduction, N_v et N_c , sont alors données par ⁽²¹¹⁾ :

$$N_v(E) = \frac{\sqrt{2}m_v^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} \sqrt{\frac{\gamma_v}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(\frac{E_v-E}{\gamma_v}\right) \text{ pour } E \geq E_v + \frac{\gamma_v}{2} \\ \sqrt{E_v - E} \text{ pour } E < E_v + \frac{\gamma_v}{2} \end{cases} \quad \text{Eq. 83}$$

$$N_c(E) = \frac{\sqrt{2}m_c^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} \sqrt{E - E_c} \text{ pour } E \geq E_c + \frac{\gamma_c}{2} \\ \sqrt{\frac{\gamma_c}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(\frac{E-E_c}{\gamma_c}\right) \text{ pour } E < E_c + \frac{\gamma_c}{2} \end{cases} \quad \text{Eq. 84}$$

Avec m_v^* et m_c^* les masses effectives des porteurs pour les bandes de valence et de conduction, respectivement

γ_v et γ_c l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence et de conduction, respectivement [eV]

Ce modèle a donc cinq paramètres :

- E_0 , le gap du matériau ;
- γ_v et γ_c , l'énergie caractéristique des queues de bande de valence et de conduction, respectivement ;
- M , le pré-facteur, appelé masse ;
- *decay*, un paramètre de décroissance ajouté aux expressions originales afin de ramener la partie imaginaire égale à zéro à hautes fréquences.

Ainsi, le modèle nous donne deux paramètres pour les énergies caractéristiques des queues de bandes, γ_v et γ_c , cependant il n'est pas possible d'assigner une valeur explicitement à la bande de valence ou la bande de conduction. Autrement dit, si on inverse les deux paramètres obtenus et que l'on recalcule la courbe simulée, on obtient exactement la même courbe. Les deux paramètres sont interchangeables et il faut donc faire attention en assignant une valeur à l'une des bandes. Dans notre cas, nous travaillons avec des matériaux fortement intrinsèquement de type N, on attribuera donc la plus grande queue de bande à la bande de valence, afin de placer le niveau de Fermi proche de la bande de conduction.

La deuxième étape consiste à définir la structure de l'échantillon en précisant les épaisseurs des différentes couches. La fenêtre correspondante dans le logiciel Scout est donnée dans la Figure III-16. Le faisceau incident arrive par le dessus. Les couches épitaxiées sont définies comme des couches minces, c'est-à-dire que leur épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres et que les multiples réflexions à l'intérieur de la couche sont automatiquement prises en compte. Le substrat, composé du saphir et de la couche tampon de GaN semi-isolant, est défini par des couches simples. Ces couches ont des épaisseurs de l'ordre du micron et il est possible de choisir la présence de multi-réflexions ou non par le paramètre « *coherent* ». Enfin, le substrat saphir utilisé pour nos échantillons est poli que d'un seul côté. Afin de modéliser la rugosité de la face arrière de l'échantillon, une couche d'épaisseur variable est introduite à l'arrière de la structure. Cette couche est définie par trois paramètres : une épaisseur moyenne (10,6 μm dans l'exemple ci-dessous), une variation d'épaisseur (ici $\pm 0,106 \mu\text{m}$) et le type de variation.

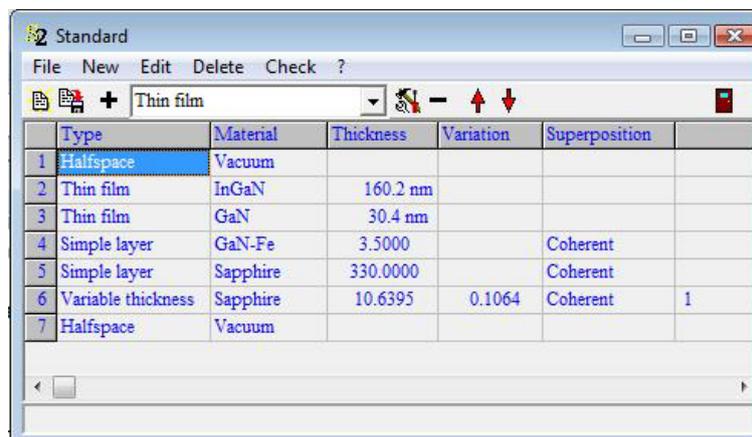


Figure III-16 : Fenêtre de la définition de la structure dans le logiciel Scout.

La troisième étape est le choix du type de spectre à simuler et l'importation de la courbe expérimentale. Il est possible de simuler des courbes de transmittance, de réflectance, d'absorbance et *ATR (Attenuated Total Reflectance)*. Afin de prendre en compte à la fois le spectre de transmittance et de réflectance, nous avons utilisé des spectres d'absorbance, calculés à partir de l'équation Eq. 81, pour analyser les échantillons.

Enfin, la dernière étape est la définition des paramètres à faire varier. Le logiciel minimise alors l'erreur entre la courbe expérimentale et la courbe simulée par la méthode des moindres carrés.

2. Spectroscopie Raman

Ce type d'analyse est souvent utilisé pour l'analyse structurale et chimique d'un échantillon. Il a l'avantage d'être rapide, ne nécessitant aucune préparation particulière de l'échantillon et possédant une grande précision. Son principe de fonctionnement est basé sur les vibrations des atomes dans le réseau cristallin. On envoie un faisceau laser sur un échantillon. La majorité des photons vont être diffractés élastiquement, c'est-à-dire, sans perte d'énergie, et une très faible partie va être diffractée inélastiquement. La différence d'énergie entre les photons incidents et diffractés est caractéristique de la liaison mise en cause. Elle va dépendre de la longueur interatomique, du poids des atomes et de leur force de liaison et permet donc d'identifier et de caractériser le matériau en présence. La Figure III-17 présente les transitions énergétiques se produisant lors de la diffraction Raman.

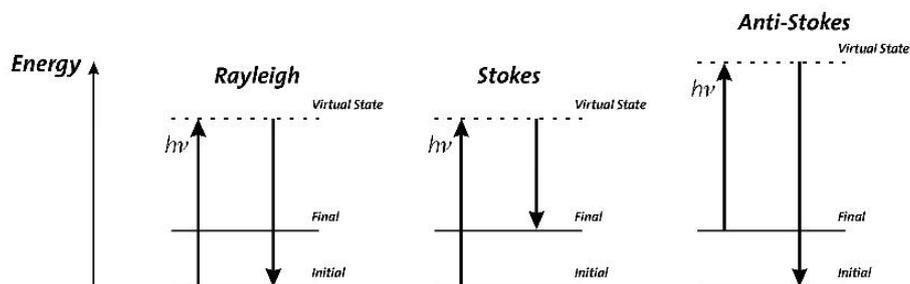


Figure III-17 : Diagramme d'énergie d'une diffraction Raman.

Les photons incidents excitent les molécules et les placent dans un niveau d'énergie supérieur à l'état d'équilibre, aussi appelé état virtuel. Après un temps très court ($\sim 10^{-15}$ s), les molécules se dés excitent. Si la molécule retombe exactement à l'état initial, la transition est appelée Rayleigh. En revanche, si le niveau énergétique caractérisant l'état final est supérieur à celui de l'état initial, on parle alors de transition Raman Stokes. A l'inverse, si la molécule se retrouve dans un état énergétique inférieur à son état initial, on nomme cette transition Raman anti-Stokes. La Figure III-18 montre un spectre Raman typique. Les lignes Stokes et anti-Stokes se trouvent de part et d'autre de la ligne Rayleigh. L'intensité des lignes anti-Stokes est plus faible parce qu'il est moins probable d'avoir une molécule dans un état déjà excité. C'est pourquoi on représente généralement uniquement les lignes Stokes dans les spectres Raman, comme le montre la Figure III-19 pour un échantillon de GaN de 140 nm d'épaisseur sur un substrat Lumilog. Dans un spectre Raman, un pic est appelé un mode.

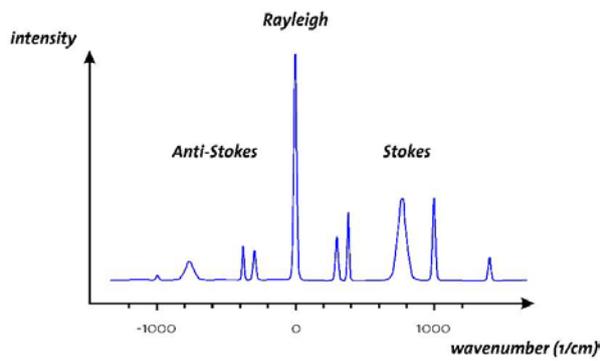


Figure III-18 : Spectre Raman typique.

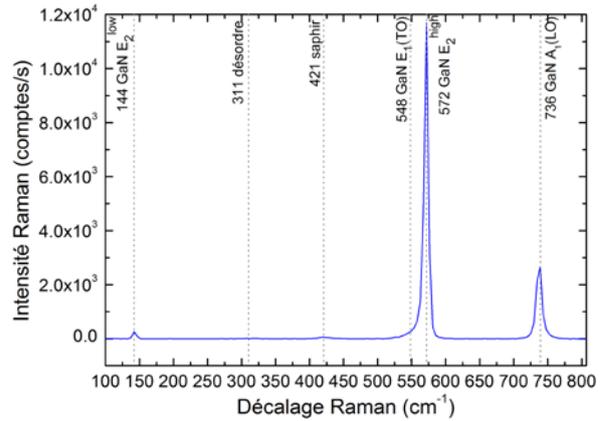


Figure III-19 : Spectre Raman d'un échantillon de GaN (140 nm sur un substrat Lumilog). On ne représente que les transitions Stokes.

Dans un matériau cristallin, les vibrations détectées correspondent aux modes de vibration des atomes constituant le réseau cristallin. Ainsi, une contrainte (compression ou tension) dans une couche, en changeant les distances interatomiques dans le cristal, changera la fréquence de modes Raman. De la même manière, la présence d'une impureté ou d'un défaut structurel va modifier la symétrie du réseau et changer l'intensité et/ou la fréquence de vibration des atomes rendant cette technique très sensible pour la caractérisation structurale. Il est également possible de caractériser la concentration de charges et leur mobilité grâce à des interactions phonon-plasmon qui modifient le spectre Raman.

Les mesures Raman ont été effectuées à l'aide d'un microscope confocal Raman WITec Alpha 300, dans la direction $z(yy)\bar{z}$. La Figure III-20 montre le chemin optique à travers le microscope confocal Raman WITec. Un laser produit la lumière excitatrice ayant une longueur d'onde de 532 nm (E3) qui est couplée dans une fibre optique simple cœur (E2) pour aller jusqu'au microscope. Elle est alors orientée vers l'échantillon en passant à travers un objectif (U3). Nous avons utilisé un objectif Zeiss avec un grossissement x100 et une ouverture numérique de 0,9. Le signal Raman est collecté par le même objectif. Il passe ensuite à travers un filtre (U10) afin d'éviter que de la lumière du laser, trop intense, aille dans le spectromètre. Le signal Raman est ensuite couplé dans une fibre optique multi-cœur (E1), ayant un diamètre de cœur de 25 μm , qui le conduit au spectromètre (E4). La résolution spectrale du réseau utilisé est de 3 cm^{-1} . Le signal Raman est ensuite diffracté et analysé en fréquence afin d'obtenir le spectre Raman de l'échantillon.

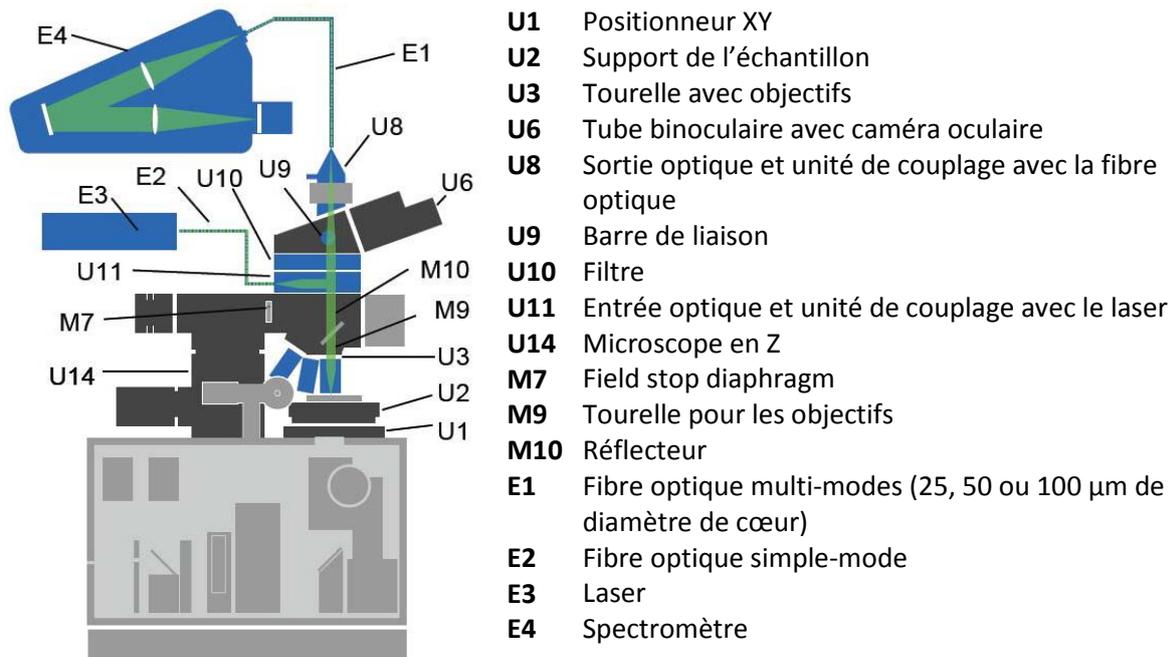


Figure III-20 : Schéma du chemin optique dans le microscope confocal Raman de WITec.

C. Caractérisations électriques

1. Mesures courant-tension (I(V))

La mesure courant-tension est la technique de caractérisation électrique la plus simple qui existe. On applique aux bornes de la cellule une polarisation et on mesure le courant délivré, à l'aide d'un sourcemètre Keithley 2400. En faisant varier la polarisation, on obtient une caractéristique I(V), comme le montrent la Figure III-21 et la Figure III-22 pour une cellule à base d'InGaN à l'obscurité, en échelle linéaire et logarithmique, respectivement. Néanmoins, cette technique nous apporte de nombreuses informations sur la jonction. On rappelle que les courbes I(V) à l'obscurité peuvent être décrites par l'équation Eq. 74 (cf. II.3. Paramètres d'une cellule photovoltaïque), soit :

$$I(V) = I_S \left(e^{\frac{q(V+R_S I)}{n_{id} kT}} - 1 \right) + \frac{V+R_S I}{R_P} \quad \text{dans un modèle à une diode}$$

$$I(V) = I_{S1} \left(e^{\frac{q(V+R_S I)}{n_{id1} kT}} - 1 \right) + I_{S2} \left(e^{\frac{q(V+R_S I)}{n_{id2} kT}} - 1 \right) + \frac{V+R_S I}{R_P} \quad \text{dans un modèle à deux diodes}$$

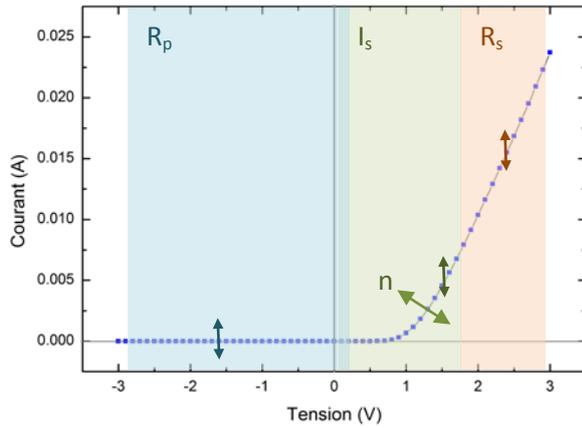


Figure III-21 : Caractéristique courant-tension d'une cellule d'InGaN à l'obscurité en échelle linéaire.

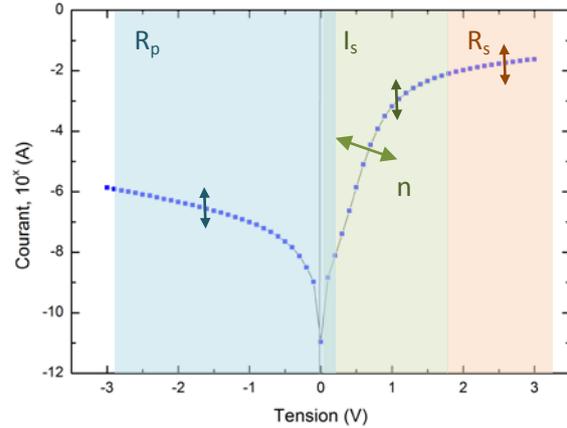


Figure III-22 : Caractéristique courant-tension d'une cellule d'InGaN à l'obscurité en échelle logarithmique.

La zone d'influence des différents paramètres est également montrée dans la Figure III-21 et la Figure III-22. La résistance parallèle, R_p , influence principalement la pente de la courbe en polarisation inverse. Cependant, si cette résistance devient très grande, le dernier terme de l'équation du courant est alors négligeable, et le courant de saturation, I_s , contrôle cette région. Dans la zone de courbure, en échelle logarithmique, la pente de la courbe est contrôlée principalement par le facteur d'idéalité, n , alors que le courant de saturation, I_s , va traduire la courbe verticalement. En échelle linéaire, l'influence de ces deux paramètres est plus difficile à dissocier. Enfin, dans le régime continu, en polarisation directe, la pente est définie par la résistance de série, R_s .

Pour ajuster ces courbes, nous disposons d'un programme développé au laboratoire par M. James Connolly, nommé JD. Il permet d'ajuster des caractéristiques $I(V)$ avec un modèle à une ou deux diodes. La Figure III-23 montre un exemple d'ajustement de la caractéristique courant-tension présentée dans la Figure III-22 à l'aide du programme JD.

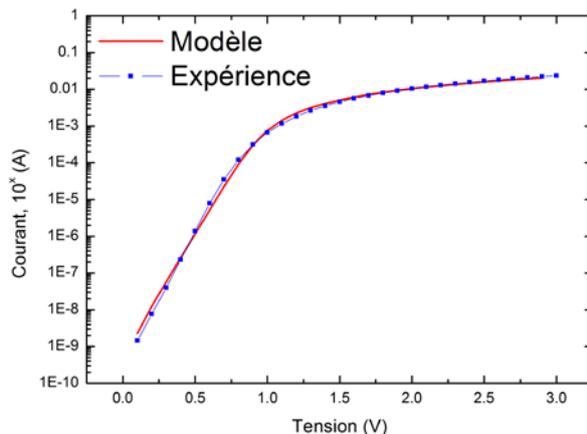


Figure III-23 : Caractéristique courant-tension en échelle logarithmique d'une cellule d'InGaN (bleu) avec son ajustement (rouge), ainsi que les paramètres obtenus.

Paramètres du modèle	
R_s [Ω]	85,47
I_s [A]	$6,69 \times 10^{-10}$
R_p [Ω]	$5,12 \times 10^{11}$
n [s.d.]	2,60

Afin d'obtenir des informations comme la concentration de charge, les mobilités des porteurs ou les temps de vie, il est possible de faire des mesures courant-tension à l'obscurité, en fonction de la température. En effet, ces paramètres sont contenus dans le courant de saturation, I_s , et dépendent de la température (voir Eq. 73).

Enfin, il est possible d'effectuer des mesures sous éclairage en utilisant un simulateur solaire ORIEL ayant un spectre AM1.5 ou AM0. On peut alors mesurer le photocourant produit par la cellule et déterminer ses performances. La Figure III-24 montre un schéma de la mesure de la caractéristique courant-tension sous simulateur solaire.

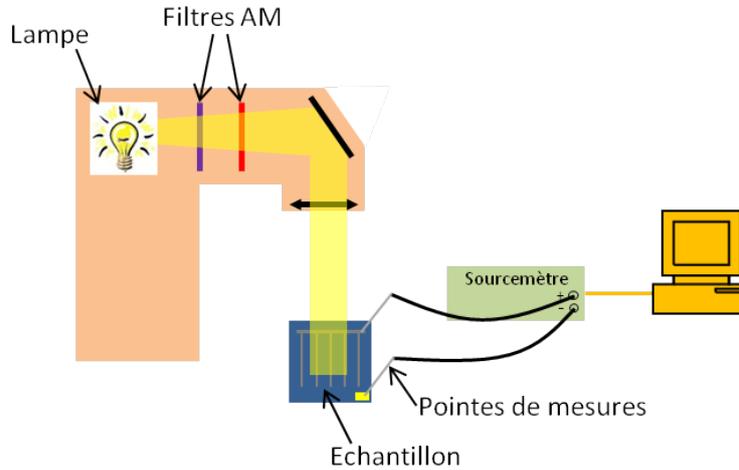


Figure III-24 : Schéma de la mesure courant-tension sous simulateur solaire.

2. Réponse spectrale

La réponse spectrale, $S(\lambda)$, est une technique de caractérisation permettant de connaître le courant délivré par une cellule photovoltaïque en fonction de la longueur d'onde. Elle donne ainsi des informations sur la génération du courant, les recombinaisons et les mécanismes de diffusion dans la cellule. Elle est mesurée en unité de courant produit par unité de puissance reçue et peut être convertie en rendement quantique, $QE(\lambda)$, c'est-à-dire en paires électrons-trous produites par photon incident :

$$QE(\lambda) = \frac{hc S(\lambda)}{q \lambda} \quad \text{Eq. 85}$$

La réponse spectrale est donnée en A/W. Le rendement quantique peut être multiplié par 100 pour obtenir l'efficacité quantique. On peut distinguer le rendement quantique externe EQE du rendement quantique interne IQE . Ce dernier est défini par le nombre d'électrons produits pour un photon absorbé. Il prend donc en compte les phénomènes de recombinaisons et de collection du courant par les électrodes. En revanche, le rendement quantique externe correspond au nombre d'électrons produits pour un photon incident arrivant sur la cellule ; c'est-à-dire qu'en plus des phénomènes de recombinaisons et de collections, il prend en compte les réflexions de la lumière incidente à la surface et aux différents interfaces. La Figure III-25 présente les courbes d'efficacité quantique externe, d'efficacité quantique interne et de réflectance pour une cellule en silicium cristallin.

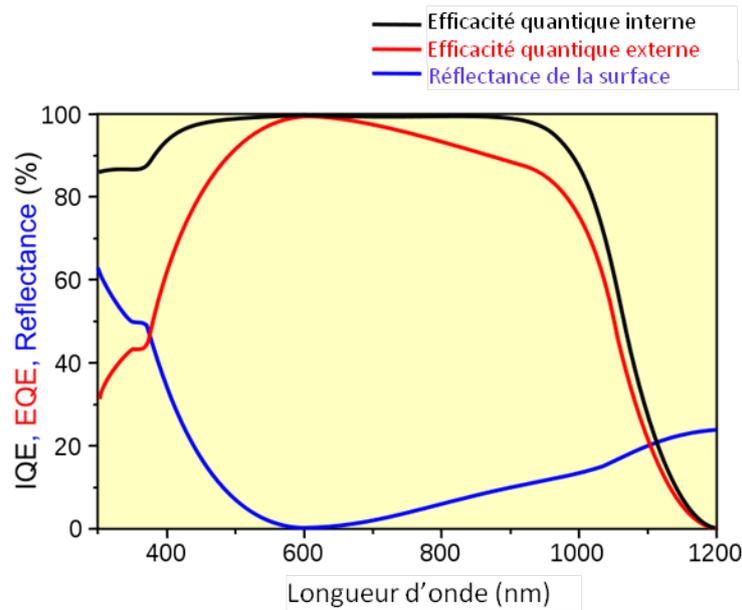


Figure III-25 : Comparaison des courbes d'efficacité quantique interne (noir), d'efficacité quantique externe (rouge) et de réflectance de la surface (bleu) pour une cellule photovoltaïque en silicium cristallin⁽²¹²⁾.

Si des couches sont déposées au dessus de la jonction, telles qu'un oxyde transparent conducteur ou une couche antireflet, elle risque d'absorber une partie des photons incidents. Les charges alors créées ne peuvent pas être collectées parce qu'elles sont trop loin de la jonction pour être séparées. Elles vont se recombiner, réduisant le rendement quantique externe :

$$EQE(\lambda) = [1 - R(\lambda)][1 - A_{couche\ sup}(\lambda)]IQE(\lambda) \quad \text{Eq. 86}$$

Avec $R(\lambda)$ le spectre de réflectance de l'échantillon
 $A_{couche\ sup}$ le spectre d'absorbance de la couche supérieure

Les courbes d'efficacité quantique permettent de visualiser les zones de l'échantillon où des pertes ont lieu. La Figure III-26 présente les zones d'influence des principales pertes sur une courbe de rendement quantique externe. Dans cette figure, la courbe marron représente la courbe théorique, s'il n'y avait aucune perte. Proche du gap, les pertes sont dues à une absorption incomplète des photons au dessus du gap, à une mauvaise collection des charges à cause de leur faible longueur de diffusion, et aux recombinaisons sur la face arrière. Dans la partie constante du spectre, le rendement est inférieur à 1 à cause des réflexions, de l'ombrage des contacts et de la mauvaise collecte des charges. Enfin, dans l'UV, les photons sont absorbés très rapidement, sur une très faible épaisseur ; ils vont donc caractériser la surface de l'échantillon ou bien les couches supérieures de la cellule s'il y en a (contact transparent, couche antireflet, etc.).

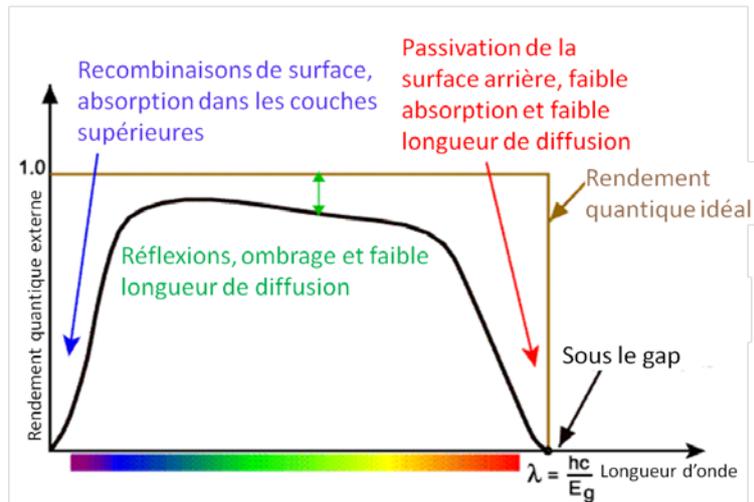


Figure III-26 : Courbe de rendement quantique externe typique avec les principales pertes ⁽²¹³⁾.

Dans le cadre de cette thèse, j'ai monté, calibré et automatisé un banc de caractérisation de réponse spectrale en température. Pour pouvoir caractériser l'InGaN, il faut couvrir de l'infrarouge (1771 nm pour InN) à l'UV (365 nm pour GaN). Nous avons donc adapté tous les composants optiques à cette large gamme spectrale. La Figure III-27 montre un schéma du banc expérimental. La source lumineuse est une lampe Xénon sans ozone qui émet entre 250 et 2500 nm. Un extrait de son spectre d'émission entre 250 et 800 nm est présenté dans l'Annexe A : 1. La lumière émise est ensuite insérée dans un monochromateur Jobin Yvon iHR320 où elle sera diffractée par un réseau. Nous disposons de trois réseaux placés sur une tourelle rotative. Le premier a 1200 traits/mm et est blazé à 250 nm donnant une gamme d'utilisation entre 200 et 550 nm. Le second a 600 traits/mm, blazé à 750 nm, et possède une gamme entre 450 et 1200 nm. Enfin, le dernier réseau couvre la gamme spectrale 1000-2500 nm, avec 600 traits/mm, blazé à 1500 nm. En orientant la tourelle, il est possible de sélectionner une longueur d'onde avec une résolution de 0,2 nm. La lumière diffractée passe ensuite dans la roue à filtre qui a pour but d'éliminer les longueurs d'onde de second ordre ($\lambda/2$). Pour cela, nous disposons de trois filtres passe-haut à 320, 550 et 1000 nm. Cette lumière est ensuite couplée dans une fibre optique. Afin de maximiser le flux de lumière, nous avons choisi une fibre multimode avec un large diamètre de cœur de 0,6 mm. Le spectre d'atténuation de la fibre est présenté dans l'Annexe A : 2.

La lumière est ensuite hachée à une fréquence choisie arbitrairement de 178 Hz. Puis, elle se divise en deux parties égales à l'aide d'une fibre en Y. La moitié du signal va vers le détecteur de référence et l'autre moitié illumine l'échantillon dans le cryostat. Les extrémités des fibres optiques sont équipées de collimateur afin de focaliser le faisceau lumineux. A l'aide d'un puissance-mètre, nous avons mesuré une puissance de 42 μW à la sortie de la fibre simple en lumière blanche et 32 nW à 400 nm. A la sortie de la fibre en Y, nous avons 4 μW (14 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$) en lumière blanche et 5 nW (18 nW/ mm^2) à 400 et 500 nm. Pour comparaison, le spectre AM1.5 a une puissance lumineuse de 1000 $\mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$.

Le détecteur de référence est régulé en température à l'aide d'un module Peltier. Nous disposons en fait de deux détecteurs afin de couvrir la large gamme spectrale étudiée. Le premier est un détecteur silicium allant de 200 à 1100 nm. Le second est un détecteur indium gallium arsenide (InGaAs) pouvant couvrir une gamme entre 800 et 1650 nm. Les courbes de réponse spectrale des

détecteurs sont dans l'Annexe A : 4 et 5. Nous avons calibré le détecteur silicium à l'aide d'un autre détecteur en silicium déjà calibré, de la marque Newport.

L'échantillon est placé dans un cryostat, sous vide et régulé en température. Grâce à un refroidissement à l'azote, nous pouvons descendre à 80 K. Pour la limite haute en température, le cryostat permet de monter jusqu'à 700 K. La température est régulée grâce à un flux d'azote constant et à une résistance chauffante. Afin de limiter les contraintes thermiques lors d'un changement de température, nous utilisons une rampe de température de 1 K/min. La température est mesurée par deux thermocouples en Ni-Cr/Cu-Ni. Le capteur A est situé au niveau de l'arrivée d'azote et de la résistance chauffante, et le capteur B est placé proche de l'échantillon.

L'échantillon, placé sur un porte-échantillon, est illuminé par la fibre optique à travers un hublot transparent (voir Annexe A : 3). Le courant produit est alors collecté par des pointes en tungstène. Le signal de chaque pointe est transféré à des câbles BNC. On câble le signal du contact P dans l'âme du BNC et le signal du contact N dans la tresse. Le signal est ensuite converti en tension et amplifié, généralement d'un facteur 10^5 , avant d'être envoyé à la détection synchrone. La seconde détection synchrone mesure le courant produit par le détecteur de référence. Le monochromateur, la roue à filtre, le régulateur de température et les détections synchrones sont contrôlés par ordinateur.

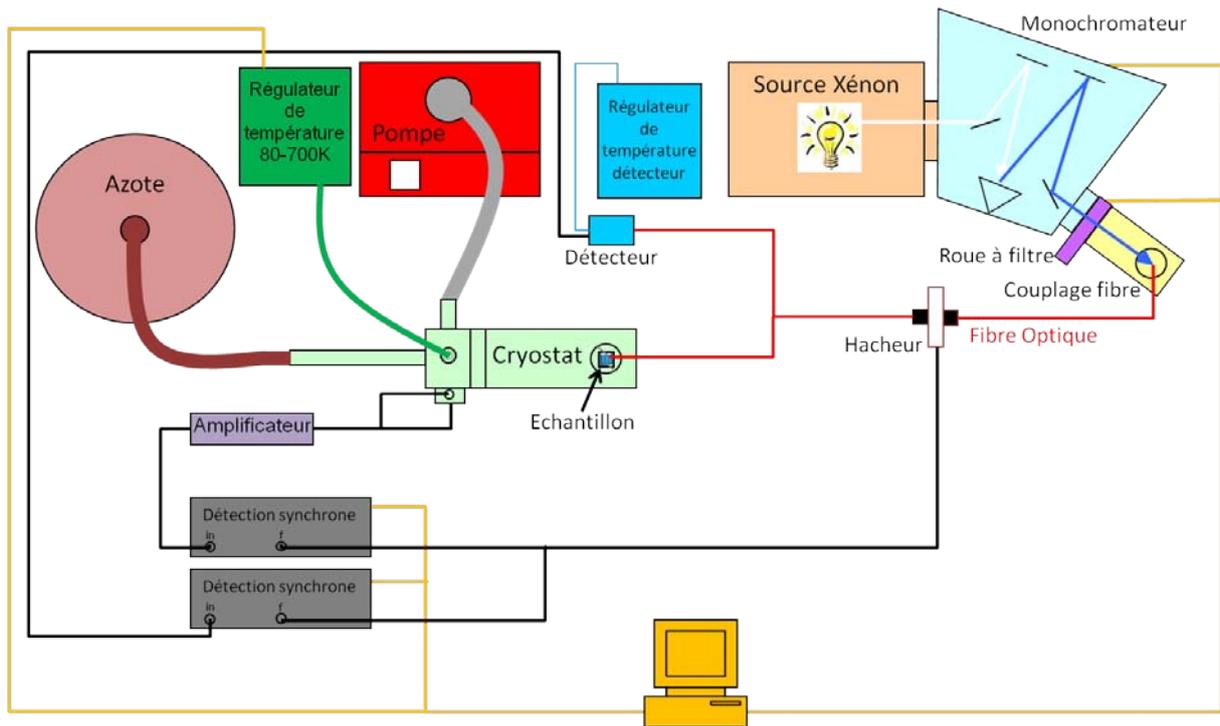


Figure III-27 : Schéma du banc de caractérisation de réponse spectrale.

Afin de faciliter et d'accélérer la prise de mesures, nous avons automatisé ce banc de caractérisation à l'aide du logiciel Labview. Ce travail a été fait en collaboration avec un autre doctorant, M. Boris Morel ⁽²¹⁴⁾. Une copie d'écran de la face avant du programme ainsi qu'une explication rapide de son fonctionnement sont données dans l'Annexe B : *Face avant Labview*. Le principe du programme est que pour chaque longueur d'onde, le programme adapte la position du réseau, de la roue à filtre et des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur afin d'optimiser le

signal de sortie. Après stabilisation du courant, il enregistre le signal en provenance de l'échantillon, puis de la référence. La température est contrôlée en parallèle. Pour faire une mesure de réponse spectrale en température, on effectue un balayage en température, et pour chaque température, on fait un balayage en longueur d'onde.

Un balayage entre 200 et 1100 nm à température ambiante dure environ 25 minutes. Pour un changement de température de 10 K, il faut compter environ 20 minutes pour le changement de température et pour que l'échantillon soit bien à la température indiquée. Si on fait un balayage en température entre 80 et 300 K, avec un pas de 10 K, la mesure durera donc environ 17h.

Les détections synchrones nous donnent les courants délivrés par l'échantillon et la référence. Afin d'obtenir la valeur de la réponse spectrale de l'échantillon, $RS_{éch}$, nous effectuons ensuite l'opération suivante :

$$RS_{éch}(\lambda) = \frac{I_{éch}(\lambda)/Gain}{I_{réf}(\lambda)} \cdot C_{calib} \cdot RS_{réf}(\lambda) \quad \text{Eq. 87}$$

Avec $I_{éch}$ le courant délivré par l'échantillon [A]
 $I_{réf}$ le courant délivré par le détecteur de référence [A]
 $Gain$ le facteur d'amplification de la tension de l'échantillon [s.d.]
 C_{calib} un coefficient issu de la calibration afin d'être calibré en intensité [s.d.]
 $RS_{réf}$ la réponse spectrale du détecteur de référence calibré pour la longueur d'onde λ [A/W]

Le rendement quantique externe de l'échantillon, $EQE_{éch}$, est alors donné par :

$$EQE_{éch}(\lambda) = \frac{I_{éch}(\lambda)/Gain \cdot C_{calib} \cdot RS_{réf}(\lambda)}{I_{réf}(\lambda)} \cdot 1240 \quad \text{Eq. 88}$$

Avec λ la longueur d'onde [nm]

La Figure III-28 montre une courbe de rendement quantique externe obtenue sur notre banc expérimental avec un échantillon de CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium).

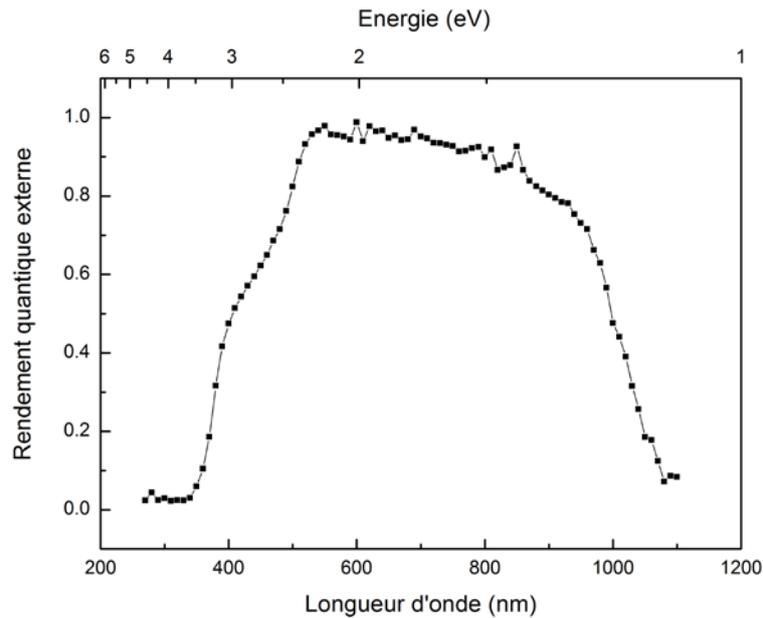


Figure III-28 : Rendement quantique externe d'un échantillon de CIGS obtenu sur notre banc expérimental.

Les mesures de la réponse spectrale en fonction de la température permettent d'obtenir des informations importantes comme l'évolution du gap, des mobilités des charges, de la concentration de porteurs qui varient avec la température. On peut également obtenir l'énergie d'activation de défauts.

On effectue généralement les mesures sans appliquer de tension aux bornes de l'échantillon. Le courant délivré par la cellule correspond donc au courant de court-circuit, I_{cc} . Ce dernier peut être calculé à partir de l'équation :

$$I_{cc} = (S_{\text{éclairée}} - S_{\text{ombragée}}) \int EQE(\lambda) \cdot \phi_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 89}$$

Avec $S_{\text{éclairée}}$ la surface éclairée par la lumière incidente, inférieure à la surface de l'échantillon [m²]
 $S_{\text{ombragée}}$ la surface des contacts éclairés qui portent donc un ombrage à la cellule [m²]
 $\phi_{AM1.5}(\lambda)$ le flux du spectre solaire à AM1.5 à la longueur d'onde λ [W.m⁻²]

Il est alors intéressant de comparer les valeurs de courant de court-circuit obtenues par réponse spectrale et par mesures de courant-tension.

Il est également possible, en branchant une des pointes à un sourcemètre Kleithey 2400, de mesurer la réponse spectrale en fonction de la polarisation. La variation de la polarisation va changer la largeur de la zone de charge d'espace de la jonction et donc le courant délivré. Ce type de mesure nous renseigne sur le contact arrière.

A noter qu'avec ce banc de mesures, simplement en changeant les branchements, il est également possible d'effectuer les mesures de courant-tension en fonction de la température, des mesures de capacité en fonction de la fréquence et de la température grâce à un capacimètre, ainsi que des mesures de photocourant modulé sous le gap (SGMPC) en température grâce à des LEDs à 1100 et 1300 nm. L'avantage de ce banc de caractérisation est donc que l'échantillon n'a pas besoin d'être sorti du cryostat ou d'être déconnecté pour faire toutes ces mesures. Malheureusement,

n'ayant pas pu faire de mesures de capacité ou de *SGMPC* sur des échantillons d'InGaN, ces techniques de caractérisations ne seront pas décrites dans ce manuscrit.

3. Mesure de photocourant en état stationnaire (*SSPC*)

La technique de photocourant en état stationnaire (*SSPC*) consiste à mesurer le photocourant délivré par une cellule en fonction de la température, généralement entre 150 et 450 K. La cellule est éclairée par une lumière monochromatique dont l'énergie est au dessus du gap du matériau (à 385 nm, soit 3,22 eV) et ayant un flux constant ($\sim 10^{14}$ photons. s^{-1} . cm^{-2}). Pour un échantillon possédant des paramètres comme donnés dans la Figure III-29, le courant peut s'écrire :

$$I = \frac{\sigma V h l}{d} = J h l \quad \text{Eq. 90}$$

Avec	σ	la conductivité du matériau [$S.m^{-1}$]
	V	la tension appliquée [V]
	h	l'épaisseur de la couche [m]
	l et d	la largeur et la longueur de la zone de la couche testée [m]
	J	la densité de courant dans la couche [$A.m^{-2}$], $J = \sigma E = \sigma V/d$, E étant le champ électrique

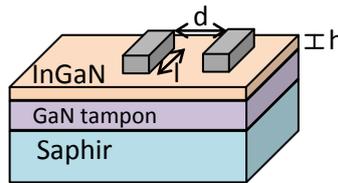


Figure III-29 : Schéma d'un échantillon avec des contacts coplanaires de longueur l et espacés d'une distance d . L'épaisseur de la couche est donnée par la grandeur h .

Puisque l'on applique un champ dans la couche, le courant de diffusion est négligeable par rapport au courant de transit. De plus, les nitrures sont des semiconducteurs intrinsèquement de type N, le courant porté par les trous est donc négligeable. On peut alors écrire la densité de courant simplement comme :

$$J = q n \mu_n E \quad \text{Eq. 91}$$

En identifiant les expressions de densité de courant, la conductivité est égale à :

$$\sigma = q n \mu_n \quad \text{Eq. 92}$$

On rappelle que la concentration d'électrons est définie par (voir Eq. 55) :

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}$$

En remplaçant la concentration d'électrons dans l'expression de la conductivité (Eq. 92), on obtient :

$$\sigma = q \mu_n N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad \text{Eq. 93}$$

Cette expression peut également se mettre sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Puisque nous connaissons les dimensions de l'échantillon, la tension appliquée et la température, en ajustant les données expérimentales avec cette expression, nous avons ainsi accès à la mobilité des porteurs majoritaires et à la différence entre le niveau de Fermi et l'un des bords de bande (dans notre cas, entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction).

En faisant cette mesure à l'obscurité puis sous éclairage, nous pouvons également déterminer l'intensité du photocourant par rapport au courant d'obscurité.

La Figure III-30 présente une courbe obtenue avec une mesure de photocourant en état stationnaire (SSPC) entre 280 et 450 K pour l'échantillon présenté dans la Figure III-29 avec une couche d'InGaN de 200 nm. On commence par chauffer l'échantillon (courbe du bas), puis on reste 30 minutes à 450 K afin d'effectuer un recuit et de nettoyer la surface de l'échantillon. On redescend ensuite à 300 K (courbe du haut). Les points blancs représentent la mesure effectuée à l'obscurité et les points noirs, la mesure sous éclairage. Les croix correspondent à l'ajustement calculé pour obtenir les paramètres. Ici, nous avons obtenu une énergie d'activation, où une différence entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction, de 18 meV.

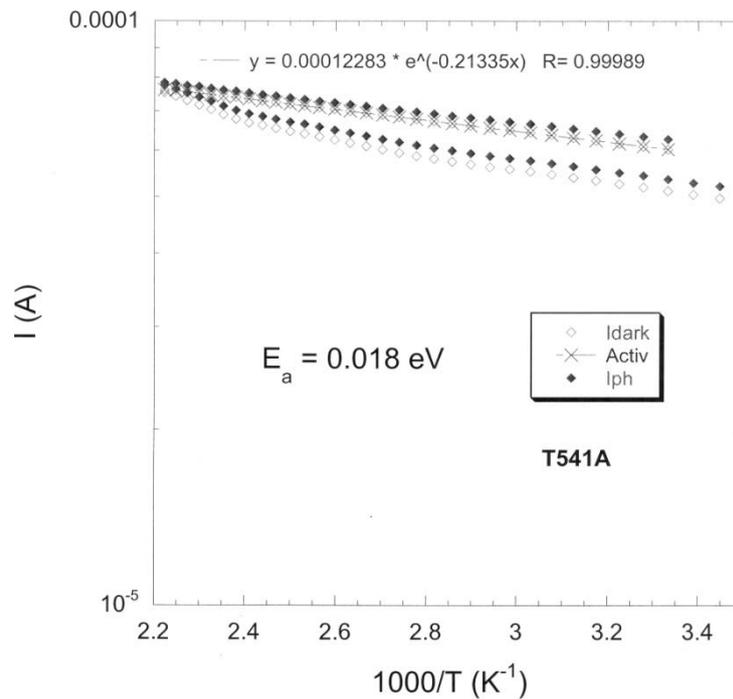


Figure III-30 : Exemple de courbe de photocourant en état stationnaire (SSPC) entre 280 et 450 K pour l'échantillon présenté dans la Figure III-29 avec une couche d'InGaN de 200 nm. On commence par chauffer l'échantillon (courbe du bas), puis on reste 30 minutes à 450 K afin d'effectuer un recuit et de nettoyer la surface de l'échantillon. On redescend ensuite à 300 K (courbe du haut). Les points blancs représentent la mesure effectuée à l'obscurité et les points noirs, la mesure sous éclairage. Les croix correspondent à l'ajustement calculé pour obtenir les paramètres.

Toutes les techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre sont résumées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Résumé des techniques de caractérisation utilisées.

Caractérisation	Technique	Paramètres caractérisés	Avantage	Inconvénient	Laboratoire
structurale	HRXRD	Paramètre de maille, composition, épaisseur, contrainte, qualité des interfaces	Pas de préparation de l'échantillon, nombreuses informations		GeorgiaTech
	STEM	Défauts, qualité cristalline, interfaces		Préparation de l'échantillon	GeorgiaTech
	AFM	Topographie, surface	Pas de préparation de l'échantillon		LGEP
	Raman	Nature du matériau, défauts, contrainte, mobilité des charges	Pas de préparation de l'échantillon, rapide		LGEP
Optique	Spectrophotométrie	Absorption, gap, concentration d'indium, défauts	Pas de préparation de l'échantillon, rapide		LGEP
Electrique	I(V)	Paramètres d'une diode, concentration, mobilité et temps de vie des porteurs, performances	Nombreuses informations	Contacts électriques nécessaires	LGEP
	RS	Recombinaison, gap		Contacts électriques nécessaires	LGEP
	SSPC	Mobilité, niveau de Fermi, dopage, densité d'états des bandes		Contacts électriques nécessaires, long temps de mesure	LGEP

IV. Caractérisation du matériau InGaN

La première partie de ma thèse portait sur la caractérisation du matériau InGaN. En effet, c'est un matériau « jeune » et difficile à fabriquer, il fallait donc s'assurer que la qualité cristalline des échantillons était satisfaisante, mais aussi, déterminer certains paramètres spécifiques à nos conditions de croissance. Pour cela, nous avons étudié l'influence du substrat, de la concentration d'indium et de l'épaisseur des couches déposées.

A. Influence du substrat : GaN ou ZnO

Le but de cette étude est de voir l'influence de la couche tampon en ZnO entre le substrat saphir et la couche d'InGaN par rapport à une structure classique utilisant une couche tampon en GaN semi-isolante (*STINS*). Le schéma des structures étudiées est représenté dans la Figure IV-1. Le substrat saphir-GaN semi-isolant est un substrat Lumilog. La couche de ZnO a été déposée par Nanovation sur un substrat saphir. Après cette préparation des substrats, les échantillons ont été envoyés à GeorgiaTech Lorraine pour la croissance de la couche d'InGaN. Afin de reprendre l'épitaxie sur le substrat, une couche de nucléation en GaN a été insérée sur quelques nanomètres.

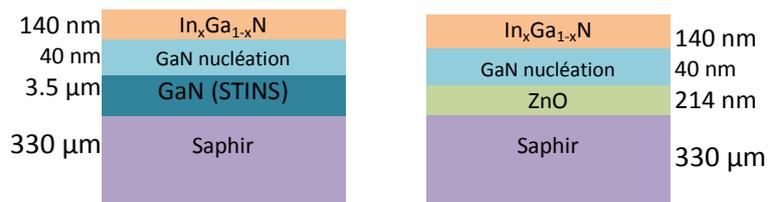


Figure IV-1 : Schéma des structures étudiées avec une couche tampon en GaN semi-isolant ou en ZnO.

Trois échantillons avec différents pourcentages d'indium ont été étudiés dans chaque série, voir le Tableau IV-1. La série avec la couche tampon en GaN est composée des échantillons T426, T429 et T385 avec 0, 12 et 19,5 % d'indium, respectivement. Pour la série avec la couche tampon en ZnO, les échantillons T296, T369 et T370-ZnO ont été utilisés, possédant 0, 13,5 et 17,8 % d'indium dans la couche d'InGaN, respectivement. Les noms de ces échantillons pour la suite des explications sont donnés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Echantillons utilisés pour l'étude du substrat GaN ou ZnO, ainsi que le pourcentage d'indium dans la couche d'InGaN et leur nom donné pour la suite.

Couche tampon GaN			Couche tampon ZnO		
Nom	# échantillon	In [%]	Nom	# échantillon	In [%]
GaN_IN0	T426	0	ZnO_IN0	T296	0
GaN_IN12	T429	12	ZnO_IN13	T369	13,5
GaN_IN20	T385	19,5	ZnO_IN18	T370-ZnO	17,8

Afin de comparer la qualité cristalline des différents échantillons, des mesures de spectrophotométrie ont été effectuées entre 350 et 650 nm. Les courbes d'absorbance sont présentées dans la Figure IV-2, la Figure IV-3 et la Figure IV-4 pour des concentrations d'indium de 0, d'environ ~12 et ~18 %, respectivement. Les échantillons avec la couche tampon en GaN sont représentés par des carrés noirs et ceux en ZnO avec des ronds rouges. Les courbes ont été ajustées à l'aide du logiciel Scout avec les formules de Sellmeier dans la partie diélectrique et le modèle OJL

pour la gamme de longueur d'onde près du gap (*cf.* III.1.b) *Simulations*).

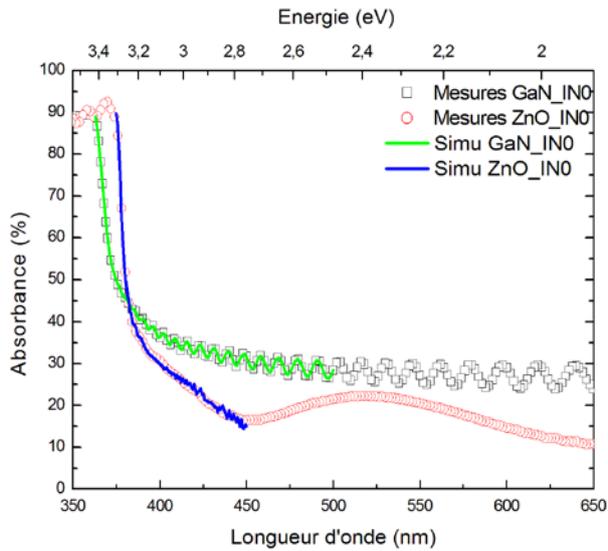


Figure IV-2 : Courbes d'absorbance des échantillons sans indium dans l'InGaN, avec une couche tampon en GaN (carrés noirs) et en ZnO (ronds rouges). Les courbes obtenues par simulation sont également présentées (en vert pour GaN et en bleu pour ZnO).

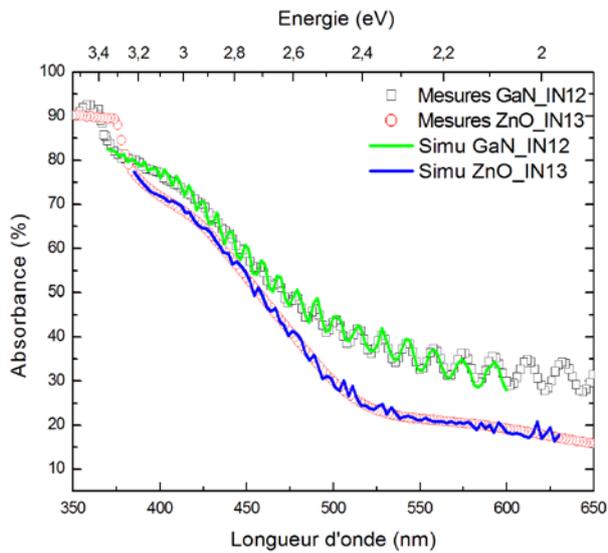


Figure IV-3 : Courbes d'absorbance des échantillons avec environ 12 % d'indium dans l'InGaN, avec une couche tampon en GaN (carrés noirs) et en ZnO (ronds rouges). Les courbes obtenues par simulation sont également présentées (en vert pour GaN et en bleu pour ZnO).

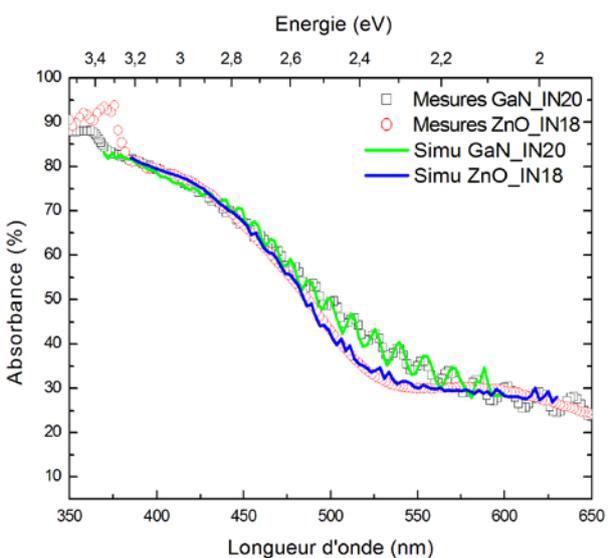


Figure IV-4 : Courbes d'absorbance des échantillons avec environ 19 % d'indium dans l'InGaN, avec une couche tampon en GaN (carrés noirs) et en ZnO (ronds rouges). Les courbes obtenues par simulation sont également présentées (en vert pour GaN et en bleu pour ZnO).

Tout d'abord, on peut remarquer que les mesures expérimentales et les simulations s'accordent bien. Le seuil d'absorption des échantillons avec la couche tampon en ZnO est légèrement plus faible que celui avec la couche tampon en GaN. Ceci est dû au plus petit gap du ZnO par rapport au GaN (3,3 contre 3,4 eV pour le GaN). La première absorption autour de 380 nm correspond donc à la réponse de la couche tampon. Par ailleurs, les oscillations visibles dans les échantillons avec la couche tampon en GaN sont le résultat de réflexions multiples dans la couche tampon de 3,5 μm environ. Dans les échantillons avec la couche tampon en ZnO, ces oscillations ne sont pas visibles dans cette gamme spectrale puisque la couche a une épaisseur de 214 nm.

Sur la Figure IV-2, où les couches d'InGaN ne contiennent pas d'indium, on observe que les seuils d'absorption sont abrupts quelque soit la couche tampon. Ceci est la signature d'une bonne qualité cristalline du GaN. Avec l'augmentation de la concentration d'indium dans la couche d'InGaN, ce seuil d'absorption est décalé vers les petites énergies traduisant la réduction du gap du matériau. On remarque également que le seuil d'absorption est moins abrupt ce qui laisse supposer une moins bonne qualité cristalline.

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la variation de la qualité cristalline, nous avons analysé le paramètre γ donné par les simulations, correspondant à l'énergie caractéristique des queues de bande dans le matériau InGaN. Dans ces simulations, les paramètres γ_v et γ_c pour la queue de bande de valence et de conduction, respectivement, ont été laissés libres et indépendants l'un de l'autre. La Figure IV-5 et la Figure IV-6 présentent les valeurs de ces paramètres obtenues en fonction de la concentration d'indium.

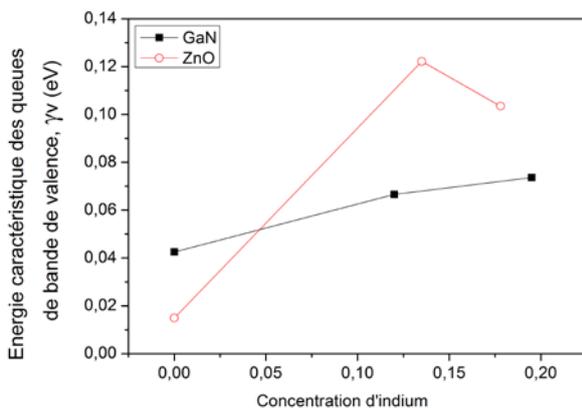


Figure IV-5 : Paramètre γ_v pour la bande de valence en fonction de la concentration d'indium pour les échantillons avec une couche tampon en GaN (carrés noirs) et en ZnO (ronds rouges).

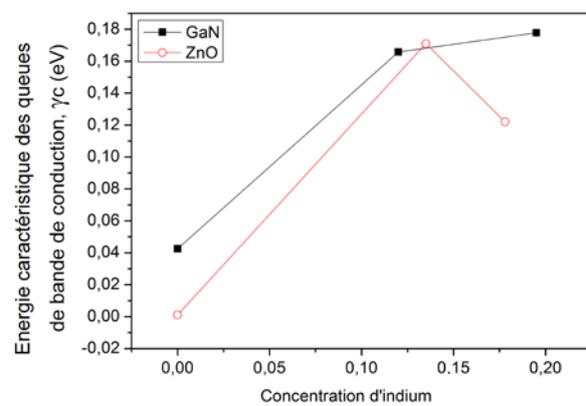


Figure IV-6 : Paramètre γ_c pour la bande de conduction en fonction de la concentration d'indium pour les échantillons avec une couche tampon en GaN (carrés noirs) et en ZnO (ronds rouges).

Pour les échantillons sans indium, on a trouvé que les deux paramètres γ_v et γ_c sont inférieurs dans l'échantillon sur ZnO par rapport à ceux sur GaN STINS. Ceci pourrait impliquer que la couche de GaN sur ZnO est de meilleure qualité que celle sur GaN STINS.

Ensuite, pour les échantillons avec environ 12 % d'indium, les paramètres γ_v et γ_c augmentent de manière générale, traduisant une diminution de la qualité cristalline. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du désordre dans l'alliage InGaN avec l'augmentation de la quantité d'indium. L'énergie caractéristique de la queue de bande de valence, γ_v , de l'InGaN sur ZnO augmente fortement par rapport à celle de l'InGaN sur GaN semi-isolant. A l'opposé, les γ_c des bandes de

conduction des deux échantillons sont comparables. On aurait donc une augmentation de la densité de défauts de niveaux énergétiques près de la bande de valence.

Pour les échantillons avec une concentration d'indium autour de 18 %, les deux paramètres γ continuent à augmenter pour les échantillons d'InGaN sur GaN semi-isolant alors que ceux de l'InGaN sur ZnO diminue. L'augmentation de la différence de paramètre de maille entre l'InGaN et le GaN, et donc de la contrainte, peut expliquer cette augmentation des paramètres γ . A l'inverse, l'InGaN avec 17 % d'indium est théoriquement accordé en maille sur ZnO réduisant ainsi la contrainte dans la couche. Ceci se traduit par une diminution des queues de bandes de valence et de conduction. Néanmoins, le paramètre γ_v de l'InGaN sur ZnO reste supérieur à celui de l'InGaN sur GaN semi-isolant.

On aurait donc, de manière générale, une augmentation du désordre dans les couches d'InGaN avec l'augmentation de la concentration d'indium, sauf pour l' $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ sur ZnO. Cependant, nous n'avons pas de mesures de la contrainte dans ces couches pour confirmer ce résultat.

On peut également voir ces larges queues de bandes comme la signature de défauts. En effet, si un défaut crée un niveau discret près d'un bord de bande, les queues de bandes que nous obtenons peuvent alors contenir ces niveaux discrets, donnant des énergies caractéristiques très larges. En se référant à l'article de Gorczyca *et al.*⁽¹⁵⁾ sur la théorie des défauts ponctuels dans GaN, la lacune de gallium, V_{Ga} , un carbone dans un site azote, C_{N} , et un zinc dans un site de gallium, Zn_{Ga} , forment des niveaux énergétiques entre 0,1 et 0,5 eV au dessus de la bande de valence. Si ces défauts sont présents dans le matériau InGaN créant des niveaux d'énergie discrets, il est possible qu'ils élargissent les queues de bandes apparentes. Cette idée sera détaillée dans la section suivante.

Résumé des mesures de spectrophotométrie : La qualité cristalline de l'InGaN sur GaN STINS semble meilleure que sur ZnO. On a une augmentation du désordre avec l'incorporation d'indium dans l'InGaN qui peut être lié à une contrainte ou à des défauts ponctuels.

Afin d'obtenir plus d'information sur la structure cristalline des échantillons et confirmer nos résultats de simulation, des mesures optiques et Raman ont été réalisées. La Figure IV-7 rassemble les photos de la surface des différents échantillons prises à l'aide d'un microscope confocal. Pour les échantillons avec la couche tampon en GaN STINS, leur surface est lisse ; on ne voit pas de changement avec l'augmentation de la concentration d'indium. Pour les échantillons d'InGaN sur ZnO, la première photo montrant l'échantillon ZnO_IN0 présente également une surface lisse. Ceci atteste d'une bonne qualité cristalline. Ensuite, pour l'échantillon ZnO_IN13, des particules blanches apparaissent, ayant une taille d'environ 1 μm . Ces particules peuvent être le résultat de mauvaises conditions de croissance créant des ségrégations de phases ou une croissance 3D. Elles peuvent donc s'assimiler à un désordre. Pour l'échantillon avec ZnO_IN18, ces particules semblent moins nombreuses et plus petites, avec une taille moyenne d'environ 500 nm. Ceci corrobore l'hypothèse que ces particules blanches sont le produit de mauvaises conditions de croissance puisque, théoriquement, la contrainte est faible dans ce dernier échantillon créant donc peu de défauts. Ces observations confirment les résultats obtenus par les simulations des spectres d'absorption.

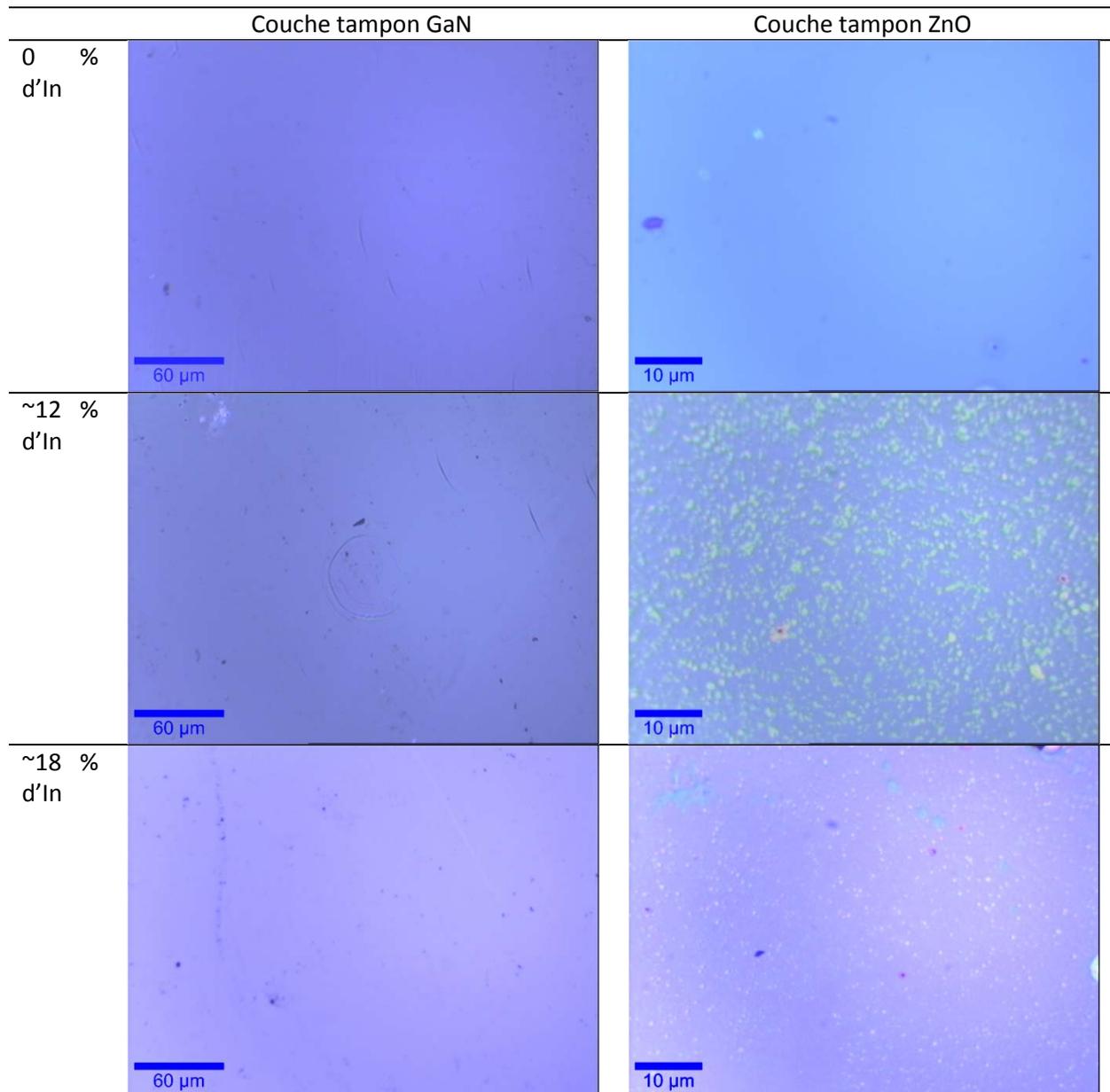


Figure IV-7 : Photographies de la surface des échantillons avec la couche tampon en GaN et en ZnO pour les différents pourcentages d'indium. La différence de couleur entre les photos provient des différentes conditions expérimentales (luminosité, objectif, etc.) et non de l'échantillon.

Afin de savoir si ces particules blanches correspondent à une ségrégation de phase, et donc ont une composition différente en indium, des mesures Raman ont été effectuées. Les spectres Raman pour les échantillons avec 0, ~12 et ~18 % d'indium sont présentés dans la Figure IV-8, la Figure IV-9 et la Figure IV-10, respectivement.

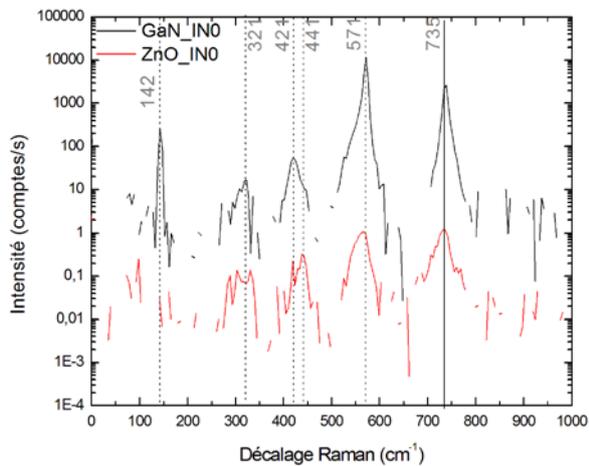


Figure IV-8 : Spectre Raman des échantillons GaN_IN0 (noir) et ZnO_IN0 (rouge). Excitation Raman à 532 nm.

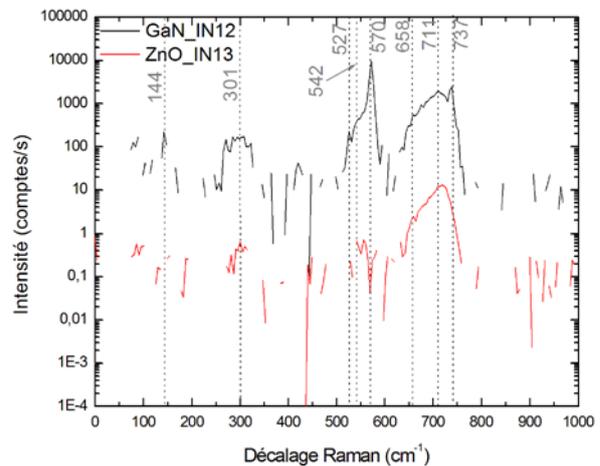


Figure IV-9 : Spectre Raman des échantillons GaN_IN12 (noir) et ZnO_IN13 (rouge). Excitation Raman à 532 nm.

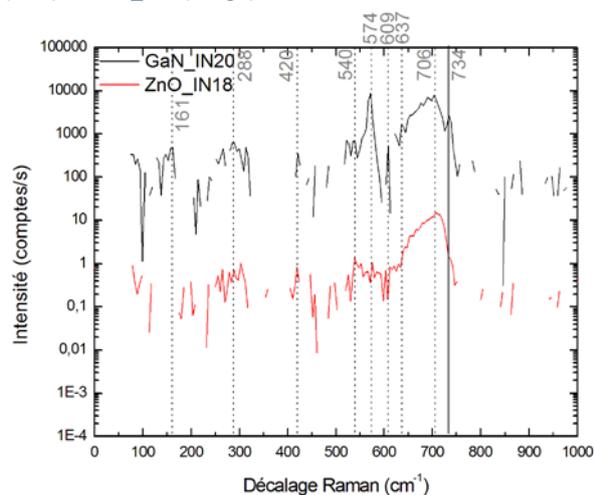


Figure IV-10 : Spectre Raman des échantillons GaN_IN20 (noir) et ZnO_IN18 (rouge). Excitation Raman à 532 nm.

Tous les spectres Raman des échantillons avec du ZnO présentent des intensités de l'ordre de 10^3 à 10^4 , inférieures aux spectres des échantillons avec une couche tampon en GaN. Cette faible intensité signifie que les couches d'InGaN sur ZnO possèdent un fort désordre. Pour les échantillons ZnO_IN13 et ZnO_IN18, ce résultat est en accord avec les simulations des spectres d'absorption et les images optiques. Cependant, pour l'échantillon ZnO_IN0, cela est en contradiction avec les résultats de simulation. Il est probable que cette différence provienne d'une simulation effectuée sur une gamme spectrale réduite, entre 375 et 450 nm, ne prenant pas en compte la bosse autour de 500 nm, ce qui peut entraîner des paramètres erronés. Pourtant, en élargissant la gamme spectrale jusqu'à 600 nm, comme dans les autres spectres, l'ajustement de la courbe d'absorption ne converge plus.

Les principaux modes Raman ont été repérés et identifiés grâce à la littérature. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV-2. Il y a deux modes principaux dans les spectres Raman, à 570 et à 710 cm^{-1} . Le premier correspond au phonon E_2^{high} de la liaison Ga-N⁽²¹⁵⁾. Cependant le second mode n'est pas répertorié comme appartenant au GaN. Katsikini *et al.*⁽⁴⁶⁾ rapportèrent des modes à 670 cm^{-1} et 300 cm^{-1} qu'ils ont attribué à des défauts structuraux dans le matériau GaN. Kane *et al.*⁽²¹⁶⁾ observèrent également un mode à 710 cm^{-1} qu'ils relient au désordre dans le matériau. Récemment, Munawar Basha *et al.*⁽²¹⁷⁾ rapportèrent un pic à 669 cm^{-1} qu'ils attribuèrent à des modes de surface, induits par la rugosité de la surface des échantillons. Enfin, Carreia *et al.*⁽²¹⁸⁾ observèrent un large pic à 700 cm^{-1} pour des échantillons épais qu'ils attribuèrent au phonon Ga-N $A_1(\text{LO})$. Dans nos spectres, l'intensité du mode à 700 cm^{-1} augmente avec la concentration d'indium. Elle est de 1

comptes.s⁻¹ pour l'échantillon ZnO_IN0, de 13 comptes.s⁻¹ pour l'échantillon ZnO_IN13, et vaut 15 comptes.s⁻¹ pour ZnO_IN18, attestant du lien entre cette émission et la concentration d'indium. Le large pic autour de 700 cm⁻¹ est donc très probablement dû à plusieurs formes de désordre structural dans les couches d'InGaN qui augmentent avec la concentration d'indium.

Par ailleurs, la couche tampon en ZnO à 441 cm⁻¹ est détectée dans l'échantillon ZnO_IN0 mais pas dans les autres échantillons. Il est possible que le désordre dans la couche d'InGaN dans les échantillons ZnO_IN13 et ZnO_IN18 empêche la collecte du signal. Enfin, on peut remarquer qu'aucune émission de la liaison In-N n'est visible.

Tableau IV-2 : Phonons présents dans les échantillons sur GaN et sur ZnO pour les différentes concentrations d'indium.

0 % d'In	~12 % d'In	~18 % d'In	Origine
142	144		Ga-N E ₂ ^{low}
321	301	288	Désordre
421		420	Saphir
441			Zn-O E ₂ ^{high}
	542	540	Ga-N A1 (TO)
571	570	574	Ga-N E ₂ ^{high}
		637	saphir
	711	706	Désordre
735	737	734	Ga-N A1 (LO)

Pour avoir plus d'informations sur l'origine des particules blanches à la surface des échantillons ZnO_IN13 et ZnO_IN18, nous avons effectué des cartographies Raman. Celles des deux principaux modes à 570 et 711 cm⁻¹ sont présentées dans le Figure IV-11. Elles ont été effectuées sur une surface de 5x5 µm, avec 50 points/lignes pour le ZnO_IN13, ce qui donne une résolution spatiale de 100 nm, et avec 80 points/lignes pour le ZnO_IN18 donnant une résolution de 62,5 nm. Ces résolutions sont donc assez petites pour voir des structures d'environ 1 µm et 500 nm dans les échantillons ZnO_IN13 et ZnO_IN18, respectivement. Cependant, d'après les images, aucune corrélation ne peut être trouvée entre les cartographies Raman et les images optiques. Pour les cartographies à 570 cm⁻¹, on ne voit aucune variation spatiale du signal Raman. Pour le mode à 710 cm⁻¹, des structures sont visibles mais elles ne correspondent pas aux structures de l'image optique. De plus, la variation d'intensité de ce mode est faible. On ne peut donc pas conclure sur l'origine de ces particules blanches ; si elles sont le résultat d'une ségrégation de phase ou non.

Résumé des mesures optiques Raman : L'augmentation du désordre est confirmée par les spectres Raman avec l'incorporation de l'indium dans l'InGaN. Ce désordre est probablement dû à plusieurs types de défauts structuraux et surfaciques. Des particules blanches ont été observées au microscope mais il n'a pas été possible de déterminer leur origine.

Conclusion : Pour conclure cette étude, nous avons analysé des échantillons avec une couche tampon en GaN semi-isolant ou en ZnO, avec différents pourcentages d'indium, par spectrophotométrie, au microscope confocal et par Raman. Ces deux dernières mesures confirment les résultats obtenus par simulation des spectres d'absorbance, à savoir que la qualité cristalline des échantillons sur ZnO était inférieure à celle des échantillons sur GaN dans tous les échantillons. De plus, la qualité des couches diminue avec l'augmentation de la concentration d'indium. La mauvaise

qualité cristalline de l'InGaN sur ZnO est probablement due à des conditions de croissance non-optimisées.

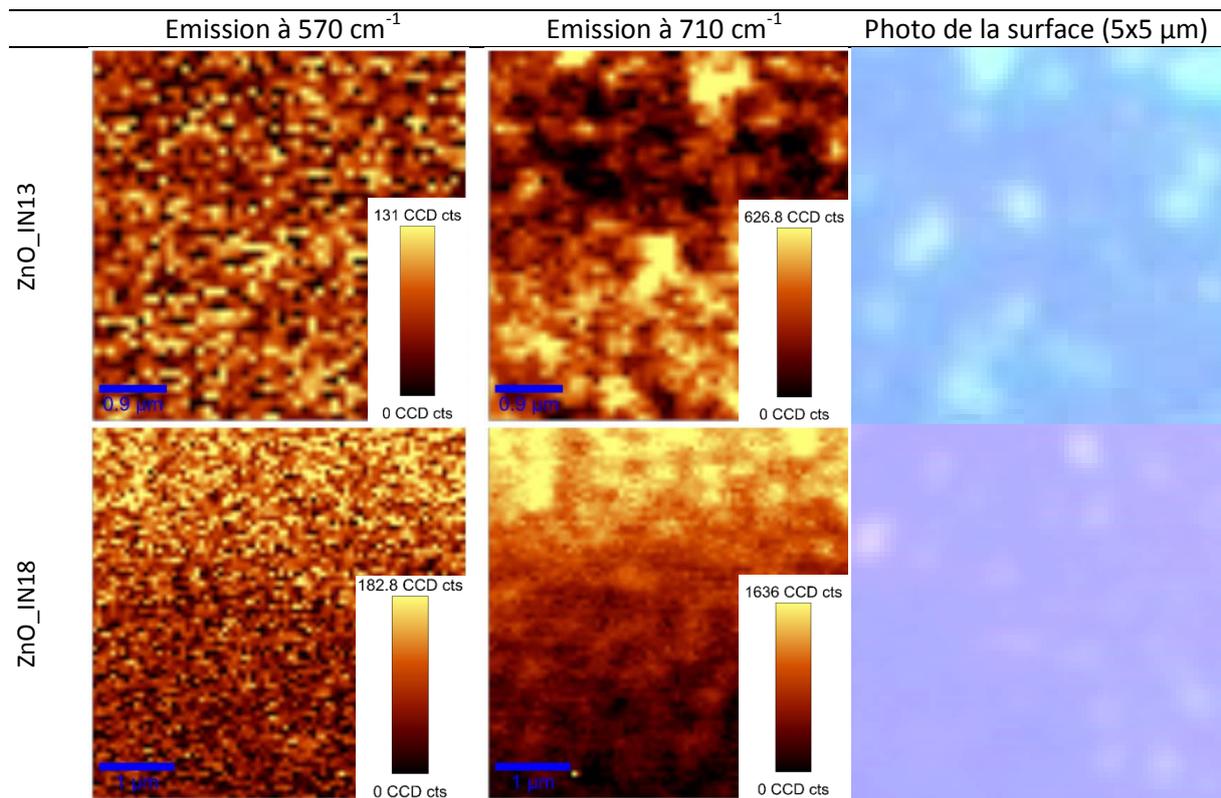


Figure IV-11 : Cartographies Raman (5x5 µm) des échantillons ZnO_IN13 et ZnO_IN18. Pour faciliter la comparaison, la photo de la surface du scan est également montrée pour chaque échantillon. Excitation Raman à 532 nm.

B. Analyse en fonction de la concentration d'indium

Dans cette deuxième étude, nous avons analysé l'influence de la concentration d'indium dans le matériau InGaN. Pour cela, nous avons utilisé les échantillons T426, T429 et T385 précédemment étudiés, auxquels s'ajoute l'échantillon T427 avec 4,8 % d'indium. Tous ces échantillons ont été fabriqués sur un substrat GaN semi-isolant STINS, dans les mêmes conditions de croissance. Le schéma de la structure des échantillons est présenté dans la Figure IV-12. Les concentrations d'indium ainsi que le gap d'énergie associé et leur nom de chaque échantillon sont rassemblés dans le Tableau IV-3. La concentration d'indium en phase solide a été déterminé par des mesures de diffraction de rayons X, effectuées à Metz. Le gap des matériaux a été calculé à l'aide de la formule de Vegard avec un paramètre de courbure de 1,43.

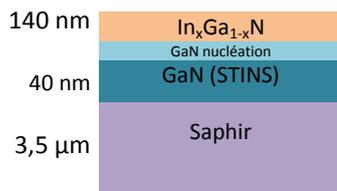


Figure IV-12 : Structure des échantillons dans l'étude de l'influence de la concentration d'indium dans l'InGaN.

Nom	Echantillons	% In	E_g [eV]
IN0	T426	0	3,41
IN5	T427	4,8	3,22
IN12	T429	12	2,93
IN20	T385	19,5	2,66

Tableau IV-3 : Concentration d'indium pour chaque échantillon utilisé dans l'étude de la concentration d'indium dans l'InGaN, ainsi que le gap d'énergie associé.

La Figure IV-13 présente les courbes d'absorbance pour les différents échantillons et leur simulation. La position des gaps d'énergie des matériaux InGaN est également représentée. On observe l'apparition d'une épaule au seuil d'absorption pour les échantillons contenant de l'indium. Cette épaule est de plus en plus marquée et décalée vers les petites énergies avec l'augmentation de la concentration d'indium dans InGaN et correspond à la réponse de la couche d'InGaN. L'absorption entre 3,4 et 3,3 eV est liée à la couche tampon en GaN semi-isolant STINS. Par ailleurs, les oscillations proviennent des multiples réflexions à l'intérieur de la couche tampon en GaN d'environ 3,5 µm d'épaisseur.

Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel Scout en utilisant les modèles décrits dans le paragraphe III.1.b) *Simulations*, à savoir les équations de Sellmeier et le modèle OJL, pour chaque matériau. Afin de modéliser au mieux la structure, les trois couches de l'échantillon ainsi que le substrat saphir ont été pris en compte dans les simulations. La surface de l'échantillon est supposée plane. Afin de prendre en compte la rugosité de la phase arrière du substrat, une couche d'épaisseur variable en saphir a été ajoutée en dessous du substrat.

A la vue des courbes, on peut dire qu'il y a un bon accord entre les mesures expérimentales et les simulations pour les échantillons IN0 et IN5. Pour les échantillons IN12 et IN20, il y a une déviation autour de 3 et 3,2 eV, respectivement.

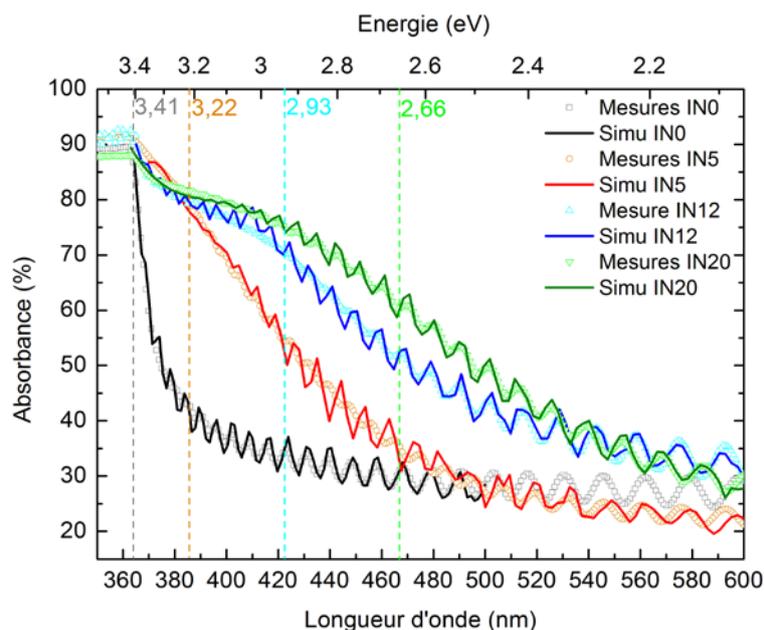


Figure IV-13 : Courbes d'absorbance, ainsi que leur simulation associée, pour les différents échantillons. Les gaps d'énergie des matériaux sont matérialisés par les traits en tireté.

Afin de mieux comprendre les courbes de simulations obtenues, la Figure IV-14 montre la zone d'influence de chaque couche sur la courbe de simulation, en prenant l'échantillon IN12 comme exemple. On peut voir que la courbe d'absorbance peut être modélisée de manière basique par deux décroissances, représentées par les tiretés roses et séparées au niveau du gap de l'InGaN (2,93 eV pour $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$). La première décroissance est principalement contrôlée par la couche de nucléation en GaN, et la seconde par la couche d'InGaN. La couche de GaN STINS (semi-isolant) contrôle majoritairement la hauteur de la courbe d'absorbance pour les petites énergies. Cette couche modélise donc la présence de défauts profonds maintenant l'absorbance à environ 30 % pour les petites énergies. S'il n'y avait aucun défaut dans les matériaux, le spectre d'absorption devrait tendre vers zéro pour les énergies inférieures au gap. De plus, les valeurs des queues de bandes du GaN STINS sont très larges, de l'ordre de 300 meV pour γ_c et de 2 eV pour γ_v . Ces valeurs sont d'ailleurs du même ordre de grandeur dans tous les échantillons. Ces larges queues de bandes pourraient inclure des défauts profonds dans le gap. En effet, le modèle OJL ne prend pas en compte la présence de niveaux discrets d'énergie à l'intérieur du gap. Si c'est le cas, alors les queues de bandes seront anormalement larges afin de contenir ces niveaux discrets, comme le montre la Figure IV-15. Dans le GaN STINS, ces défauts sont très probablement les impuretés de fer insérées dans GaN afin de le rendre semi-isolant.

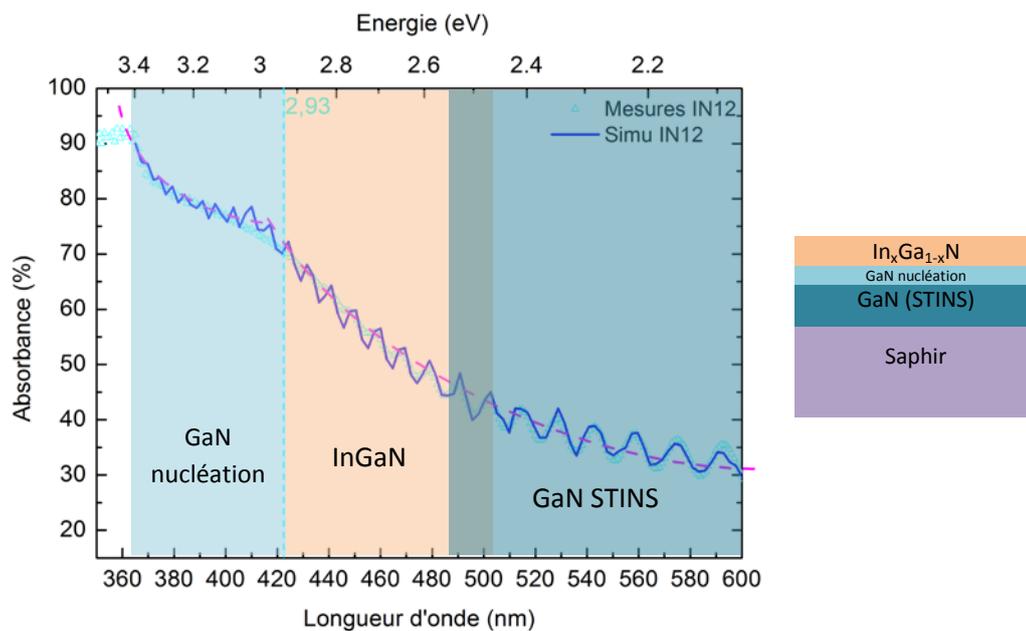


Figure IV-14 : Courbe d'absorbance de l'échantillon IN12 avec sa simulation, ainsi que la zone d'influence de chaque couche de la structure sur la courbe simulée.

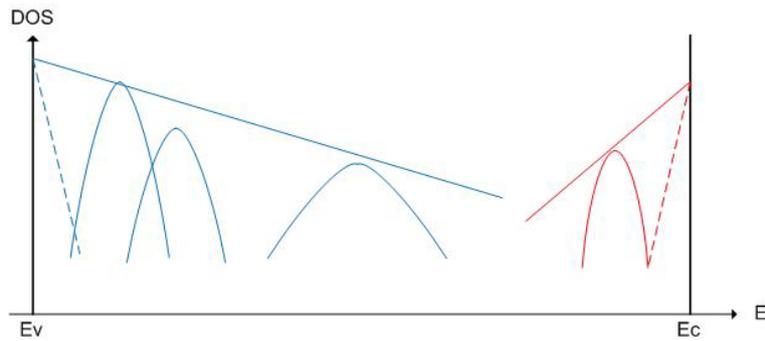


Figure IV-15 : Schéma de la densité d'états expliquant l'élargissement des queues de bande. Les traits en tiretés représentent les queues de bandes sans défauts et les traits pleins, les queues de bandes dans un matériau possédant des niveaux discrets liés à des défauts, ici représentés par des gaussiennes.

Les paramètres γ_v et γ_c , donnant l'énergie caractéristique des queues de bande de valence et de conduction, respectivement, pour les différents échantillons sont présentés dans la Figure IV-16. Physiquement, les queues de bandes peuvent être rapprochées, dans un matériau désordonné, à la variation des angles et des distances interatomiques dans le réseau, variant avec la contrainte. Dans la Figure IV-16, les énergies caractéristiques des queues de bande de valence et de conduction augmentent de manière quasiment exponentielle avec la concentration d'indium, dépassant les 1000 meV dans l'échantillon IN20. Des valeurs aussi importantes ne peuvent plus être liées à une caractérisation du désordre dans le matériau. Deux hypothèses sont alors possibles. La première est que les échantillons IN12 et IN20 possèdent une forte densité de défauts élargissant artificiellement les queues de bandes, comme expliqué précédemment dans la Figure IV-15. La seconde hypothèse est une mauvaise modélisation du matériau pour ces deux échantillons. On peut voir en effet une déviation entre les mesures expérimentales et les simulations pour les échantillons IN12 et IN20, autour de 3 et 3,2 eV, c'est-à-dire quasiment au niveau du gap du matériau, entre les deux zones de décroissance.

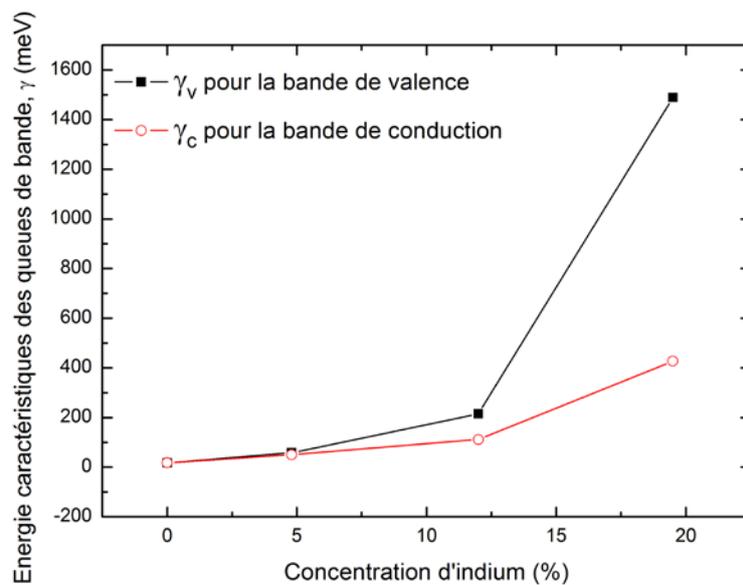


Figure IV-16 : Energies caractéristiques des queues de bande de valence, γ_v (carrés noirs) et de conduction, γ_c (ronds rouges) en fonction de la concentration d'indium.

Résumé de la première modélisation : Les mesures de spectrophotométrie et leur simulation ont montré une augmentation du désordre avec l'incorporation d'indium. Cette augmentation devient trop importante dans les échantillons IN12 et IN20.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure cristalline des échantillons, des mesures de cartographie de l'espace réciproque (*RSM*) en réflexion asymétrique selon la direction $[10\bar{1}4]$ ont été effectuées. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-17. Deux tâches sont visibles, la plus intense correspondant au GaN du substrat, la seconde étant la couche d'InGaN épitaxiée. La cartographie de l'échantillon IN0 n'est pas présentée ici puisqu'une seule tâche est visible ; le GaN épitaxié est confondu avec du substrat. Dans la Figure IV-17, on observe que la tâche d'InGaN s'éloigne de plus en plus avec l'augmentation de la concentration d'indium, le long d'une droite à 45° . Ceci implique que la couche d'InGaN est complètement relaxée confirmant notre conclusion précédente que l'augmentation des queues de bande ne reflétait pas une augmentation de la contrainte dans la couche d'InGaN avec l'augmentation de la concentration d'indium.

De plus, on observe que la largeur de la tâche d'InGaN diminue, et que sa profondeur augmente, avec l'augmentation de la concentration d'indium. Ceci implique une augmentation de la variation de composition dans la couche d'InGaN. Par ailleurs, l'intensité de la tâche de l'échantillon IN12 est faible pouvant impliquer la présence d'un désordre dans les plans cristallins. En effet, si les plans cristallins ne sont plus parallèles les uns aux autres, les interférences des signaux provenant des différents plans sont réduites, diminuant ainsi l'intensité du pic. Ces deux points, variation de l'incorporation d'indium et non-parallélisme des plans cristallins, sont la signature d'un désordre structurel dans les couches d'InGaN. Or, l'apparition d'un désordre peut impliquer l'apparition de nombreux défauts entraînant l'apparition de niveaux discrets d'énergie dans le gap de l'InGaN. Les mesures *RSM* apportent donc une indication sur la présence de défauts dans le matériau InGaN.

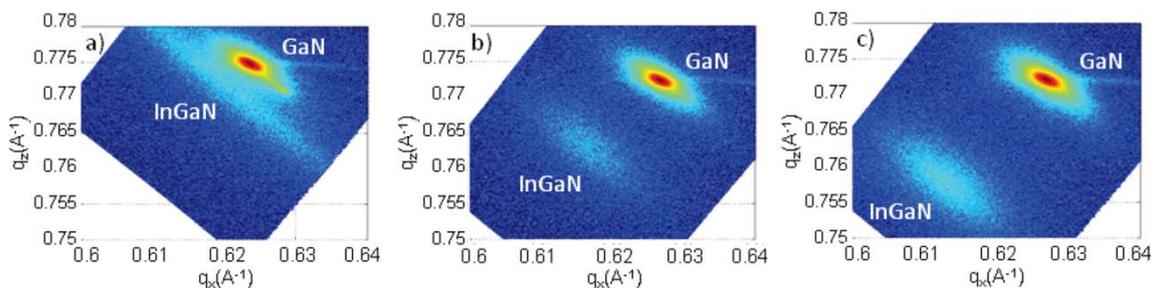


Figure IV-17 : Cartographie de l'espace réciproque pour les échantillons (a) IN5, (b) IN12 et (c) IN20.

Résumé des mesures RSM : Le fait que la couche d'InGaN soit complètement relaxée et qu'elle présente une large dispersion qui augmente avec la concentration d'indium indique la présence de défauts liés à l'incorporation de l'indium dans l'InGaN.

Nous avons alors voulu introduire un défaut à l'intérieur du gap du matériau dans les simulations Scout pour les échantillons avec 12 et 19,5 % d'indium. Pour cela, nous avons utilisé un oscillateur harmonique de type Brendel. C'est un oscillateur harmonique ayant une distribution gaussienne autour d'une fréquence de résonance. Il est défini par l'expression :

$$\chi(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-\tilde{\nu}_0)^2}{2\sigma^2}\right) \frac{\tilde{\nu}_p^2}{x^2 - \tilde{\nu}^2 + i\tilde{\nu}\tau\tilde{\nu}} dx \quad \text{Eq. 94}$$

Avec	$\tilde{\nu}_0$	la fréquence de résonance dans la bande d'absorption [cm^{-1}]
	$\tilde{\nu}_p$	la force de l'oscillateur [cm^{-1}]
	σ	la largeur apparente de la bande d'absorption [cm^{-1}]
	$\tilde{\nu}_\tau$	la largeur de la bande d'absorption d'un seul oscillateur [cm^{-1}]
	x	les fréquences de résonance sur lesquelles on intègre [cm^{-1}]

Toutes les formes entre la gaussienne et la lorentzienne peuvent être atteintes selon les valeurs de σ et de $\tilde{\nu}_\tau$. Le matériau InGaN dans les échantillons avec 12 et 19,5 % d'indium est donc maintenant défini à l'aide de trois modèles : Sellmeier, OJL et un oscillateur de Brendel. Pour les simulations, la position, ainsi que les autres paramètres, de l'oscillateur sont restés libres. Les courbes ainsi obtenues sont représentées dans la Figure IV-18. Il n'y a plus de déviation entre les mesures expérimentales et les simulations autour de 3 et 3,2 eV pour les échantillons T429 et T385, respectivement. La comparaison entre les premières et ces secondes simulations est présentée dans la Figure IV-20 pour l'échantillon IN12 et dans la Figure IV-21 pour l'IN20. Dans ces figures, les courbes roses représentent les nouvelles simulations. La position de l'oscillateur est indiquée par la ligne en pointillée et sa largeur par les deux lignes pleines. L'oscillateur est donc venu se placer dans la zone entre les deux décroissances. C'est le cas particulièrement pour l'échantillon IN20 (Figure IV-21). Pour l'échantillon IN12, c'est la même chose de manière indirecte. Les paramètres du modèle OJL font correspondre les mesures expérimentales et la simulation dans la zone autour de 3 eV, mais cela provoque une grande différence avec les mesures expérimentales entre 3,1 et 3,4 eV. L'oscillateur compense alors cette différence en se plaçant à l'endroit où l'écart est le plus grand. Les paramètres de l'oscillateur de Brendel pour les échantillons IN12 et IN20 sont présentés dans le Tableau IV-4. Les nouvelles énergies caractéristiques des queues de bande de valence et de conduction de l'InGaN en fonction de la concentration d'indium sont présentées dans la Figure IV-19.

Les énergies caractéristiques des queues de bande, après l'introduction de l'oscillateur, sont fortement réduites. La queue de bande de valence augmente de manière constante jusqu'à 214 meV pour l'échantillon IN20 et la queue de bande de conduction semble tendre vers une asymptote. Sa valeur est de 113,7 meV pour IN20. L'introduction d'un oscillateur dans la modélisation du matériau InGaN semble donc limiter l'élargissement des deux queues de bande. Ceci confirme notre hypothèse disant que ces dernières étaient élargies artificiellement par des niveaux discrets dans le gap.

Cependant, si on compare les énergies de résonance des oscillateurs avec les gaps des matériaux, on s'aperçoit qu'ils se situent à l'extérieur du gap de l'InGaN (de 374 meV au dessus du gap dans l'IN12 et de 383 meV au dessus du gap dans l'IN20). Donc, à moins que la force de ces oscillateurs soit supérieure à la densité d'états de la bande de conduction, ils ne sont théoriquement pas visibles. Néanmoins, ils pourraient être physiquement rattachés à des lacunes d'azote, V_N , ayant un niveau énergétique 0,5 eV au dessus du bord de bande de conduction dans le GaN⁽¹⁵⁾. Ce défaut est d'ailleurs le défaut natif principal dans les nitrures-III grâce à sa faible énergie de formation⁽⁵⁸⁾. De plus, ce défaut est de type donneur et est souvent cité comme étant la source du caractère intrinsèque N des nitrures-III^{(76) (15) (58)}.

Une autre hypothèse peut être que les défauts que l'on mesure se situent dans la couche de nucléation en GaN. L'énergie du défaut est alors positionnée dans le gap du matériau. Il est possible que des atomes d'indium diffusent dans la couche de nucléation et créent des défauts « profonds » dans le gap du GaN.

Tableau IV-4 : Paramètres de l'oscillateur de Brendel dans les échantillons IN12 et IN20.

	Fréquence d'oscillation, $\tilde{\nu}_0$ [eV]	Force de l'oscillateur, $\tilde{\nu}_p$ [cm^{-1}]	largeur de la bande d'absorption d'un seul oscillateur, $\tilde{\nu}_\tau$ [eV]	largeur apparente de la bande d'absorption, σ [eV]
IN12	3,27	18 380	0,335	0,0141
IN20	3,04	18 256	0,433	0,0935

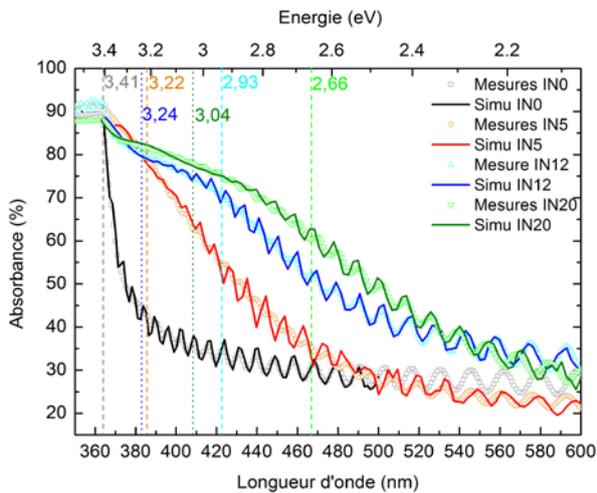


Figure IV-18 : Spectres d'absorption des échantillons avec 0, 5, 12 et 19,5 % d'indium avec les courbes de simulation prenant en compte l'oscillateur de Brendel. Les traits en tiretés représentent les gaps d'énergie des matériaux. Les traits en pointillés indiquent la position énergétique des oscillateurs de Brendel obtenus.

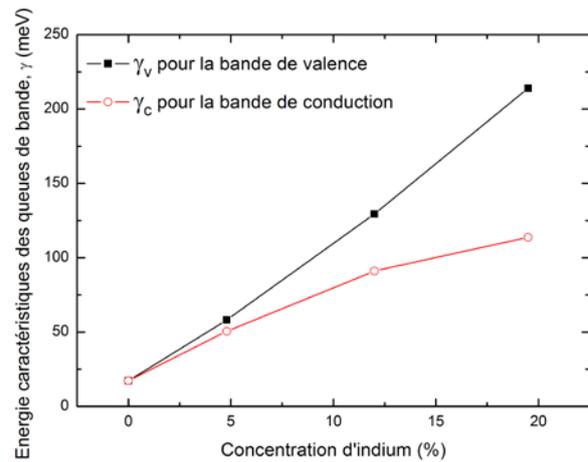


Figure IV-19 : Énergies caractéristiques des queues de bande de valence, γ_v (carrés noirs) et de conduction, γ_c (ronds rouges) en fonction de la concentration d'indium en prenant en compte l'oscillateur de Brendel.

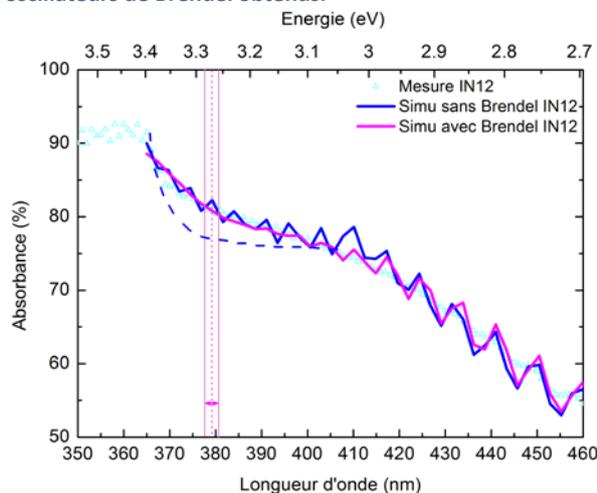


Figure IV-20 : Spectre d'absorbance de l'échantillon IN12, ainsi que ses simulations sans (bleu) et avec (rose) l'oscillateur de Brendel. La ligne pointillée rose indique la position énergétique de l'oscillateur et les lignes pleines représentent sa largeur. La ligne en tiretés bleus représente la courbe simulée sans déviation vers 3 eV et sans Brendel.

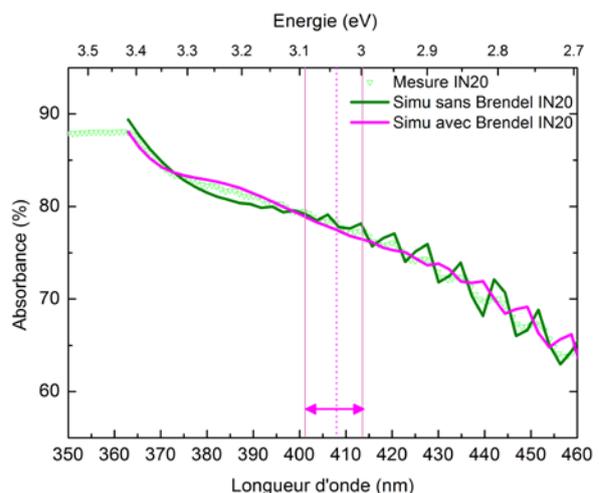


Figure IV-21 : Spectre d'absorbance de l'échantillon IN20, ainsi que ses simulations sans (vert) et avec (rose) l'oscillateur de Brendel. La ligne pointillée indique la position énergétique de l'oscillateur et les lignes pleines représentent sa largeur.

Résumé de la seconde modélisation : L'introduction d'un oscillateur dans le modèle afin de simuler un défaut ayant un niveau discret d'énergie dans le gap du matériau permet de réduire les énergies caractéristiques des queues de bande. Les valeurs obtenues sont plus réalistes bien que toujours

élevées. A la vue de sa position énergétique, il est plus probable que ce défaut se situe dans la couche de nucléation en GaN que dans la couche d'InGaN.

Afin de vérifier les simulations obtenues avec le logiciel Scout, nous avons utilisé un autre logiciel, Diplot. Ce logiciel est développé par Erwin Lotter et permet de simuler des courbes de spectrophotométrie et d'élipsométrie en prenant en compte des queues de bande et des défauts gaussiens dans le gap du matériau ⁽²¹⁹⁾. La Figure IV-22 présente les mesures de transmittance de l'échantillon IN20 et le fit obtenu sur Diplot. Pour faire cette simulation, nous avons introduit le spectre de transmittance du GaN STINS sur saphir en tant que spectre de référence. Les couches d'InGaN et de nucléation en GaN forment alors le film fin sur le substrat. Il n'est pas possible de les dissocier. D'après la Figure IV-22, on observe une bonne concordance entre les mesures et la simulation. Parmi les paramètres obtenus pour cette courbe de simulations, on retrouve une épaisseur de 138 nm et un gap d'énergie à 2,66 eV. On obtient une énergie caractéristique pour les queues de bandes de 399,38 meV. Cette valeur confirme les larges queues de bandes obtenues précédemment avec Scout. Nous avons également introduit un défaut gaussien dans le film fin. Nous obtenons une position énergétique de 2,96 eV, ce qui est proche des positions de l'oscillateur obtenues dans Scout. Ce défaut se situe donc également au dessus du gap de l'InGaN et en dessous celui du GaN. Cependant, puisque les couches de l'InGaN et de nucléation sont mélangées dans ce modèle, nous ne pouvons pas savoir dans quel matériau se trouve ce défaut.

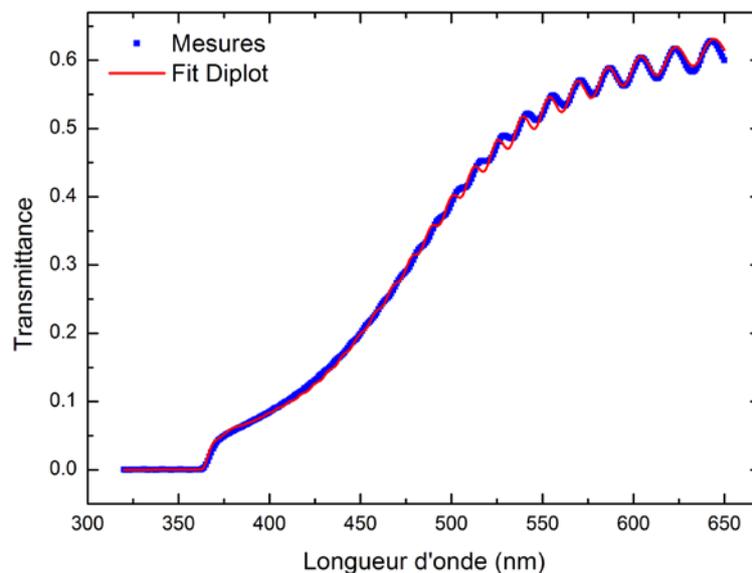


Figure IV-22 : Comparaison entre les mesures de transmittance de l'échantillon IN20 et le fit obtenu sur Diplot.

Résumé simulation Diplot : Cette simulation confirme donc une partie des résultats obtenus avec le logiciel Scout. Mais, elle ne permet pas d'identifier la couche où se trouvent les défauts.

Afin d'avoir des informations complémentaires sur la qualité structurale des échantillons, d'autres mesures ont été effectuées. Les premières sont des mesures de diffraction par rayons X, présentées dans la Figure IV-23 montrant la largeur à mi-hauteur du pic d'InGaN dans le scan en ω en fonction de la concentration d'indium. La largeur de ce pic nous renseigne sur la qualité cristalline du matériau. On observe donc que les échantillons IN0 et IN5 ont des qualités cristallines comparables. Ensuite, avec l'augmentation de la concentration d'indium, le désordre dans les échantillons IN12 et IN12 augmente de manière quasiment monotone. Ce résultat confirme la présence d'un désordre important dans les échantillons IN12 et IN20, augmentant avec la concentration d'indium.

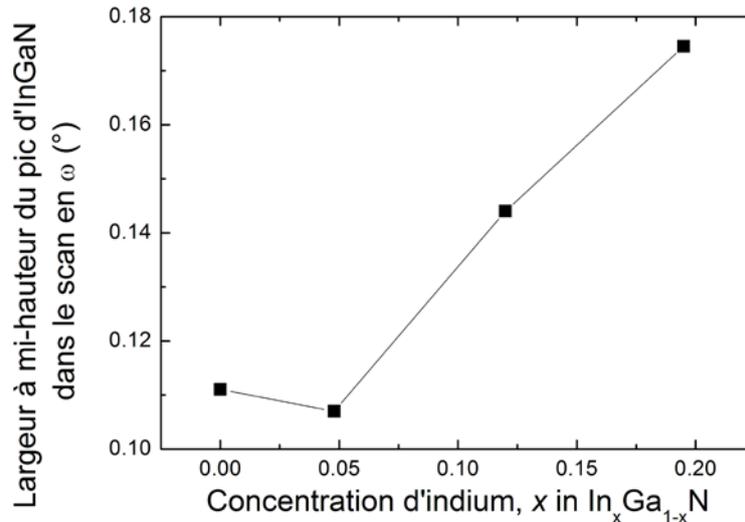


Figure IV-23 : Largeur à mi-hauteur du pic d'InGaN dans le scan en ω en fonction de la concentration d'indium.

Ensuite, des mesures Raman ont été effectuées afin d'obtenir d'autres informations chimiques et structurales. Les résultats sont présentés dans Figure IV-24 pour les échantillons IN0 (noir), IN5 (vert), IN12 (bleu) et IN20 (rouge). Dans le spectre de l'échantillon IN0, trois modes sont présents. Le plus intense se situe à 572 cm^{-1} et est dû au phonon E_2^{high} de la liaison Ga-N⁽²¹⁵⁾. Celui à 144 cm^{-1} a été attribué au phonon Ga-N E_2^{low} ⁽²¹⁵⁾. Enfin, le dernier à 736 cm^{-1} provient du phonon Ga-N $A_1(\text{LO})$ ⁽²¹⁵⁾.

Dans l'échantillon avec IN5, ces trois modes sont toujours visibles mais leur intensité est beaucoup plus faible, pouvant indiquer une diminution de la qualité cristalline ou une augmentation de la rugosité de la surface. De plus, une épaulement apparaît du côté des petites énergies du mode Ga-N E_2^{high} , à 553 cm^{-1} . D'après la littérature, elle pourrait être attribuée au phonon Ga-N $E_1(\text{TO})$. Or, d'après les règles de diffusion des phonons dans un matériau wurtzite, ce phonon n'est pas visible dans l'orientation $z(yy)\bar{z}$ qui est la notre (cf. I.3. Propriétés mécaniques). La présence de ce phonon $E_1(\text{TO})$ indique donc une perte de la symétrie dans le réseau cristallin, impliquant la création de défauts.

Dans l'échantillon IN12, outre les trois modes principaux (E_2^{high} , E_2^{low} et $A_1(\text{LO})$), un large mode apparaît autour de 700 cm^{-1} , avec un maximum à 710 cm^{-1} . Ce mode possède une longue queue vers les petites émissions. Il est accompagné d'un second faible et large mode autour de 300 cm^{-1} . Comme dans la section précédente (IV.A. Influence du substrat : GaN ou ZnO), ces modes sont probablement dus à plusieurs types de défauts, à la fois structuraux à l'intérieur du matériau (comme des lacunes, par exemple) et surfaciques^{(216) (46) (217) (218)}. De plus, l'épaulement à 553 cm^{-1} , due au phonon GaN $E_1(\text{TO})$, est nettement visible dans ce spectre. Ces observations nous amènent à penser que la qualité cristalline de l'InGaN se dégrade avec l'incorporation d'indium.

Enfin, dans l'échantillon IN20, le rapport signal sur bruit est faible diminuant la qualité du spectre et pouvant attester d'une mauvaise qualité cristalline. Les modes à 144 , 300 et 553 cm^{-1} sont difficilement identifiables dans ce spectre. Les modes E_2^{high} et $A_1(\text{LO})$ du Ga-N sont encore présents, ainsi que le large mode à 700 cm^{-1} dû au désordre. L'intensité de ce dernier devient même comparable au mode E_2^{high} . Par ailleurs, des pics semblent apparaître dans le large mode à 700 cm^{-1} , à 677 et 691 cm^{-1} . Le premier est proche des modes rapportés par Kane *et al.*⁽²¹⁶⁾, Katsikini *et al.*⁽⁴⁶⁾ et Munawar Basha *et al.*⁽²¹⁷⁾ à 670 cm^{-1} . Pour le second, Rössler *et al.*⁽²¹⁵⁾ rapportèrent un mode de

l'In-N à 694 cm^{-1} . Cependant, il est possible que ces pics soient juste le résultat d'un bruit élevé et qu'ils ne correspondent pas à des vibrations.

On peut noter qu'aucun mode de la liaison In-N n'est visible dans ces spectres (si on considère que le pic à 694 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon IN20 est dû au bruit). Par ailleurs, on n'observe pas de décalage des modes avec l'augmentation de l'indium comme annoncé dans la littérature (*cf.* 1.3 *Propriétés mécaniques*).

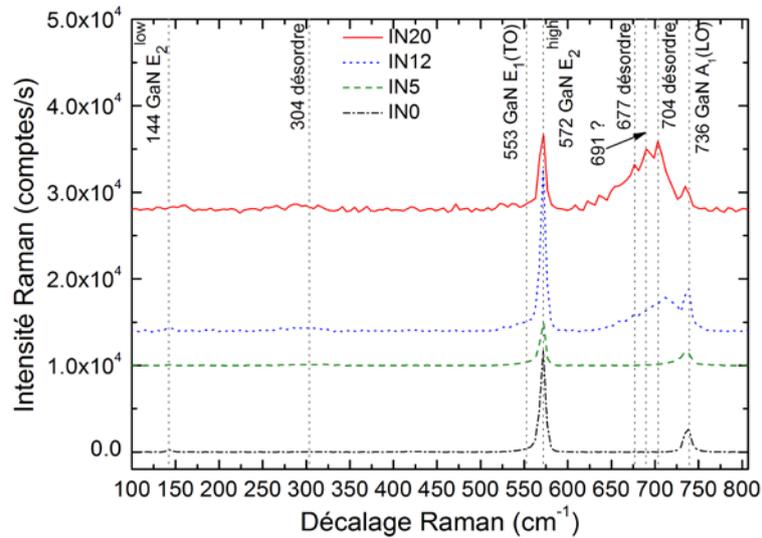


Figure IV-24 : Spectres Raman des échantillons IN0 (noir), IN5 (vert), IN12 (bleu) et IN20 (rouge) % d'indium. Les courbes ont été décalées en intensité pour plus de clarté. Excitation Raman à 532 nm .

Afin de déterminer la couche d'origine du désordre (dans l'InGaN, nucléation ou tampon), nous avons effectué des cartographies Raman en profondeur pour les principaux modes, entre $0,5\text{ }\mu\text{m}$ au dessus de la surface de l'échantillon jusqu'à $3,5\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur. Pour effectuer ces mesures, on a pris 100 points par lignes et 80 lignes par images. Une ligne représente donc 50 nm . Les cartographies en profondeur de l'échantillon IN12 sont présentées dans la Figure IV-25. On observe que les signaux proviennent de différentes zones de l'échantillon, montrant les différentes couches. Les modes à 736 , 300 et 700 cm^{-1} sont principalement émis proche de la surface de l'échantillon. Au contraire, le mode Ga-N E_2^{high} a une distribution plus large et plus profonde. Le mode Ga-N $A_1(\text{LO})$ à 736 cm^{-1} est également présent en profondeur mais avec une faible intensité. La couche proche de la surface serait donc l'InGaN et la couche plus en profondeur serait la couche tampon de GaN. La couche de nucléation ne semble pas être visible dans ces cartographies. Le désordre observé dans les couches à travers les modes à 300 et 700 cm^{-1} se situe dans la couche d'InGaN.

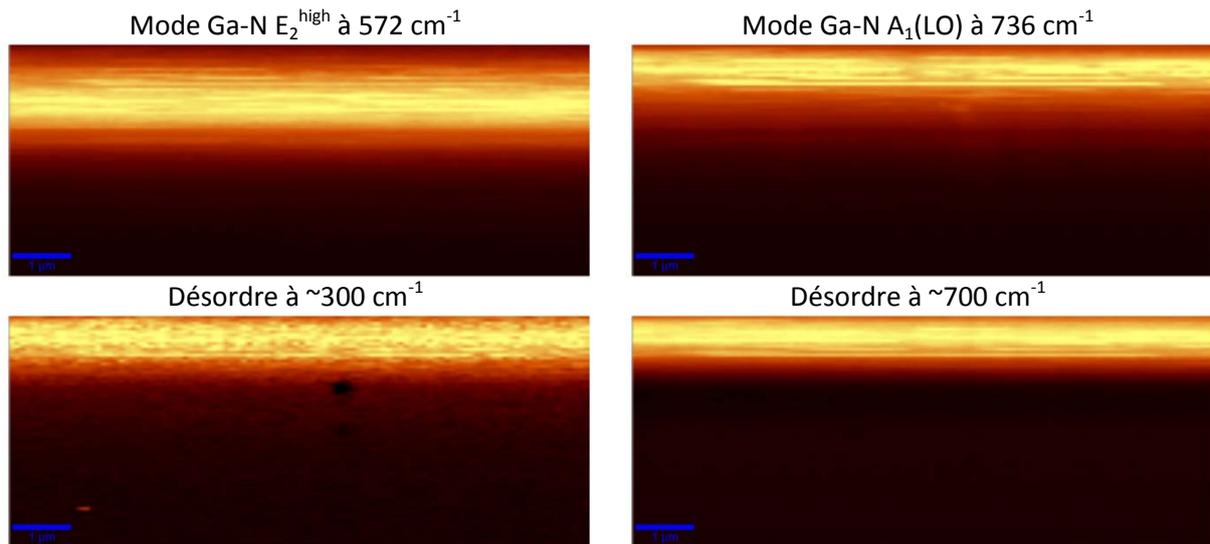


Figure IV-25 : Cartographies en profondeur des principaux modes Raman, effectuées entre $-0,5 \mu\text{m}$ (au dessus de la surface) et $3,5 \mu\text{m}$ (en profondeur) sur une largeur de $10 \mu\text{m}$ pour l'échantillon IN12. Excitation à 532 nm .

Concernant les épaisseurs, on remarque que la couche proche de la surface a une épaisseur d'environ 647 nm et que le mode E_2^{high} à 572 cm^{-1} s'étend sur environ $2,06 \mu\text{m}$. Ces épaisseurs ne correspondent donc pas aux épaisseurs théoriques (140 et $3,5 \mu\text{m}$, respectivement). La première peut s'expliquer par une faible résolution en profondeur qui est donnée par l'expression :

$$R_p = \frac{2.2 * n * \lambda}{\pi * (ON)^2} \quad \text{Eq. 95}$$

Avec R_p la résolution en profondeur [nm]
 n l'indice de réfractive du milieu [s.d.]
 λ la longueur d'onde du laser d'excitation [532 nm dans notre dispositif]
 ON l'ouverture numérique de la fibre optique utilisée pour la collection du signal [$0,9$ dans notre dispositif]

A la surface de l'échantillon, dans l'air ($n=1$), on a donc une résolution de 460 nm . Dans l' $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$, l'indice de réfraction vaut $2,51$, ce qui donne une résolution en profondeur de 1153 nm . Enfin, dans le GaN, on a une résolution de 1113 nm ($n=2,42$). Ces résolutions en profondeur sont donc beaucoup plus grandes que les épaisseurs réelles des couches. Cela devrait impliquer, à cause du phénomène de diffraction, que les épaisseurs observées soient de la taille de la résolution. Or, l'épaisseur de la couche d'InGaN est environ deux fois plus petite que la résolution ($\sim 647 \text{ nm}$). On peut expliquer ce phénomène par un indice de réfraction effectif. En effet, avec une profondeur de champ de 460 nm dans l'air, le laser peut être à la fois dans l'air, dans l'InGaN et dans le GaN, rendant la détermination de l'indice de réfraction du milieu délicate. L'épaisseur des couches est donc élargie à cause de la faible résolution en profondeur du microscope. Néanmoins, cette résolution est suffisante pour résoudre clairement la couche d'InGaN.

Le second problème rencontré dans ces cartographies en profondeur est la disparition du signal après $\sim 2,06 \mu\text{m}$. Ce phénomène est probablement dû à une dispersion du faisceau laser avec la profondeur. En effet, à cause de l'effet de diffraction à l'interface avec un matériau de plus fort indice, le faisceau laser s'élargie, réduisant ainsi la densité de puissance. Or, l'émission du signal Raman, I , dépend, à la puissance quatre, de la puissance d'excitation, ν :

$$I \sim \nu^4$$

Eq. 96

Ainsi si la largeur du point focal du laser est multipliée par 2, sa densité de puissance sera divisée par 4, provoquant une diminution du signal Raman d'un facteur 256.

Afin d'analyser plus facilement ces cartographies, les profils en profondeur de l'intensité des différents modes sont rassemblés dans la Figure IV-26. Ces profils ont été réalisés au centre des cartographies présentées dans la Figure IV-25. Ici, le trait en tirets représente la surface de l'échantillon et les traits en pointillés représentent les épaisseurs théoriques des différentes couches de l'échantillon (140 nm pour la couche d'InGaN et 40 nm pour la couche de nucléation en GaN). On peut remarquer, tout d'abord, que les modes proches de la surface ont un maximum d'intensité à environ 0,2 μm au dessus de la surface. Ceci peut s'expliquer par la profondeur de champ du laser (460 nm). En effet, si le point focal est à 0,2 μm au dessus de la surface, la partie inférieure du faisceau touche déjà la surface de l'échantillon et l'émission provenant de la couche d'InGaN peut facilement être collectée. A l'inverse, lorsque le laser est dans le matériau InGaN, la profondeur de champ recouvre l'air, la couche d'InGaN, ainsi que du GaN des couches en dessous. Proportionnellement, l'émission provenant de la couche d'InGaN est donc plus faible. De plus, à cause du fort indice de réfraction des couches, le faisceau laser est diffracté dès qu'il pénètre dans le matériau, réduisant sa densité de puissance et ainsi, l'intensité du signal Raman. La Figure IV-27 représente ces deux cas de figures.

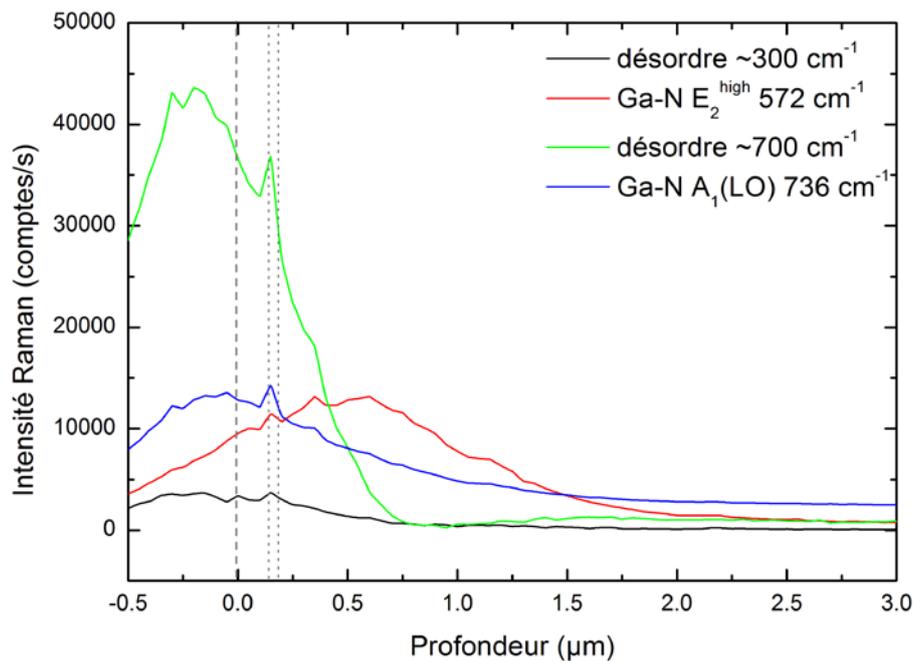


Figure IV-26 : Profils en profondeur des principaux modes Raman.

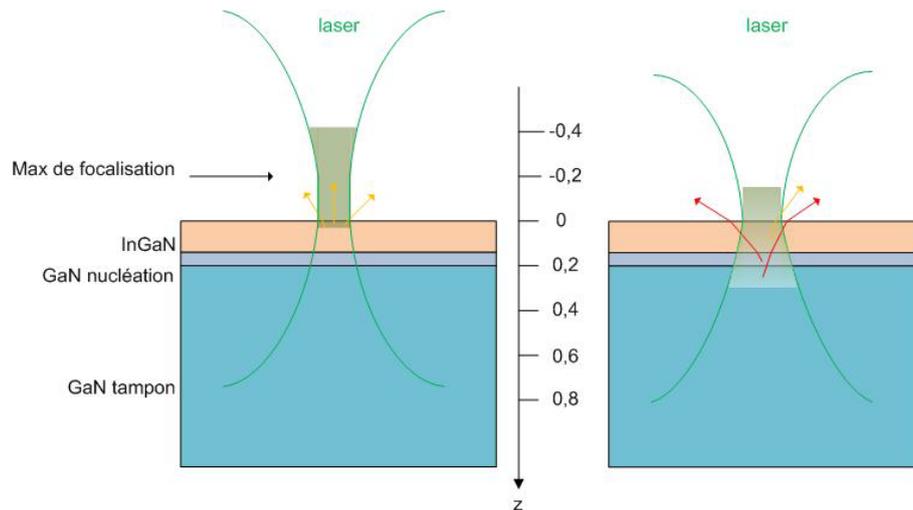


Figure IV-27 : Focalisation du laser à différentes profondeurs de l'échantillon. La profondeur z est donnée en microns.

Quand le point focal est $0,2 \mu\text{m}$ au dessus de la surface, un signal Raman provenant de la couche d'InGaN peut être collecté (gauche). Quand le laser est focalisé dans le matériau InGaN, une partie du faisceau recouvre le GaN réduisant le pourcentage du signal provenant de la couche d'InGaN. De plus, le faisceau est diffracté à cause de la différence d'indice entre l'air et l'InGaN réduisant sa densité de puissance et ainsi l'intensité du signal Raman.

Dans la Figure IV-26, le mode $A_1(\text{LO})$ et le désordre à $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ont les plus fortes intensités dans la première couche. Cela implique que le mode $A_1(\text{LO})$ (orienté selon l'axe c) est plus présent que le mode E_2^{high} (orienté dans le plan), indiquant une perte de la symétrie dans le plan. Ceci peut s'expliquer par la différence de paramètre de maille dans le GaN et l'InGaN et/ou par la perte de la planéité à la surface. Ensuite, le désordre à $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ a une intensité beaucoup plus grande que le désordre à $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, laissant penser que le premier est plus présent dans la couche d'InGaN que le second.

Par ailleurs, un pic est visible dans tous les profils, entre 130 et 180 nm en dessous de la surface, ce qui est très proche de la profondeur et de l'épaisseur théorique de la couche de nucléation en GaN. On peut noter que l'intensité de ce pic est bien supérieure au bruit dans les profils des modes $A_1(\text{LO})$ du Ga-N et du désordre à $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$. On peut donc identifier ce pic comme étant la réponse Raman de la couche de nucléation en GaN. Comme dans la couche d'InGaN, le mode $A_1(\text{LO})$ est plus présent que le mode E_2^{high} , et le désordre à $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ a une intensité plus forte que le désordre à $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$. Ce dernier point peut signifier que les modes Raman autour de 700 cm^{-1} sont plus reliés à des défauts structuraux à l'intérieur du matériau, alors que l'émission à $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ est plus relative à des défauts surfaciques. On peut également rapprocher le désordre dans la couche de nucléation aux résultats de simulations obtenus avec Scout et Diplot, indiquant probablement la diffusion d'atomes d'indium dans la couche de nucléation.

Ces cartographies en profondeur ont donc permis d'observer trois couches de l'échantillon, la couche d'InGaN, la couche de nucléation et la couche tampon en GaN. Nous avons déterminé que le désordre observé précédemment provient des couches d'InGaN et de nucléation. Il est possible que le désordre à $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ soit relié à des défauts structuraux à l'intérieur du matériau alors que le désordre à 300 cm^{-1} soit relatif à des défauts surfaciques. Nous avons également observé que le mode $A_1(\text{LO})$ de la liaison Ga-N est présent dans les couches présentant un fort désordre et qu'il est assez faible dans la couche tampon. A l'inverse, le mode Ga-N E_2^{high} est faiblement présent dans les couches d'InGaN et de nucléation et est, par contre, bien visible dans la couche tampon jusqu'à une profondeur de $\sim 2 \mu\text{m}$.

Plusieurs solutions sont possibles afin d'améliorer la résolution en profondeur du système :

- Il est possible d'utiliser un objectif à immersion. Dans ce type d'objectif, le faisceau laser ne passe pas dans l'air mais dans une huile ayant un indice de réfraction proche de celui de l'échantillon. Ainsi, les phénomènes de diffraction à la surface de l'échantillon sont fortement réduits ;
- On peut réduire la largeur du trou du microscope confocal (*pinhole*) (c'est-à-dire, utiliser une fibre optique avec un cœur plus petit dans notre système) afin d'augmenter la confocalité. Cependant, une telle configuration réduit l'intensité du signal collecté ;
- On pourrait changer la conception des échantillons en utilisant une couche tampon différente afin d'améliorer son contraste avec la couche d'InGaN.

Résumé des mesures XRD et Raman : Ces deux mesures confirment les résultats de spectrophotométrie. On a observé dans les deux cas, la signature de l'augmentation du désordre avec la concentration d'indium à partir de l'échantillon IN12. Le désordre semble avoir plusieurs origines, à la fois surfacique et massique (défauts dans le matériau et dans la couche de nucléation).

Enfin, des mesures AFM ont été réalisées sur les échantillons sur une surface de $6 \times 6 \mu\text{m}$, afin d'obtenir des informations sur leur état de surface. Les images, ainsi que les mesures de rugosité, sont présentées dans le Tableau IV-5. Les triangles visibles dans les images des échantillons IN5, IN12 et IN20 proviennent de l'usure de la pointe. Les valeurs de rugosité ont été déterminées sur des zones planes, sans poussière. D'après les images AFM et les mesures de rugosité, l'état de surface des échantillons se dégrade avec l'incorporation d'indium. La Figure IV-28 montre l'évolution de la rugosité en fonction de la concentration d'indium. Cette augmentation de la rugosité est le témoignage de la difficulté à faire croître le matériau. Elle correspond à une relaxation de contraintes provenant du désaccord de maille entre le GaN et l'InGaN.

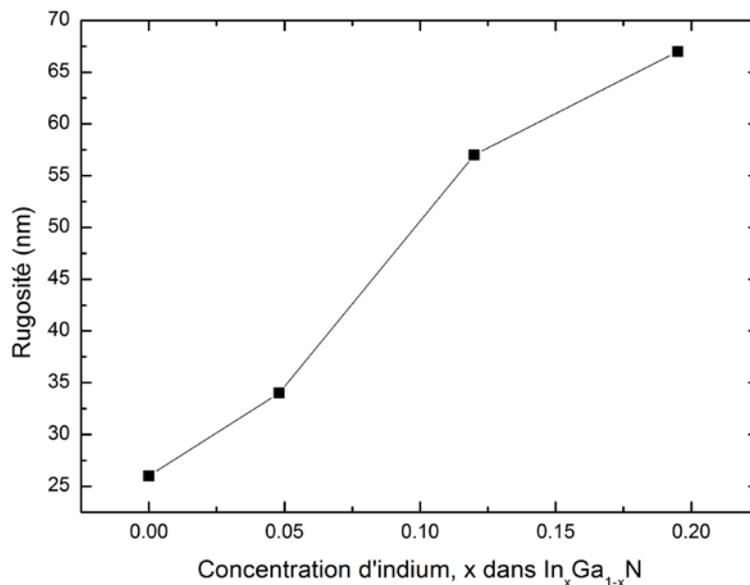


Figure IV-28 : Rugosité en fonction de la concentration d'indium.

Résumé des mesures AFM : La rugosité de la surface des échantillons augmente avec l'incorporation d'indium, confirmant les résultats des mesures Raman.

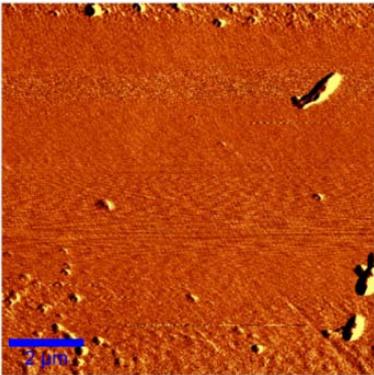
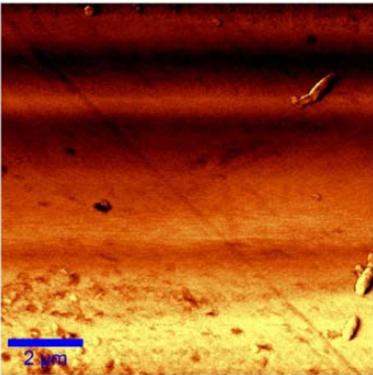
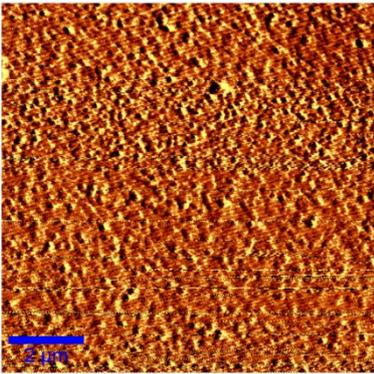
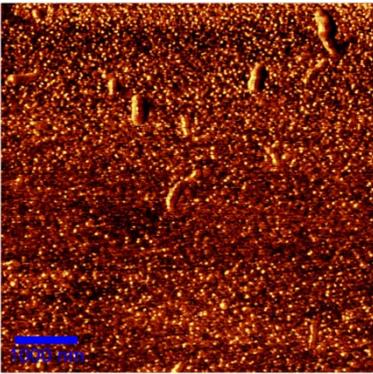
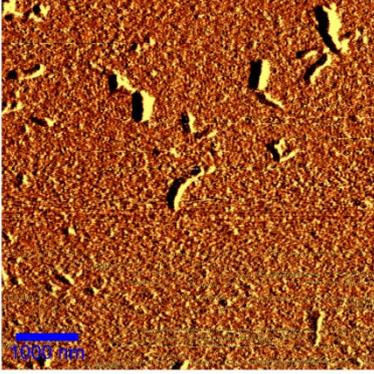
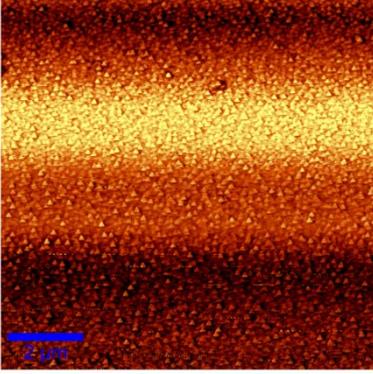
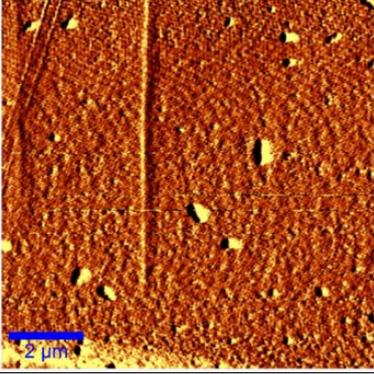
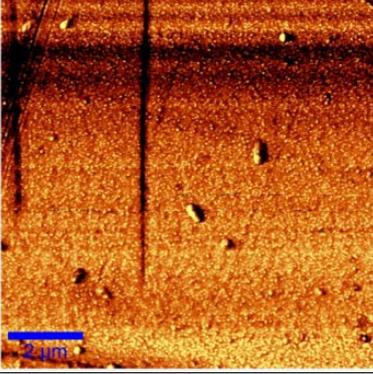
Echantillon	Amplitude	Phase	Rugosité [nm]
IN0			26
IN5			34
IN12			57
IN20			67

Tableau IV-5 : Images AFM en amplitude et en phase de la surface des échantillons IN0, IN5, IN12 et IN20. La rugosité de chaque surface est également présentée, en nanomètres.

Conclusion : Dans cette étude, nous avons donc analysé l'influence de l'augmentation de la concentration d'indium sur la qualité cristalline de la couche d'InGaN. Les simulations des spectres d'absorbance ont montré la présence d'un désordre dans ces couches et son augmentation avec la concentration d'indium, notamment pour les échantillons avec 12 et 19,5 % d'indium. Ces résultats ont été confirmés par les mesures de cartographie de l'espace réciproque, Raman et de diffraction

par rayons X. A la surface, cela se traduit par une augmentation de la rugosité. Nous avons ensuite montré que ce désordre est composé de plusieurs types de défauts, des défauts structuraux à l'intérieur du matériau et des défauts à la surface. Dans le diagramme d'énergie, ces défauts peuvent être représentés par des niveaux discrets d'énergie ayant une distribution gaussienne. Enfin, nous avons identifié la localisation du désordre dans la couche d'InGaN et dans la couche de nucléation en GaN. L'origine du désordre dans l'InGaN est probablement due à des défauts structuraux liés au désaccord de maille entre l'InGaN et le GaN, mais aussi à l'incorporation d'indium dans la matrice en GaN. Dans la couche de nucléation, il est probable que le désordre provienne d'atomes d'indium qui créent des défauts profonds dans le gap du GaN. Ces deux formes de désordre augmentent avec la concentration d'indium dans les couches d'InGaN. Néanmoins, aucune ségrégation de phase n'a été observée. Il faut donc encore optimiser les conditions de croissance afin de réduire la création de ces défauts.

Ce travail a fait l'objet d'une communication orale à la conférence internationale *E-MRS* 2011 à Nice et d'un papier dans la revue *Applied Physics Letters* (APL 99, 062113 2011).

C. Etude en fonction de l'épaisseur

La troisième partie de l'étude du matériau InGaN concerne l'analyse de sa qualité cristalline en fonction de l'épaisseur de la couche. On pourra ainsi déterminer les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur critique du matériau dans les conditions de croissance utilisées à GeorgiaTech Lorraine. Ces données nous permettront d'optimiser la conception de nos futures cellules. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une série de quatre échantillons fabriqués dans les mêmes conditions ($T=800^{\circ}\text{C}$, $P=100$ Torr et $V/III=7260$), avec une concentration d'indium de 10 %, et possédant des épaisseurs variables de 25, 75, 140 et 200 nm. Ces couches ont été déposées sur un substrat Lumilog de GaN semi-isolant (*STINS*) sur saphir. Afin de reprendre l'épitaxie, une couche de nucléation a été déposée sur le substrat avant la croissance de la couche d'InGaN. Le schéma de la structure des échantillons est donné dans la Figure IV-29. Le nom des échantillons utilisés avec leur épaisseur sont rassemblés dans le Tableau IV-6.

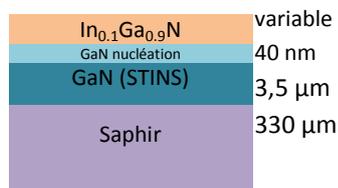


Figure IV-29 : Schéma de la structure des échantillons utilisés pour l'étude en fonction de l'épaisseur de la couche d'InGaN.

Nom	Echantillon	Epaisseur [nm]
Th140	T540	140
Th200	T541	200
Th75	T542	75
Th25	T548	25

Tableau IV-6 : Liste des échantillons utilisés avec leur épaisseur d'InGaN.

Afin de vérifier les épaisseurs déposées et les concentrations d'indium dans les couches, des mesures de diffraction à rayon X, *XRD*, ont été effectuées. Les mesures en $2\theta/\omega$ selon le plan (002) des différents échantillons sont présentées dans la Figure IV-30. Les courbes bleues représentent les mesures expérimentales et les courbes rouges, les simulations. Ces dernières ont été effectuées en supposant que la couche d'InGaN était complètement contrainte, excepté pour l'échantillon Th200 où on a supposé une relaxation de 100 %. Dans ces spectres, le pic pointu à droite correspond au GaN et le second pic plus large sur la gauche est relatif à l'InGaN. Les oscillations visibles dans les spectres permettent de déterminer l'épaisseur des couches. Les simulations effectuées à l'UMI

GeorgiaTech nous ont confirmé que les épaisseurs réelles des couches correspondaient aux épaisseurs cibles. Les concentrations d'indium ont été déterminées égales à 10 ; 13 ; 12,7 et 17,7 % pour les couches à 25, 75, 140 et 200 nm, respectivement. Cela veut dire qu'excepté pour la couche la plus fine de 25 nm, nous avons incorporé plus d'indium que ce que nous voulions.

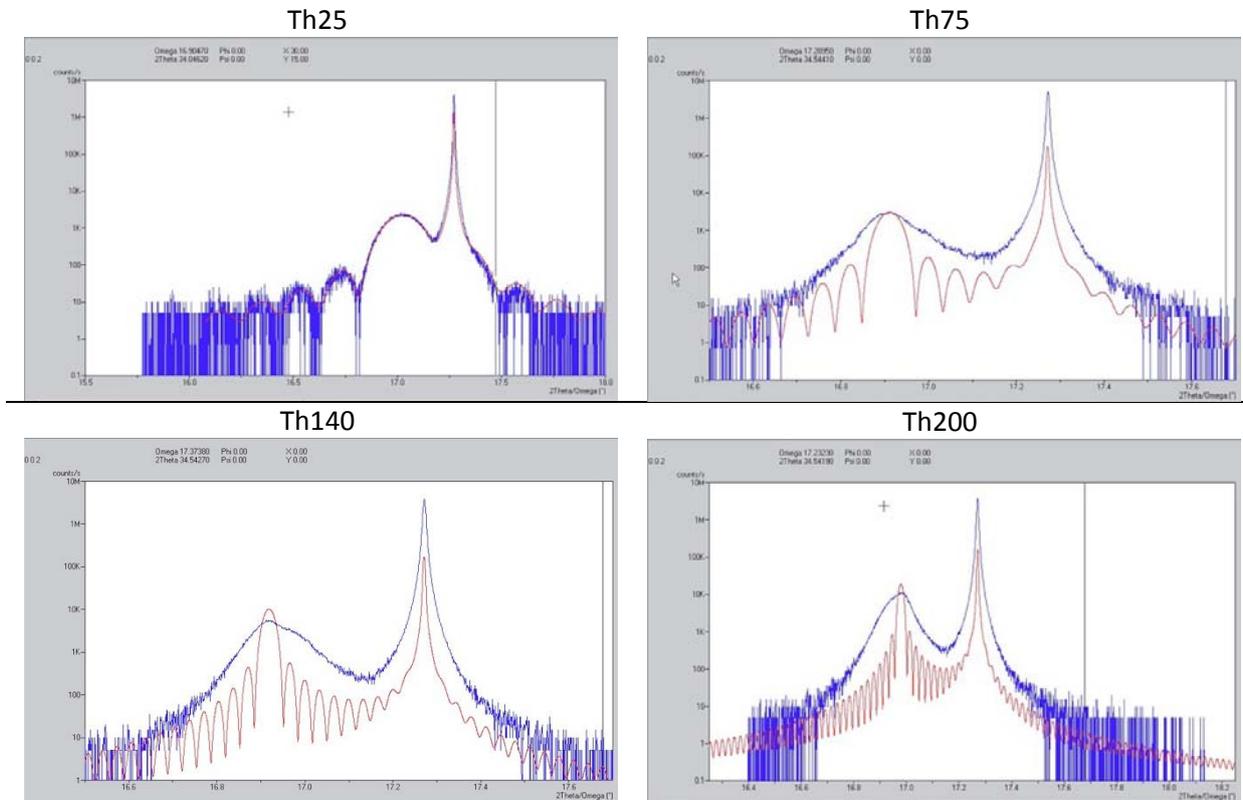


Figure IV-30 : Spectres en $2\theta/\omega$ selon le plan (002) pour les différents échantillons. Les courbes bleues représentent les mesures expérimentales et les courbes rouges les simulations.

On peut également remarquer, dans les spectres de la Figure IV-30, qu'avec l'augmentation de l'épaisseur des couches, les simulations sont de moins en moins bien ajustées aux mesures expérimentales. La largeur du pic lié à l'InGaN laisse supposer la présence d'une ségrégation de phase donnant un matériau inhomogène spatialement en indium.

Résumé des mesures XRD : Les échantillons ont bien l'épaisseur souhaitée. Cependant, les concentrations d'indium dans les couches d'InGaN sont supérieures aux concentrations cibles, excepté pour l'échantillon à 25 nm.

Afin de connaître la valeur du gap d'énergie des matériaux, nous avons effectué des mesures d'absorption, présentées dans la Figure IV-31. La première zone d'absorption autour de 3,4 eV correspond au GaN (couches de nucléation et tampon). La seconde absorption entre $\sim 2,8$ et ~ 3 eV est relative à l'absorption du matériau InGaN. On voit très nettement dans cette figure que la couche à 25 nm répond différemment par rapport aux autres échantillons. L'intersection entre l'interpolation linéaire de la courbe d'absorption de l'InGaN et l'axe des abscisses, nous donne la valeur du gap optique du matériau. Nous avons trouvé des valeurs de 2,85 ; 2,55 ; 2,56 et 2,58 eV pour les couches ayant des épaisseurs de 25, 75, 140 et 200 nm, respectivement. En utilisant la loi de Vegard avec un paramètre de courbure de 1,43, il est possible de retrouver les concentrations d'indium dans les couches. Le calcul nous donne des concentrations de 14,0 ; 22,2 ; 21,9 et 21,4 %

d'indium pour les échantillons Th25, Th75, Th140 et Th200 nm, respectivement. Ces concentrations sont donc bien supérieures à celles déterminées par la diffraction X. Cela implique que le paramètre de courbure utilisé est trop faible. En utilisant les gaps optiques déterminés par les mesures d'absorption et les concentrations d'indium définies par diffraction, on trouve un paramètre de courbure variant entre 3,11 et 6,44 (3,11 pour Th25, 6,44 pour Th75, 6,33 pour Th140 et 6,11 pour Th200). Des paramètres de courbure aussi élevés ont déjà été rapportés dans la littérature, notamment par Davydov *et al.* ⁽²²⁰⁾ à 2,5, par Hori *et al.* ⁽²²¹⁾ à 2,3 et par Kurouchi *et al.* ⁽²²²⁾ à 1,8. Le plus haut paramètre de courbure rapporté est de 8,5 par Bechstedt *et al.* ⁽¹⁰⁾. La variation du paramètre de courbure peut s'expliquer par un effet de dopage, une contrainte ou une fluctuation de la composition⁽⁸⁾. Ces résultats supposent donc que la qualité cristalline de nos couches n'est pas optimale.

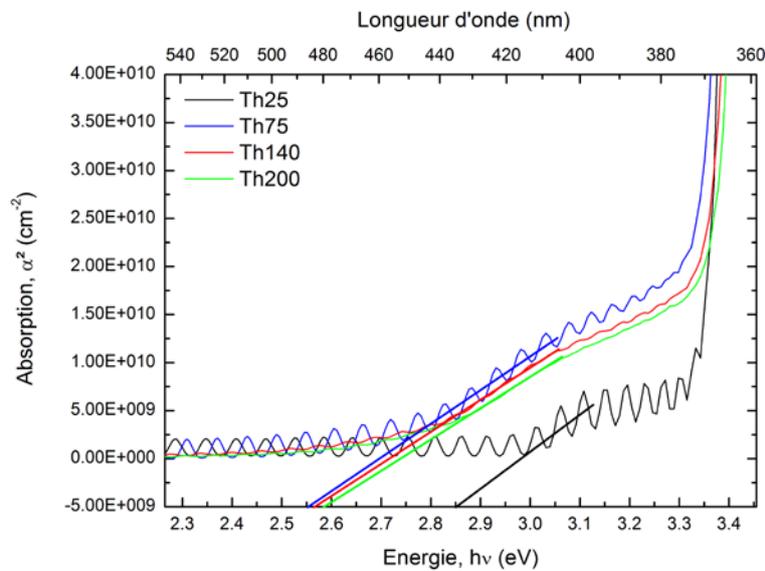


Figure IV-31 : Courbes d'absorption des échantillons Th25 (noir), Th75 (bleu), Th140 (rouge) et Th200 (vert). La première zone d'absorption autour de 3,4 eV correspond à l'absorption du matériau GaN. La seconde zone d'absorption entre ~2,8 et ~3 eV est relative à l'absorption du matériau InGaN. Les traits représentent les tangentes des courbes d'absorption des différents échantillons.

Résumé des mesures d'absorption : Les gaps optiques mesurés à l'aide des courbes d'absorption et les gaps obtenus par XRD ne correspondent pas. Cela indique un paramètre de courbure plus grand que 1,43 impliquant la présence d'un désordre.

Pour déterminer l'état de contrainte de nos couches, des mesures de cartographies de l'espace réciproque, *RSM*, ont été effectuées. Les résultats sont présentés en Figure IV-32. La tâche intense, dans la partie haute, représente le substrat en GaN et les tâches en dessous correspondent au matériau InGaN. Le trait vertical montre le paramètre de maille du substrat. Le trait à 45° indique la position d'une couche complètement relaxée. Pour la couche de 25 nm (flèche rouge), sa position est exactement alignée verticalement à celle du GaN indiquant qu'elle est pseudomorphique et est donc complètement contrainte. Avec l'augmentation de l'épaisseur, cette première tâche s'élargit et une seconde apparaît devenant de plus en plus intense avec l'augmentation de l'épaisseur (flèche verte). L'apparition de cette seconde tâche correspondant à une couche complètement relaxée indique une ségrégation de phase dans le matériau InGaN. La concentration d'indium dans cette couche relaxée a été mesurée à 16 %, contre 12 % dans la couche contrainte. De plus, le large étalement des tâches indique la présence d'une fluctuation dans la composition. On peut donc en

conclure qu'à partir de 75 nm d'épaisseur, une ségrégation se produit dans la couche d'InGaN créant une première couche, proche du substrat, complètement contrainte et ayant 12 % d'indium et une seconde couche, à la surface, complètement relaxée présentant une concentration d'indium de 16 %. Une telle variation de la contrainte avec la profondeur pour des échantillons épais a été précédemment rapportée par Correia *et al.* ⁽²¹⁸⁾ et Pereira *et al.* ⁽²²³⁾

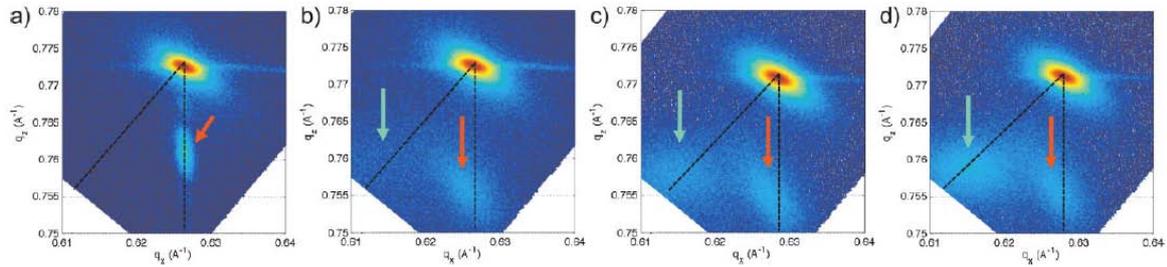


Figure IV-32 : Cartographies de l'espace réciproque des échantillons (a) Th25, (b) Th75, (c) Th140 et (d) Th200 ⁽¹⁴²⁾.

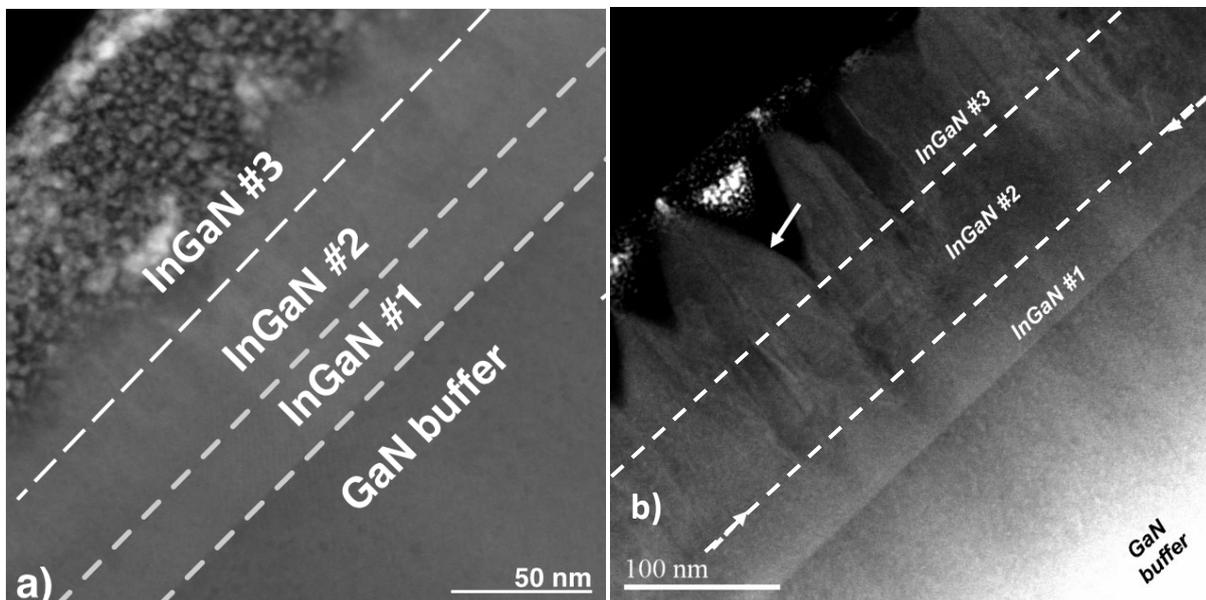


Figure IV-33 : Images HAADF-STEM des échantillons (a) Th75 et (b) Th200. La couche d'InGaN peut être divisée en trois couches : #1 complètement contrainte, 2D, homogène ; #2 contrainte, 2D, fluctuation de la composition d'indium ; #3 complètement relaxée, 3D ⁽¹⁴²⁾.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure des couches d'InGaN, nous avons ensuite réalisé des mesures au microscope électronique à balayage en transmission en champ sombre annulaire à grand angle (*HAADF-STEM*). Les images obtenues pour l'échantillon Th75 (a) et Th200 (b) d'épaisseur sont présentées dans la Figure IV-33. On peut distinguer trois couches distinctes dans le matériau InGaN. Dans la première, au niveau de la couche tampon en GaN, le matériau est homogène et pseudomorphe. Il a une croissance en deux dimensions. Dans l'échantillon Th75 d'épaisseur, cette couche mesure ~ 30 nm et dans l'échantillon Th200, elle fait ~ 47 nm.

La deuxième couche présente une grande variation latérale du contraste. Dans les mesures HAADF-STEM, le contraste peut provenir d'une variation de la contrainte dans la couche ou du Z, numéro atomique. Les mesures complémentaires vont être présentées par la suite. L'épaisseur de cette couche est estimée à $\sim 38,5$ nm dans l'échantillon Th75 et à ~ 77 nm dans l'échantillon Th200.

Enfin, la troisième couche dans le matériau InGaN, à la surface, présente une croissance en trois dimensions. Pour l'échantillon Th75, cette couche est d'environ ~ 17 nm et dans l'échantillon Th200, elle fait environ ~ 103 nm.

Afin de connaître l'origine exacte du contraste des images *HAADF-STEM*, une analyse dispersive en énergie (*EDX*) a été réalisée. A partir de ces mesures, une cartographie de la concentration d'indium a été réalisée. Celle de l'échantillon Th75 est présentée dans la Figure IV-34. Elle a été faite à partir de l'interface GaN/InGaN (flèche blanche) jusqu'à 60 nm, et sur une largeur de 150 nm. Les données ont été moyennées sur plus de 200 scans. Proche de l'interface avec la couche tampon, la concentration d'indium est quasiment homogène et vaut environ 12 %. A partir de 30 nm d'épaisseur (flèche noire), on observe une nette augmentation et une large variation latérale de la concentration d'indium, avec une valeur moyenne de 16 %. Une telle variation latérale dans la concentration d'indium a également été observée par Shan *et al.*⁽⁷⁸⁾.

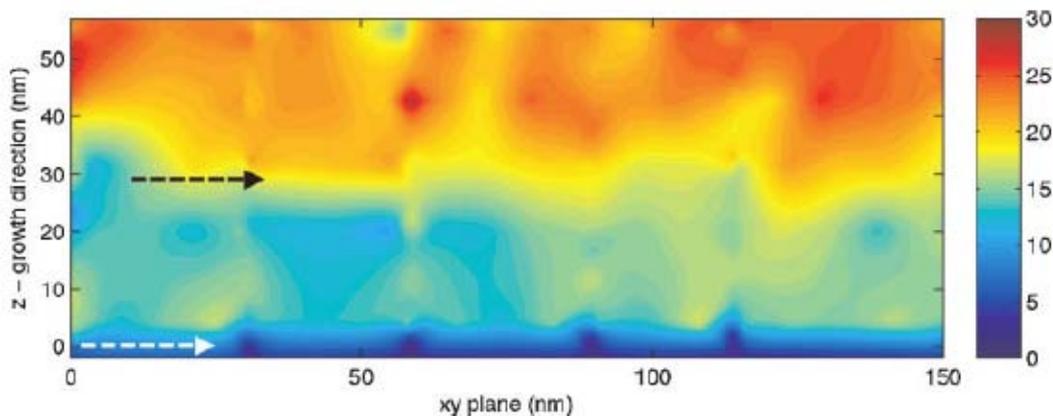


Figure IV-34 : Résultat de l'analyse dispersive en énergie de l'échantillon Th75 entre l'interface GaN/InGaN (flèche blanche) et 60 nm, sur une largeur de 150 nm. Les données ont été moyennées sur plus de 200 scans. La graduation de couleur représente la concentration d'indium. La flèche noire représente la transition entre les couches #1 et #2⁽¹⁴²⁾.

Ainsi, dans cet échantillon, la couche déposée est, dans un premier temps, homogène, avec une concentration d'indium conforme à nos estimations, et contrainte à cause du désaccord de maille avec le GaN. La couche présente alors une croissance 2D. A partir de 30 nm, la contrainte accumulée (compression) provoque une incorporation de l'indium plus importante, mais irrégulière latéralement. Néanmoins, la couche reste encore pseudomorphique et donc contrainte au substrat. La variation de concentration de l'indium dans cette couche explique la dispersion de la première tâche dans les mesures de l'espace réciproque (Figure IV-32), indiquée par la flèche rouge. De plus, cette différence de concentration latérale en indium va induire des vitesses de croissance différentes. En effet, la vitesse de croissance augmente avec la concentration des éléments III. Cette différence de vitesse de croissance va induire une rugosité de la surface et la création de facettes, favorisant la croissance de l'InGaN dans d'autres directions. On peut alors passer d'une croissance 2D à une croissance 3D, réduisant ainsi la contrainte accumulée dans la couche. Ceci explique la présence de la troisième couche dans le matériau InGaN proche de la surface, complètement relaxée et ayant une croissance 3D.

Résumé des caractérisations structurales : Les couches épaisses d'indium présentent trois zones de natures différentes. La première est pseudomorphique et a une composition homogène. A partir de 30 nm d'épaisseur, l'indium est incorporé de manière inhomogène latéralement à cause de la

contrainte accumulée. La troisième zone, au niveau de la surface est relaxée plastiquement et présente une croissance en 3D.

Malgré une concentration d'indium inhomogène et une forte rugosité des échantillons, nous avons tout de même essayé d'effectuer des mesures électriques. La première étape est de déterminer la position du niveau de Fermi dans le gap et voir si le matériau produit un photocourant sous éclairement. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de photocourant en état stationnaire en température (*SSPC*). Le résultat de cette mesure sur l'échantillon Th200 est présenté dans la Figure IV-35.

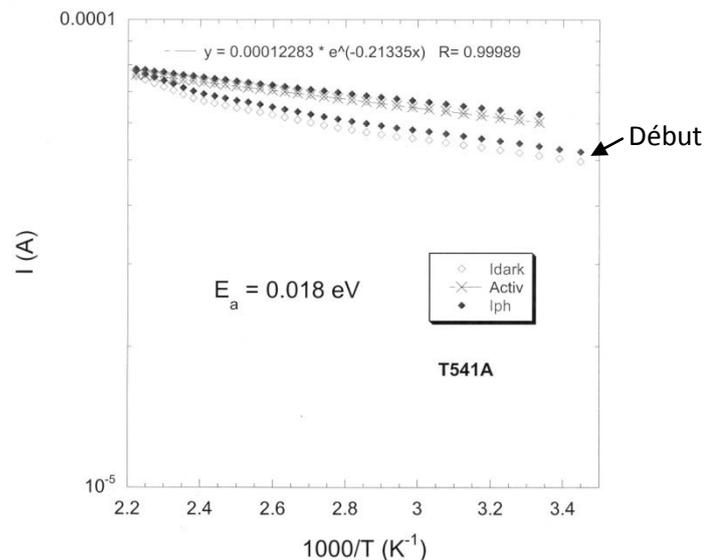


Figure IV-35 : Mesure de photocourant en état stationnaire (*SSPC*) pour l'échantillon Th200.

La Figure IV-35 montre le courant délivré par l'InGaN en fonction de l'inverse de la température. La mesure commence à 290 K, puis la température augmente jusqu'à 450 K où elle reste stable pendant 30 minutes. Cette phase sert de recuit et permet le nettoyage de la surface par la désorption des atomes étrangers au matériau se trouvant à la surface. La température redescend ensuite à 300 K. Si la surface de l'échantillon était parfaitement propre, la montée et la descente en température se superposeraient. L'ajustement du courant lors de la descente en température donne une énergie d'activation qui peut être reliée à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et l'un des bords de bandes (*cf.* III.3 *Mesure de photocourant en état stationnaire (SSPC)*). Puisque l'InGaN présente intrinsèquement un fort caractère de type N, on suppose que l'énergie d'activation obtenue correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction. On aurait donc une énergie d'activation de 18 meV, plaçant le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction. De plus, les mesures ont été effectuées à l'obscurité (points blancs) et sous éclairement (points noirs). On observe donc que le photocourant produit par ce matériau est de très faible intensité.

Deux explications sont possibles pour ces résultats. La première est que la couche d'InGaN est trop fine et est court-circuitée par une couche plus conductrice, comme le substrat ou la couche de nucléation. La seconde explication est que la couche d'InGaN présente une conductivité importante traduisant la présence d'une grande quantité de défauts dopants accentuant le caractère N du matériau.

Afin de vérifier la première hypothèse, nous avons effectué une mesure SSPC sur le substrat en GaN *STINS*, présentée dans la Figure IV-36. On obtient une énergie d'activation de 0,48 eV indiquant que le substrat est de type N (milieu du gap à 1,7 eV), mais qu'il n'est pas plus conducteur que la couche d'InGaN. Afin de totalement vérifier cette hypothèse, il aurait également fallu mesurer un échantillon comprenant la couche tampon et la couche de nucléation. Nous avons également essayé de mesurer l'échantillon T548 (25 nm), mais on ne mesurait aucun photocourant. Nous avons supposé que la couche était trop fine et n'absorbait pas assez de photons pour produire un photocourant détectable.

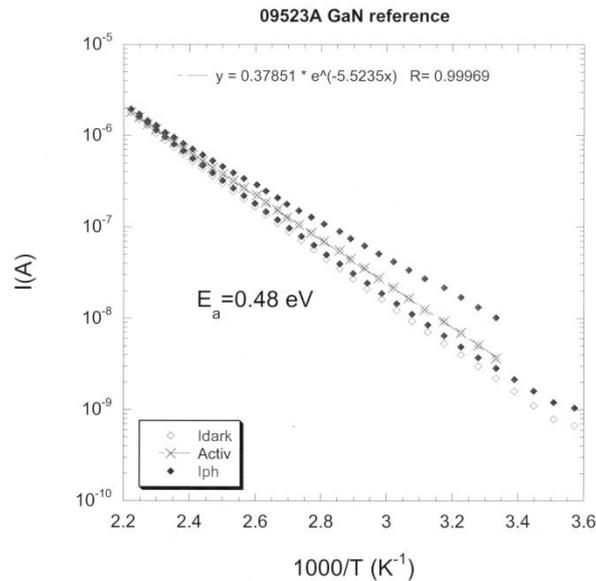


Figure IV-36 : Mesure de photocourant en état stationnaire (SSPC) de la couche tampon en GaN *STINS*.

D'après ces mesures, nous avons conclu que la forte conductivité de l'InGaN venait donc d'une forte densité de défauts dans le matériau. Or, d'après les caractérisations structurales, la partie supérieure de la couche d'InGaN est complètement relaxée impliquant la formation de défauts. Si cette hypothèse est exacte, la conductivité de la couche d'InGaN devrait alors augmenter avec son épaisseur. Nous avons donc réalisé des mesures courant-tension à l'obscurité, à température ambiante pour les différents échantillons, ainsi que pour le substrat GaN *STINS*. Dans ces courbes, la pente est égale à l'inverse de la résistance, ou à la conductivité. Cependant, cette résistance comprend à la fois la résistance du matériau, mais aussi la résistance des contacts. Nos résultats seront donc relatifs. Comme le montre la Figure IV-37, les résistances du substrat et de l'échantillon Th25 sont très importantes, les rendant peu conducteurs. La conductivité ensuite augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, confirmant notre hypothèse telle que les défauts, dont la densité augmente avec l'épaisseur, agissent comme dopant, accentuant le caractère de type N du matériau.

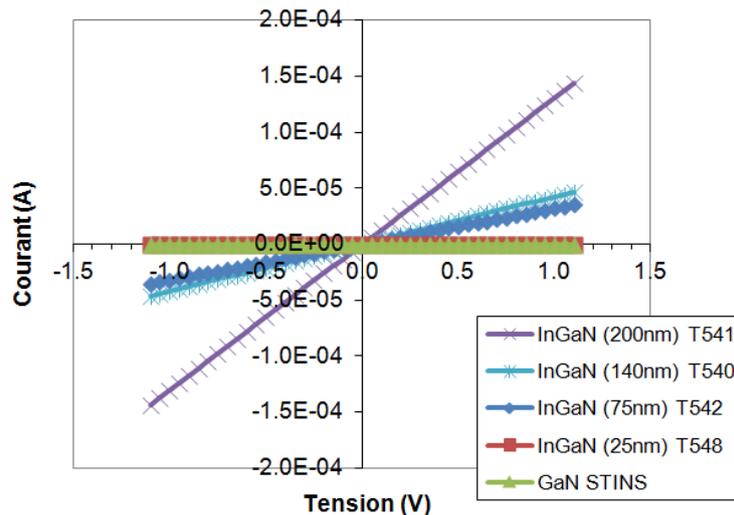


Figure IV-37 : Mesure courant-tension des échantillons Th200, Th140, Th75, Th25 et du substrat GaN STINS.

Résumé des mesures électriques : La conductivité des couches d'InGaN augmente avec l'épaisseur des couches. Elle a pour origine très probablement des défauts qui agissent comme des dopants accentuant le caractère de type N du matériau. Les valeurs de conductivité importantes et le faible photocourant ne permettent pas d'effectuer des mesures de photocourant en réseau à l'état stationnaire (*SSPG*) afin de déterminer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans ces matériaux.

Conclusion : Nous avons étudié, dans cette troisième série d'échantillons, l'influence de l'épaisseur de la couche d'InGaN sur la qualité cristalline. Les mesures *XRD* et d'absorption ont indiquées la présence d'un désordre important ces couches. Pour étudier plus en détails ce phénomène, des mesures *RSM*, *STEM* et *EDX* ont été effectuées. Nous avons alors trouvé que les couches d'InGaN épaisses présentaient trois natures différentes. La première sur quelques dizaines de nanomètres est pseudomorphique et a une composition homogène. Ensuite, à cause de l'accumulation de contraintes liées à la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche d'InGaN, ainsi qu'aux atomes d'indium s'incorporant dans le réseau du GaN, la concentration d'indium augmente et varie spatialement. Elle passe d'environ 10 % dans le premier type d'InGaN à environ 16 % dans ce deuxième type. Par ailleurs, la vitesse de croissance de l'InGaN dépend de la concentration d'indium dans le matériau. Ainsi, les variations latérales de concentrations dans la couche vont provoquer différentes vitesses de croissance augmentant la rugosité de la surface. A partir d'un certain seuil, la croissance passe en 3D, créant le troisième type d'InGaN présent dans la couche. Ce dernier type d'InGaN est relaxé plastiquement et peut donc présenter une grande densité de défauts. Nous avons ensuite relié l'augmentation de l'épaisseur des couches d'InGaN avec l'augmentation de la conductivité. Les défauts présents dans l'InGaN 3D semblent donc agir comme des dopants accentuant le caractère de type N du matériau.

Pour la fabrication de cellules solaires, il faudra donc encore optimiser le procédé de croissance afin d'augmenter l'épaisseur de la couche pseudomorphique ou alors changer la conception de la cellule afin de contourner ce problème.

CONCLUSION DU CHAPITRE : Dans ce quatrième chapitre, nous avons donc étudié le matériau InGaN dans différentes conditions. Nous avons, tout d'abord, comparé sa qualité cristalline en fonction du substrat en utilisant du ZnO ou du GaN semi-isolant. Nous avons trouvé que le désordre était très important dans les couches déposées sur ZnO et nous soupçonnons une ségrégation de phase. Après cette étude, les conditions de croissance de l'InGaN ont été améliorées et une nouvelle série d'échantillon a été réalisée. Dans cette série, nous faisons varier la concentration d'indium. Ces échantillons sont constitués d'une seule phase complètement relaxée. Le matériau InGaN sans indium présente une très bonne qualité cristalline. Avec l'incorporation d'indium, la rugosité de la surface augmente et on voit apparaître, dans les échantillons avec 12 et 19,5 % d'indium, la signature d'un désordre important. Nous avons suggéré que ce désordre possède des origines diverses, à la fois à l'intérieur du matériau, dans la couche de nucléation et en surface. A la suite de cette étude, les conditions de croissance de l'InGaN ont encore été optimisées. Nous avons alors étudié la qualité de l'InGaN en fonction de son épaisseur. Nous avons observé trois zones distinctes à l'intérieur du matériau. La première se situe au niveau de la couche tampon et présente bien la concentration d'indium souhaitée et est pseudomorphique. La seconde apparaît à partir de 30 nm d'épaisseur. A cause de la contrainte accumulée, l'incorporation de l'indium ne se fait plus de manière homogène dans le plan. On observe la formation de *clusters* avec des concentrations d'indium variant entre 15 et 30 %. Sur les clusters à forte concentration d'indium, la vitesse de croissance augmente passant d'une croissance 2D à une croissance 3D. Cette dernière zone présente donc une forte concentration d'indium et est complètement relaxée. Enfin, les mesures électriques ont montré une très forte conductivité de type N des couches. Nous avons supposé que cette dernière provient de la partie du matériau InGaN proche de la surface, complètement relaxée, qui présente une forte concentration de défauts électriquement actifs.

Nous pouvons donc conclure sur l'ensemble de cette étude que malgré une nette amélioration de la qualité cristalline des couches d'InGaN, nous nous heurtons à une faible épaisseur critique d'environ 30 nm. Cette épaisseur risque de ne pas être suffisante pour la fabrication d'une cellule solaire efficace à cause de la faible collection des photons.

V. Caractérisation des cellules solaires à base d'InGaN

Dans ce cinquième chapitre, nous présentons les résultats de mesures électriques expérimentales obtenus sur les cellules GaN/InGaN/GaN. Nous avons principalement effectué des caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous éclairage afin de déterminer les performances des composants.

Dans le but de valider le procédé de croissance, les premières cellules ont été fabriquées sur un substrat commercial de deux pouces de diamètre, GaN sur saphir, de l'entreprise Lumilog⁽²²⁴⁾. La cellule à base d'InGaN était fabriquée par GeorgiaTech à Metz sur la base d'une jonction PiN : GaN-P/In_{0,1}Ga_{0,9}N-i/GaN-N. Les cellules sont ensuite envoyées au LNP à Marcoussis pour le dépôt des contacts. Les cellules sont des carrées de 3 mm de côté. Elles ont été délimitées par une gravure physique jusqu'à la couche de GaN dopée N. Les contacts N sont faits à partir d'un alliage titane-aluminium-or (carrés et fils dorés dans la Figure V-1). Pour leur part, les contacts P sont réalisés à partir d'un alliage de nickel-or. Ils sont composés d'un carré et d'un peigne (parties noires dans la Figure V-1). La largeur et la densité des doigts du peigne sont différentes sur chaque cellule donnant les différentes couleurs aux cellules. La taille des contacts en forme de carrés de 1 mm de côté a été décidé conjointement avec le LPN afin d'effectuer les mesures facilement. Par ailleurs les petits points à côté des contacts P sont en fait des croix d'alignement qui servent de repères dans le procédé de dépôt des contacts. Enfin, afin de faciliter les explications par la suite, nous avons numéroté les cellules en partant d'en bas à gauche, puis en remontant en serpentant jusqu'en haut à droite.

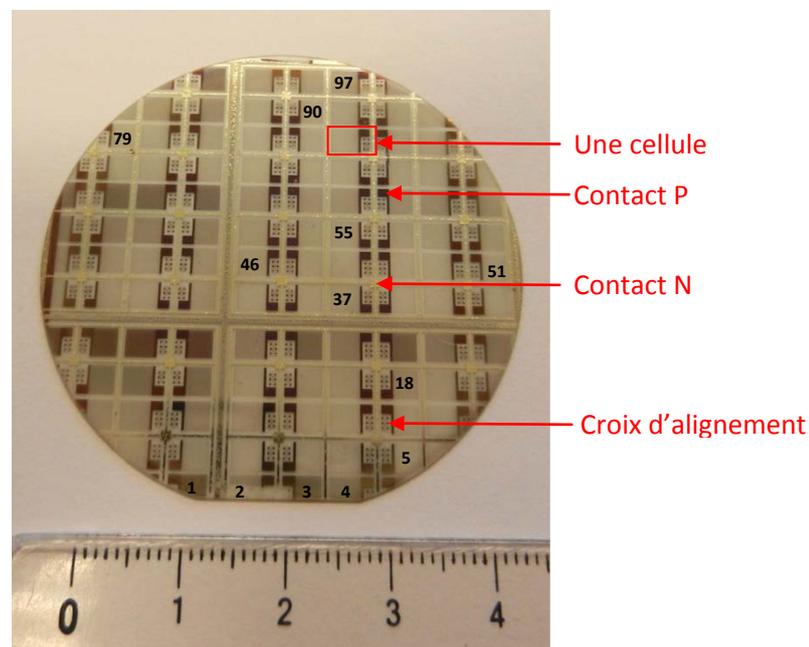


Figure V-1 : Photographie de cellules à base d'InGaN sur un wafer de deux pouces Lumilog GaN sur saphir (échantillon S2-1). Les carrés dorés et noirs représentent, respectivement, les contacts N et P. Les différentes couleurs des cellules viennent des différentes densités de peigne du contact P.

Nous avons reçu deux séries de cellules. La première était composée de trois morceaux de wafer, nommé T787. Il y avait au total 33 cellules. Pour la suite, cet échantillon sera nommé S1, voir

la Figure V-2. Après une amélioration du procédé de fabrication et notamment le changement du gaz porteur (du diazote au dihydrogène), nous avons reçu la seconde série de cellules, comprenant les échantillons T819 (présenté dans la Figure V-1, nommé S2-1) et T825 (nommé S2-2, voir la Figure V-3). Ce dernier était un morceau de *wafer* comprenant 12 cellules. Toutes les cellules avaient la même conception : une couche de GaN-N dopée à 10^{18} cm^{-3} ; une couche d'InGaN intrinsèque de 25 nm ; une couche de GaN-P dopée à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de 150 nm. L'épaisseur de la couche d'InGaN a été réduite à 25 nm afin de rester en dessous de l'épaisseur critique et ainsi réduire la densité de défauts dans le matériau. Les différentes couleurs des cellules proviennent du peigne formant le contact P sur la face avant qui n'a pas la même période et la même largeur de doigts partout. Il y a 4 périodes différentes : la plus espacée a une période de 150 μm entre les doigts du peigne (cellules les plus claires, 100 μm , 50 μm et 25 μm pour le peigne le plus dense (cellules les plus foncées). Ensuite, le *wafer* a été délimité en 4 zones dans lesquelles la largeur des doigts du peigne varie. Dans la Figure V-1, le quart haut, à droite, a une largeur de doigt de 3 μm ; le quart bas, à droite, a une largeur de 5 μm ; le quart haut, à gauche, a une largeur de 10 μm ; et le quart bas, à gauche, a une largeur de 15 μm . On observe que plus la largeur des doigts est grande, plus les cellules sont foncées.

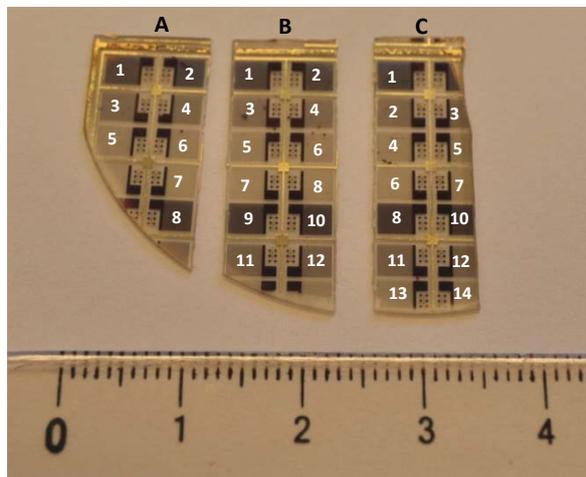


Figure V-2 : Photographie de l'échantillon S1 (T787).

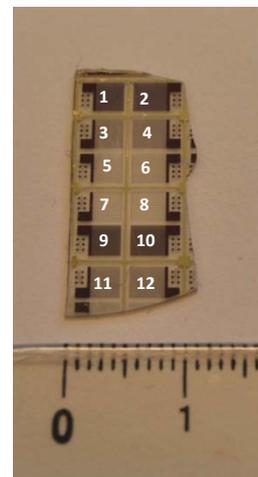


Figure V-3 : Photographie de l'échantillon S2-2 (T825).

Nous avons commencé par effectuer des mesures de courant-tension à l'obscurité dans le but de repérer les cellules qui présentaient un comportement de diode. Malheureusement, en posant les pointes sur les carrés, nous ne mesurons que des résistances. Nous avons néanmoins réussi à mesurer des caractéristiques de diodes sur certaines cellules en posant la pointe du contact N sur un carré et la pointe du contact P sur une croix d'alignement, ou directement sur la surface. Par ailleurs, il a été observé par GeorgiaTech que les cellules présentaient une grande densité de défauts appelés *V-pits*. Il s'agit de dislocations traversant toute la structure. Ainsi, si le métal des contacts se dépose à l'intérieur de ces *V-pits*, il est possible de court-circuiter la cellule. Ceci explique pourquoi nous ne mesurons que des résistances sur les contacts carrés qui sont très larges, alors que nous arrivons à obtenir des caractéristiques de diodes sur les croix d'alignement. En effet, ces dernières étant très petites, la probabilité pour qu'il n'y ait pas de *V-pit* sous le contact est plus grande.

A. Première série : l'échantillon S1

Dans l'échantillon S1, nous n'avons trouvé d'une seule cellule présentant le comportement d'une diode, la B10. Sa caractéristique à l'obscurité est présentée dans la Figure V-4. Ces mesures ont été réalisées en prenant le contact N sur un carré et le contact P directement à la surface de la cellule, proche des croix d'alignement. On observe à l'obscurité un redressement de presque 5 ordres de grandeur. Néanmoins, la tension de redressement se situe autour de 1 V, ce qui est très faible par rapport au gap de l' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ autour de 3 eV. Ceci peut s'expliquer par un mauvais dopage de type P, ou bien un contact métal/GaN-P non-ohmique. Ces deux hypothèses seront développées dans la section suivante.

La simulation des mesures expérimentales est également représentée dans la Figure V-4 (courbe rouge). Cette courbe a été obtenue avec un modèle de deux diodes en série. Les autres modèles à une diode ou à deux diodes en parallèles n'arrivaient pas à reproduire les mesures expérimentales. Les paramètres de la simulation sont présentés dans le Tableau V-1. Malgré le redressement de 5 ordres de grandeur de la diode, les paramètres obtenus avec la simulation indiquent une grande densité de défauts causant une résistance de série importante et des résistances parallèles assez faibles. De plus, les facteurs d'idéalité sont très élevés, supérieurs à 2. Par ailleurs, le fait que nous n'arrivions à simuler la courbe uniquement qu'avec un modèle avec deux diodes en série laisse supposer la présence d'une diode Schottky au niveau du contact P.

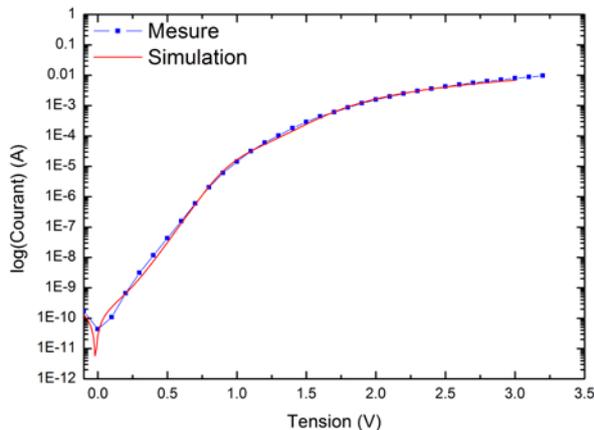


Figure V-4 : Comparaison entre les mesures expérimentales (bleu) et la simulation (rouge) pour la cellule B10 de l'échantillon S1.

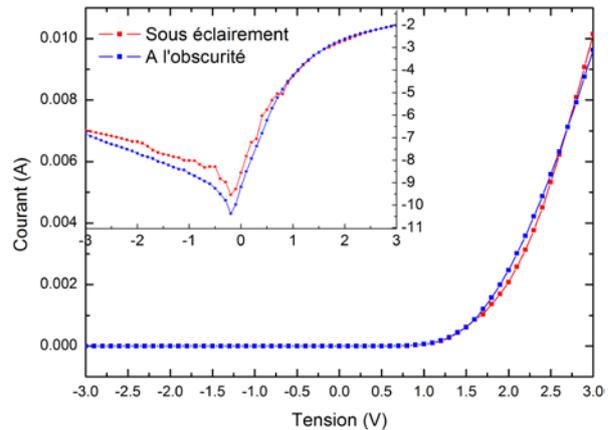


Figure V-5 : Caractéristiques courant-tension de la cellule B10 de l'échantillon S1 à l'obscurité (bleu) et sous éclairage (rouge).

La Figure V-5 compare les caractéristiques obtenues à l'obscurité et sous éclairage de la cellule B10. La courbe sous éclairage a été réalisée en utilisant une lampe Xénon (cf. III.C.III.2 Réponse spectrale). Bien que le flux à la sortie de la fibre ne soit pas un spectre AM1.5, cette mesure permet néanmoins de détecter la présence d'un photocourant sans avoir à bouger les pointes. D'après cette figure, aucun photocourant n'est produit par la cellule. Plusieurs explications sont possibles pour cette absence de photocourant. La première est que trop peu de photons sont absorbés dans les 25 nm de l'InGaN. Néanmoins, même si l'épaisseur de l'InGaN est faible, des paires électrons-trous devraient quand même être produites. Une autre explication est que les charges photogénérées soient recombinaison avant de pouvoir être collectées à cause de la forte densité de défauts et de la grande épaisseur de la couche P (150 nm).

Tableau V-1 : Paramètres de simulation de la caractéristique courant-tension de la cellule B10 en utilisant un modèle de deux diodes connectées en série.

Résistance série, R_s [Ω]	Résistance parallèle 1, R_{p1} [Ω]	Résistance parallèle 2, R_{p2} [Ω]	Facteur d'idéalité 1, n_1 [s.d.]	Facteur d'idéalité 2, n_2 [s.d.]	Courant de saturation 1, I_{s1} [A]	Courant de saturation 2, I_{s2} [A]
153,06	4710	$7,2 \times 10^8$	2,71	2,63	$3,32 \times 10^{-6}$	$4,94 \times 10^{-11}$

Résumé : Nous avons trouvé une seule cellule qui présente un comportement de diode dans l'échantillon S1. Elle présente un bon redressement de 5 ordres de grandeur mais aucun photocourant n'est généré. Les paramètres de la simulation indiquent une forte densité de défauts.

B. Hypothèses pour la tension de redressement de 1 V

La tension de redressement de l'échantillon S1 est anormalement basse par rapport à son gap d'énergie d'environ 3 eV. Pour expliquer ce phénomène, nous proposons deux hypothèses : un dopage P peu efficace ou bien un contact métal/GaN-P non-ohmique. Nous avons vérifié ces hypothèses à l'aide de simulations effectuées avec le logiciel Atlas de Silvaco (plus de détails dans le chapitre VI. *Simulations des cellules solaires à base d'InGaN*).

1. Dopage P peu efficace

La première hypothèse est que le GaN de type P ne soit en fait qu'un matériau N compensé. On aurait alors une jonction N⁻/i/N⁺. Comme le montre la Figure V-6, si le niveau de Fermi du matériau P se situe au milieu de son gap, alors la différence de potentiel entre les matériaux N et P diminue, réduisant ainsi le V_{co} .

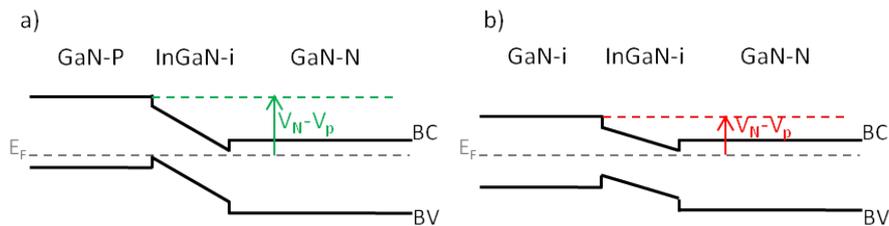


Figure V-6 : Schéma montrant l'influence d'un dopage P peu efficace. a) Jonction GaN-P/InGaN-i/GaN-N idéale. b) Jonction GaN-N⁻/InGaN-i/GaN-N. Quand le niveau de Fermi du matériau P se trouve au milieu de son gap, la différence de potentiel entre les matériaux N et P diminue, réduisant aussi le V_{co} .

Pour vérifier cette hypothèse et étudier l'influence du dopage P sur les caractéristiques courant-tension de la jonction, nous avons effectué des simulations. La structure modélisée était GaN-P/InGaN-N⁻/GaN-N. Nous avons introduit un faible dopage de type N dans l'InGaN intrinsèque afin de modéliser la forte concentration d'électrons présente naturellement dans le matériau. Son niveau de dopage était de 10^{17} cm^{-3} . Le dopage de la couche N était fixé à 10^{18} cm^{-3} . Le profil de dopage prenait en compte des gaussiennes entre les couches afin de modéliser la diffusion des impuretés sur une dizaine de nanomètres. Comme dans l'échantillon T787, la concentration d'indium était de 10 %, l'épaisseur de la couche P faisait 150 nm, celle de la couche d'InGaN était de 25 nm et l'épaisseur du GaN-N mesurait 750 nm. Par ailleurs, les phénomènes de polarisation et des défauts dans le gap de l'InGaN (queues de bandes et une gaussienne) ont également été pris en compte (cf.

chapitre VI. *Simulations des cellules solaires à base d'InGaN*). Enfin, les contacts ont été laissés par défaut, ils sont donc toujours ohmiques.

Nous avons ensuite fait varier le dopage dans la couche de GaN-P et simuler des caractéristiques courant-tension de la cellule modélisée éclairée par un spectre AM1.5. La Figure V-7 présente les courbes obtenues. Tant que le dopage de la couche P est supérieur à celui de l'InGaN intrinsèque (10^{17} cm^{-3}), la caractéristique change peu. Le facteur de forme et le courant de court-circuit diminuent légèrement. Quand les dopages des matériaux P et InGaN sont égaux, le V_{co} et le J_{cc} sont quasiment divisés par 2. Puis, quand le dopage de la couche P est strictement inférieur à celui de la couche d'InGaN, la caractéristique est nulle.

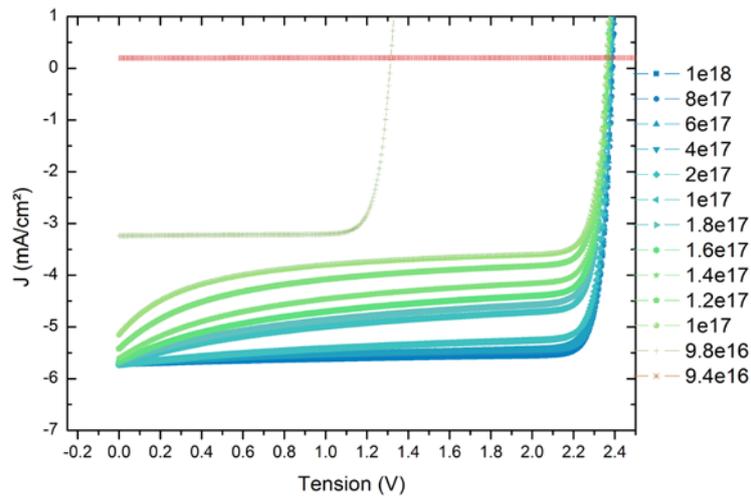


Figure V-7 : Caractéristiques courant-tension de la cellule modélisée en fonction du dopage dans GaN-P.

Il est donc possible qu'un mauvais dopage de type P soit à l'origine du faible V_{co} mesuré. Cependant, pour cela, il faut que le dopage soit exactement de la même valeur que la concentration de défauts donneurs dans l'InGaN, ce qui est relativement peu probable.

2. Contact P non-ohmique

La seconde hypothèse est que le contact P n'est pas ohmique. En effet, si le métal utilisé pour le contact P a un travail de sortie, Φ_M , plus faible que celui du GaN-P, Φ_p , on a alors la création d'un contact Schottky. Dans ce cas, dans la zone proche du contact, le niveau de Fermi est décalé vers la bande de conduction, réduisant ainsi le V_{co} , voir la Figure V-8.

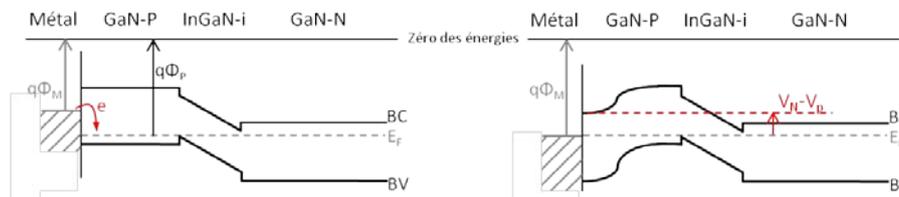


Figure V-8 : Schéma montrant l'influence d'un contact P non-ohmique. Les électrons passant du métal au semiconducteur vont doper N le GaN-P réduisant ainsi l'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction. La différence de potentiel entre les matériaux N et P est alors réduite.

Nous avons également effectué des simulations pour vérifier cette hypothèse. Pour cela, nous avons utilisé le même modèle de cellule que celui décrit précédemment en fixant le dopage dans le GaN-P à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons ensuite fait varier le travail de sortie du métal côté P entre

7,64 et 5,8 eV. Le gap du GaN étant à 3,44 eV et son affinité électronique étant de 4,2 eV, la première valeur à 7,64 eV correspond donc à un travail de sortie du métal au niveau de la bande de valence du GaN-P. La seconde valeur à 5,8 eV correspond à un travail de sortie se situant 0,2 eV au dessus du milieu du gap du GaN. La Figure V-9 présente les caractéristiques courant-tension obtenues en fonction du travail de sortie du métal. On observe que, dans un premier temps, pour les valeurs 7,64 et 7,6 eV, le courant diminue avec la diminution du travail de sortie du métal, alors que la tension ne change pas. Dans cette partie, le travail de sortie est inférieur au niveau de Fermi du GaN-P. On a donc, dans une zone très proche du contact, un dopage P^+ de la couche améliorant le rendement, voir la Figure V-10. Dans un deuxième temps, le travail de sortie du métal est inférieur à celui du GaN, mais le matériau reste de type P. On a alors une diminution monotone du V_{co} et du rendement. Enfin, pour la dernière valeur, le travail de sortie du métal passe au dessus du milieu du gap du GaN, on a alors l'apparition d'une diode Schottky dans le sens opposé à la jonction. Ceci provoque une forte diminution du courant.

D'après ces résultats, il est donc probable que la faible tension de redressement mesurée dans l'échantillon S1 soit due à un contact P non-ohmique. Ce dernier peut également être une des causes de l'absence de photocourant.

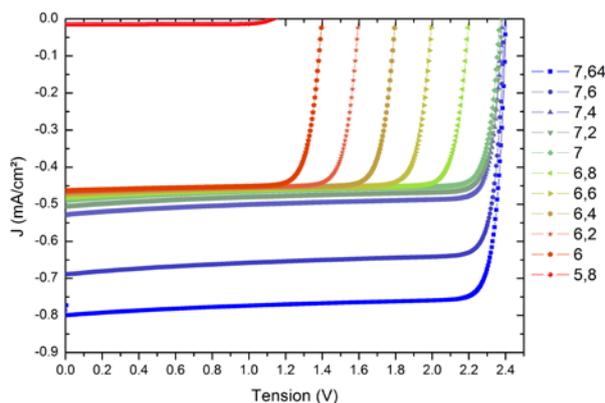


Figure V-9 : Caractéristiques courant-tension de la cellule modélisée en fonction du travail de sortie absolu du métal.

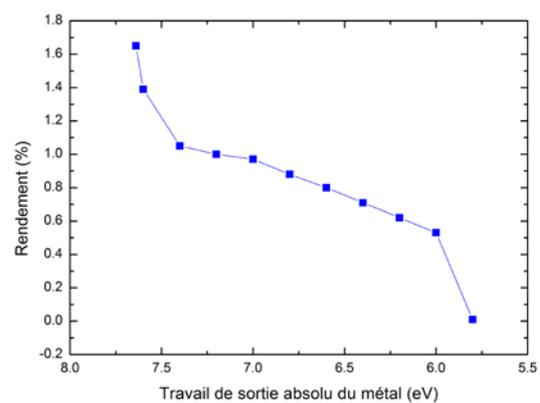


Figure V-10 : Rendement en fonction du travail de sortie absolu du métal.

Résumé : Le faible V_{co} observé dans les caractéristiques courant-tension des échantillons semble s'expliquer par un contact métallique côté GaN-P non-ohmique.

C. Seconde série : les échantillons S2-1 et S2-2

Dans l'échantillon S2-2, nous n'avons trouvé qu'une seule cellule montrant une caractéristique de diode à l'obscurité, la cellule 6. Dans l'échantillon S2-1, nous avons trouvé 7 cellules présentant des caractéristiques de diode qui redressent à l'obscurité entre 3 et 4 ordres de grandeur. Ce sont les cellules 18, 37, 46, 51, 55, 79 et 90. Les mesures ont été prises en positionnant la pointe N sur un carré et la pointe P sur une croix d'alignement. Si on regarde la position de ces cellules sur le *wafers* présenté dans la Figure V-1, on remarque que la majorité d'entre elles se situent dans le quart haut droit où la largeur des doigts du peigne est la plus fine (3 μm). La largeur des doigts et leur période sur le peigne des cellules identifiées sont rassemblées dans le Tableau V-2.

D'après ce tableau, il semble également plus probable de trouver des cellules qui fonctionnent quand la période du peigne est grande, c'est-à-dire quand les doigts sont espacés.

Tableau V-2 : Paramètres du peigne des cellules présentant un photocourant.

Cellule	18	37	46	51	55	79	90
Largeur des doigts [μm]	5	3	3	3	3	10	3
Période du peigne [nombre de doigts/ μm]	50	150	100	50	50	25	100

Le fait que les cellules présentant un photocourant ont majoritairement une largeur de doigt petite et une faible période de doigts peut s'expliquer par une plus petite probabilité pour ces structures de recouvrir des *V-pits*. Il faut néanmoins trouver un compromis entre non-recouvrement de défauts et collecte des porteurs. On peut également garder en tête que les cellules avec la plus faible largeur de doigt représentent la plus grande partie du *wafer*.

Les caractéristiques courant-tension des meilleures cellules sont présentées dans la Figure V-11. On observe que dans ces diodes, la tension de redressement est également située autour de 1 V, laissant supposer un contact P non-ohmique.

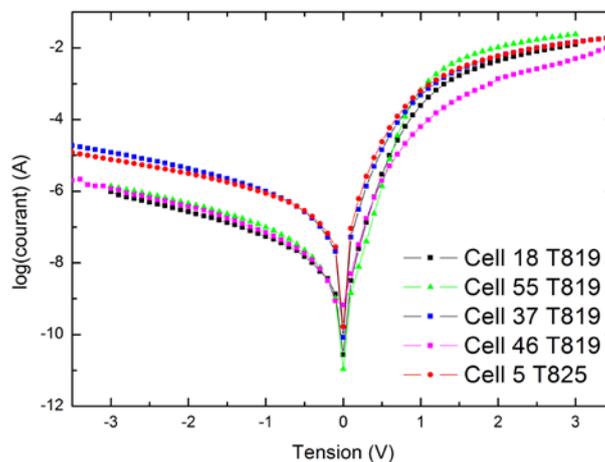


Figure V-11 : Caractéristiques courant-tension à l'obscurité, en échelle logarithmique, des diodes des échantillons S2-1 et S2-2.

Afin de connaître les paramètres de la diode, nous avons simulé la caractéristique de la cellule 55 (verte dans Figure V-11). Pour cette cellule, le modèle à une diode donnait un bon résultat. Nous avons également essayé de simuler la courbe avec un modèle à deux diodes en parallèles, mais la courbe obtenue se superposait à celle du modèle à une diode en donnant des paramètres peu cohérents. Les résultats expérimentaux et la simulation en utilisant le modèle à une diode sont comparés dans la Figure V-12. Les paramètres de la simulation de la cellule 55 sont présentés dans le Tableau V-3. Le fait qu'un modèle à une diode suffise à simuler la caractéristique de la cellule, ainsi que les paramètres de la simulation, indiquent que la diode est de meilleure qualité que celle de l'échantillon S1. Bien que le facteur d'idéalité soit encore important, la résistance de série a diminué et la résistance parallèle est plus importante. Cette dernière est liée à des défauts traversant tels que les dislocations. La résistance de série, quant à elle, rend compte de la résistance au niveau des contacts et des zones du matériau sans champ électrique interne. L'évolution de ces paramètres indique donc que les cellules de la série 2, produites avec le nouveau procédé de fabrication, présentent une densité de défauts inférieure et une meilleure structure.

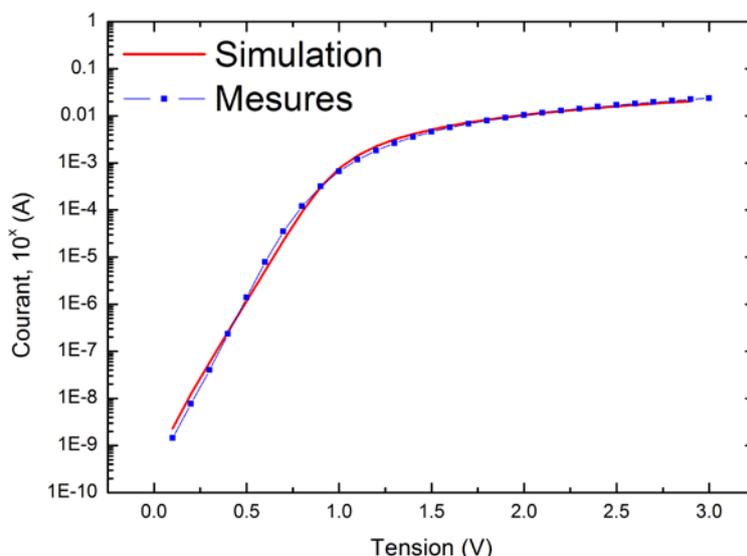


Figure V-12 : Comparaison des mesures expérimentales et de la simulation de la cellule 55 de l'échantillon S2-1.

Tableau V-3 : Paramètres obtenus pour la simulation de la cellule 55 avec un modèle à une diode.

Résistance série, R_s [Ω]	Résistance parallèle, R_p [Ω]	Facteur d'idéalité, n [s.d.]	Courant de saturation, I_s [A]
85,47	$5,12 \times 10^{11}$	2,60	$6,69 \times 10^{-10}$

Nous avons alors essayé de mesurer un photocourant sur ces cellules en utilisant une lampe Xénon (cf. III.2. Réponse spectrale). Seules les cellules 6 du S2-2 et 46, 51 et 90 du S2-1 présentaient un photocourant. Néanmoins, le photocourant mesuré est extrêmement faible. La caractéristique sous éclairage de la cellule 46 présentant le « meilleur » photocourant mesuré est montrée dans la Figure V-13. En estimant que la taille de la cellule fait la taille de la zone des croix d'alignement, soit 1 mm^2 , on obtient une densité de courant de court-circuit de $2,85 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$. Cependant, il est possible qu'à cause de la grande densité de défauts, les lignes de champ ne soient plus parallèles et que la taille de la cellule effective corresponde à la taille du contact, soit $0,08 \text{ mm}^2$. Dans ce cas, on obtient une densité de courant de court-circuit de $3,56 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$. La véritable densité de courant produite par la cellule se situe probablement entre ces deux valeurs. D'après la Figure V-13, le V_{co} est de 1,13 V et la tension de puissance maximale, V_{max} , est de 0,9 V. Dans le cas où la surface de la cellule fait $0,08 \text{ mm}^2$, nous obtenons donc une puissance maximale de $2,87 \times 10^{-5} \text{ mW/cm}^2$ et un facteur de forme de 71,4 %. Ces performances sont donc encore très en dessous de celles rapportées dans la littérature.

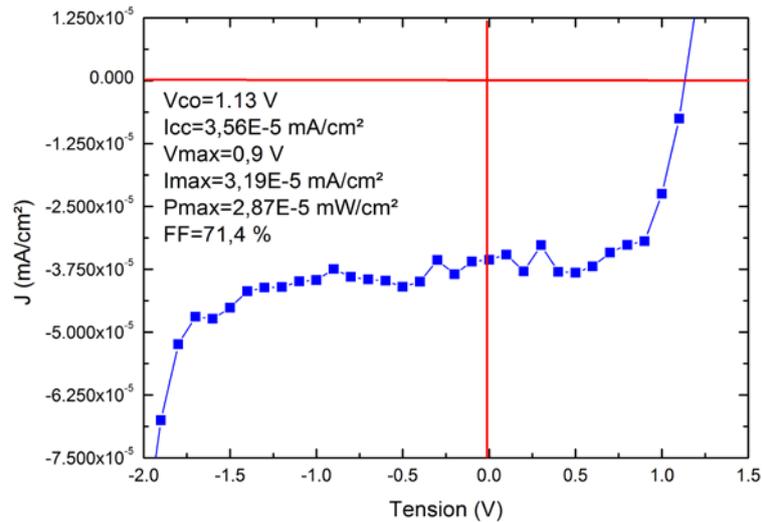


Figure V-13 : Caractéristique courant-tension de la cellule 46 de l'échantillon S2-1 sous éclairage en estimant la taille de la cellule égale à celle des contacts, soit 0,08 mm².

Nous pouvons donc conclure sur cette seconde série que la qualité des matériaux et de la jonction a été améliorée par rapport à la première série. Malgré tout, un photocourant est encore difficilement observable. D'après les simulations, nous pensons qu'une diode Schottky orientée dans le sens inverse de la jonction est présente au niveau du contact P. Cette diode peut expliquer la faible tension de circuit ouvert et une partie de l'extrêmement faible photocourant. Nous supposons également que la faible épaisseur de l'InGaN et la grande densité de défauts dans les matériaux, même si elle a été réduite, réduisent encore le photocourant délivré par les cellules.

Nous avons ensuite voulu mesurer ces cellules au simulateur solaire afin de calculer leur rendement. Malheureusement, malgré de franc redressement à l'obscurité, le faible photocourant produit par les cellules a empêché d'effectuer des mesures correctes.

Nous avons également voulu effectuer des mesures de réponse spectrale de ces cellules. L'absence ou le très faible photocourant nous ont, de nouveau, limités. Nous n'avons pas réussi à mesurer un spectre correct. Le signal ne se détachait pas vraiment du bruit.

Résumé : La qualité cristalline de cette seconde série a été améliorée. Malgré cela, nous ne mesurons qu'un extrêmement faible photocourant. Nous supposons qu'une diode Schottky présente au niveau du contact P, et une grande densité de défauts expliquent le faible photocourant et le petit V_{co} .

CONCLUSION DU CHAPITRE : Nous avons donc présenté dans ce chapitre les premières mesures électriques effectuées sur des cellules GaN-P/In_{0,1}Ga_{0,9}N-i/GaN-N fabriquées sur un substrat GaN sur saphir Lumilog. Des caractéristiques courant-tension de diode avec de bons redressements ont été mesurées à l'obscurité. Cependant, seul un très faible photocourant a pu être détecté. Nous supposons que la présence d'une diode Schottky au niveau du contact P, la faible épaisseur de l'InGaN et la grande densité de défauts dans les matériaux sont les causes de l'absence de photocourant dans les cellules. Il faut donc continuer à améliorer la qualité du matériau afin de réduire la densité de défauts et de *V-pits*, mais aussi optimiser le contact P, tant son alliage que la conception du peigne.

VI. Simulations des cellules solaires à base d'InGaN

Dans ce sixième chapitre, nous présentons les simulations de cellules photovoltaïques à base d'InGaN effectuées à l'aide du logiciel Atlas de Silvaco. Nous avons étudié les performances de cellules avec différentes structures, ainsi que l'influence des paramètres. On peut trouver dans la littérature plusieurs articles rapportant des simulations de cellules photovoltaïques à base d'InGaN⁽²²⁵⁾⁽²²⁶⁾⁽²²⁷⁾. Cependant, la forte densité de défauts dans l'InGaN et les phénomènes de polarisation sont rarement pris en compte. Le but de cette étude était donc de modéliser un matériau le plus proche possible de la réalité afin d'obtenir des caractéristiques réalistes. Nous allons commencer par décrire la modélisation de la cellule photovoltaïque et du matériau InGaN, avant la présentation des résultats.

A. Description de la structure et des modèles utilisés

La cellule modélisée est basée sur une structure PiN, en utilisant de l'InGaN intrinsèque dans la couche active et du GaN dans la couche dopée P. Afin d'obtenir un rendement élevé, nous avons utilisé une concentration d'indium de 53 % dans l'InGaN, donnant un gap de 1,70 eV. Cependant, cela crée des discontinuités de bandes importantes aux interfaces réduisant fortement la conduction du courant. Dans une étude préliminaire, ma collègue Anne Migan a montré qu'une discontinuité de bandes entre le GaN et l'InGaN dépassant 0,9 eV provoquait une diminution drastique du rendement pour des structures PiN. Dans ses simulations, toutes les couches mesuraient 150 nm et les défauts n'étaient pas pris en compte. Une solution pour palier à ce problème est d'insérer une couche dont le matériau a un gap graduel, allant du GaN à l'InGaN. Ce type de structure a également été étudié par Brown *et al.*⁽²²⁵⁾

Par ailleurs, dans le projet *NewPVonGlass*, nous utilisons du ZnO en tant que couche tampon entre le substrat et la cellule. Puisque ce matériau est fortement intrinsèquement dopé N, nous pouvons l'utiliser comme couche dopée N dans nos structures modélisées.

La structure de la cellule modélisée est donc : GaN-P/Grad/In_{0,53}Ga_{0,47}N-i/Grad/ZnO-N. Les couches de P et N (GaN et ZnO, respectivement) font 50 nm d'épaisseur, l'épaisseur des couches à gap graduel est de 100 nm, et la couche intrinsèque d'InGaN mesure 400 nm, voir Figure VI-1. La largeur de la cellule a été fixée à 10 μm .

Le logiciel Atlas de Silvaco est basé sur un calcul d'éléments finis nécessitant la définition d'un maillage de la structure. Puisque les zones critiques sont les interfaces entre les différents matériaux, et que les épaisseurs des couches sont importantes, nous avons utilisé un maillage dont la taille des triangles est variable. Le maillage est plus dense au niveau des interfaces afin d'obtenir une bonne résolution et une bonne convergence, et il est plus large au milieu de la couche d'InGaN afin de raccourcir le temps de calcul. La Figure VI-2 présente le maillage utilisé pour les simulations à travers la structure PiN. Dans cette structure, la taille du maillage dans la direction y est de 5 nm dans le GaN et le ZnO, de 1 nm au niveau des interfaces GaN ou ZnO/couche à gap graduel, de 10 nm au milieu des couches à gap graduel, de 2 nm au niveau des interfaces couche à gap graduel/InGaN, et de 80 nm du milieu de l'InGaN. Le maillage dans la direction x est constant avec un pas de 500 nm.

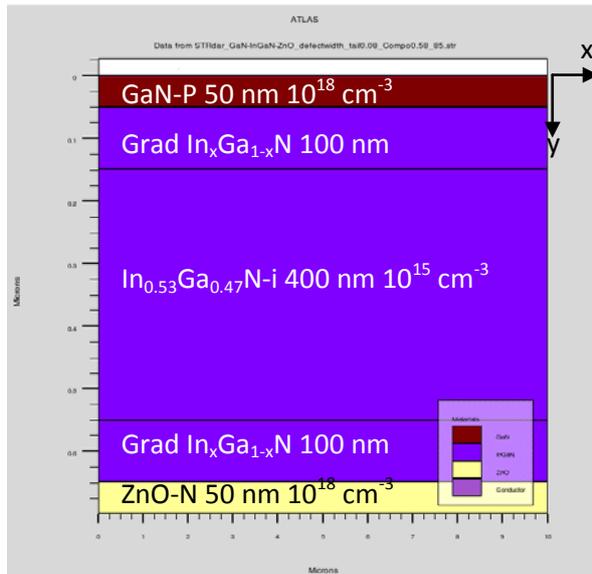


Figure VI-1 : Structure la cellule PiN.

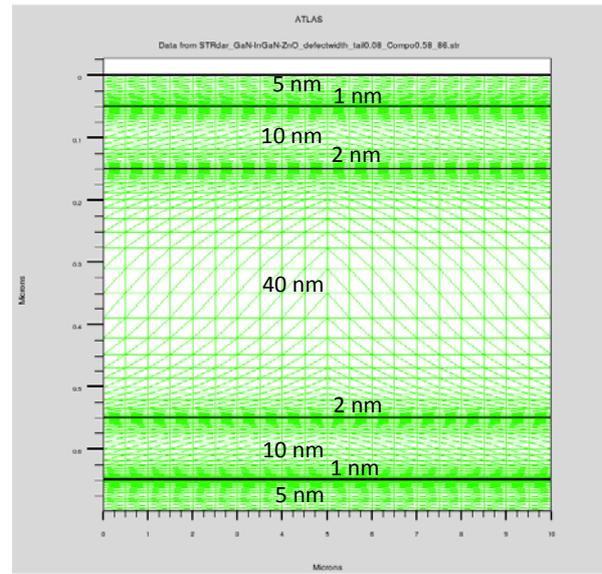


Figure VI-2 : Maillage de la structure PiN.

Dans les couches dopées, GaN-P et ZnO-N, nous avons introduit un dopage de 10^{18} cm^{-3} . Dans l'InGaN-i, un dopage N de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} a été également introduit afin de prendre en compte la grande densité d'électrons présente dans le matériau. Enfin, dans les couches à gap graduel, nous avons inséré des profils de dopage gaussien sur quelques dizaines de nanomètres afin de modéliser la diffusion des impuretés dans la structure, voir Figure VI-5.

Les matériaux sont définis à partir de leurs paramètres n et k , entre 130 et 1250 nm, de leur gap et de leur affinité électronique, tirés de la littérature. Pour les autres paramètres, nous avons fixé le temps de vie Shockley-Read-Hall (SRH) des électrons à $1,70 \times 10^{-9} \text{ s}$ et celui des trous à $0,65 \times 10^{-9} \text{ s}$. Le coefficient permettant de calculer la mobilité des porteurs dans le réseau en fonction de la température est fixé à 1,5 pour les électrons et les trous, et le coefficient de capture optique à $1,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont les mêmes dans les matériaux GaN, InGaN et ZnO, à l'exception du coefficient de capture qui est abaissé à $9,99 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'InGaN.

Puisque les dopages sont très élevés dans le GaN et l'InGaN, on suppose que les mobilités, μ , des porteurs dépendent des concentrations de dopages. En utilisant le modèle de Caughey-Thomas⁽²²⁸⁾, la mobilité est définie par l'expression :

$$\mu_i(N) = \mu_{min,i} + \frac{\mu_{max,i} - \mu_{min,i}}{1 + (N/N_{g,i})^{\gamma_i}} \quad \text{Eq. 97}$$

Avec i représentant soit les électrons (e), soit les trous (h)
 N la concentration de dopage [cm^{-3}]
 N_g le dopage critique dépendant du matériau [cm^{-3}]
 γ une constante [s.d.]

Les valeurs de ces différents paramètres sont rassemblées dans le Tableau VI-1 pour le GaN et l'InN. Une interpolation linéaire est ensuite utilisée pour obtenir les paramètres du matériau $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Pour le ZnO, les mobilités ont été fixées à $205 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons et à $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous.

Tableau VI-1 : Paramètres utilisés dans le calcul de la mobilité des porteurs en fonction de la concentration de dopage⁽²²⁵⁾.

Paramètre	GaN	InN
$\mu_{min,e}$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	55	30
$\mu_{max,e}$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1000	1100
γ_e [s.d.]	1	1
$N_{g,e}$ [cm^{-3}]	2×10^{17}	8×10^{18}
$\mu_{min,h}$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	3	3
$\mu_{max,h}$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	170	340
γ_h [s.d.]	2	2
$N_{g,h}$ [cm^{-3}]	3×10^{17}	3×10^{17}

Dans les matériaux wurtzite, la bande de valence est séparée en trois niveaux énergétiques à cause des interactions spin-orbitales (donnant les branches des trous légers et lourds) et de la symétrie du réseau (cf. I.B. *Propriétés électriques*). Pour prendre en compte ce phénomène, nous utilisons le modèle de Chuang⁽²²⁹⁾ dans les matériaux nitrures et le ZnO. Ce modèle va modifier les énergies de la bande de valence et donc les masses effectives des trous, changeant ainsi les propriétés de transport électrique dans le matériau. Il intervient dans le calcul de la polarisation et des recombinaisons radiatives. Le calcul des bandes de valence et des masses effectives des trous est détaillé dans l'Annexe C : *Calcul du modèle de Chuang dans Silvaco*.

Au niveau de l'interface entre la zone à gap graduel et le ZnO, nous avons ajusté la concentration d'indium de telle manière à avoir la continuité de l'affinité électronique à travers l'interface, voir Figure VI-4. Le diagramme de bande de la structure est donné dans la Figure VI-3. Aucune discontinuité de bandes n'est visible dans ce diagramme. Les autres figures, de la Figure VI-6 à la Figure VI-9, présentent les profils de concentration des porteurs, le champ électrique, le potentiel et les mobilités des charges à travers la structure.

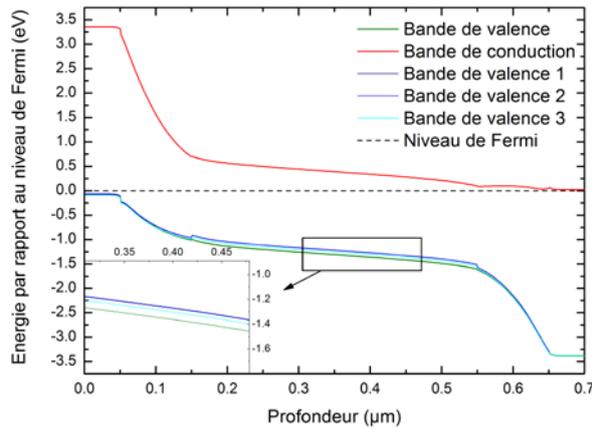


Figure VI-3 : Diagramme de bande de la structure à l'équilibre montrant les bandes de valence (vert) et de conduction (rouge) et le niveau de Fermi (noir). Les niveaux énergétiques des bandes calculés à partir du modèle de Chuang sont également montrés. L'insert présente un zoom de la bande de valence montrant ses différentes branches.

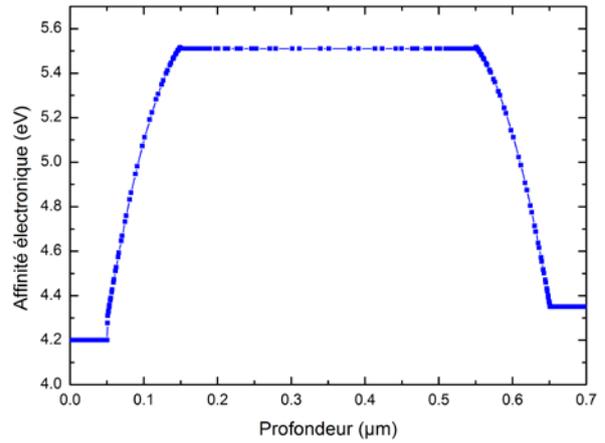


Figure VI-4 : Affinité électronique à travers la structure.

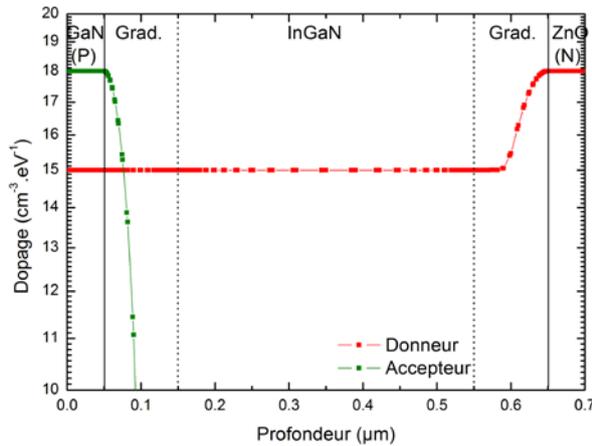


Figure VI-5 : Profils de dopage dans la structure.

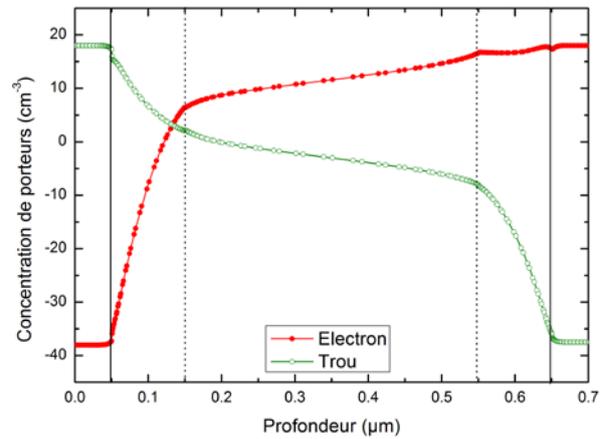


Figure VI-6 : Profils de concentration des électrons et des trous à travers la structure.

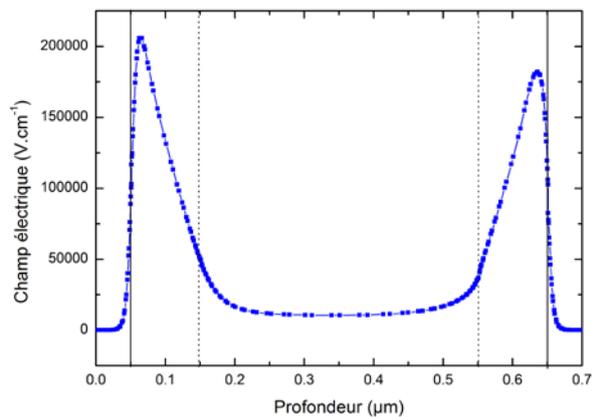


Figure VI-7 : Champ électrique à travers la structure.

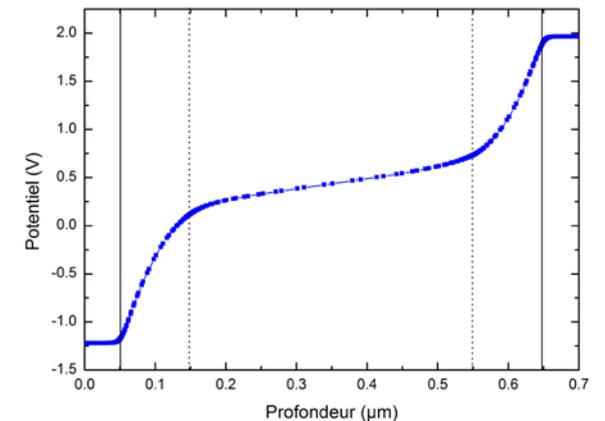


Figure VI-8 : Potentiel à travers la structure.

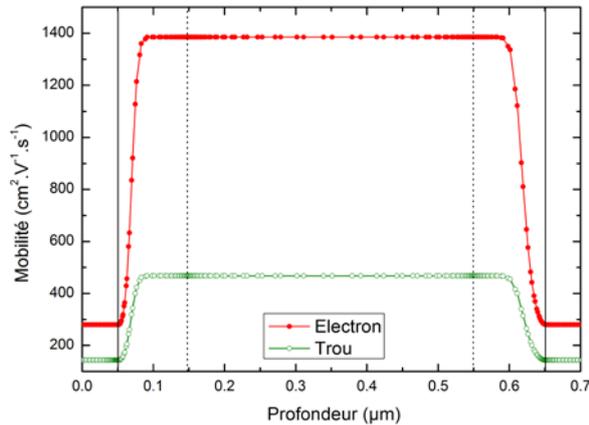


Figure VI-9 : Mobilité des électrons et des trous à travers la structure.

Dans le but de modéliser un matériau InGaN réaliste, nous avons ajouté à sa densité d'états des queues de bandes, modélisant le désordre, et un niveau énergétique discret à l'intérieur du gap dont l'énergie est proche de la bande de conduction, modélisant un défaut. Ce défaut est introduit dans tout le matériau InGaN comprenant l'InGaN intrinsèque et les couches à gap graduel. Il est défini comme donneur et est positionné 0,62 eV sous la bande de conduction, voir la Figure VI-11. Sa densité d'états est de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et sa largeur à mi-hauteur (*FWHM*) vaut $2kT$, soit 50 meV. Les queues de bandes sont définies par leur densité d'état à leur bord de bande associé et leur *FWHM*. Pour les densités d'états, nous avons utilisé les valeurs théoriques des densités d'états des bords de bande à 300 K⁽³⁴⁾, à savoir $1,55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour la bande de valence et $4,93 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour la bande de conduction. Les largeurs des queues de bande ont été tirées des résultats de simulation des courbes de spectrophotométrie présentés dans le paragraphe IV.B. *Analyse en fonction de la concentration d'indium*. Nous avons utilisé des largeurs de l'ordre de 100 meV, soit $4kT$. La Figure VI-11 montre le diagramme de bande de l'InGaN avec un niveau discret 0,62 meV sous la bande de conduction.

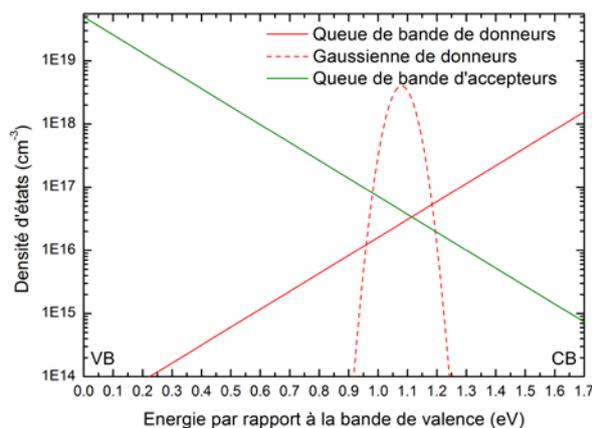


Figure VI-10 : Densité d'états des queues de bandes et du défaut dans le gap de l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{N}$. Le défaut est placé à 620 meV sous la bande de conduction.

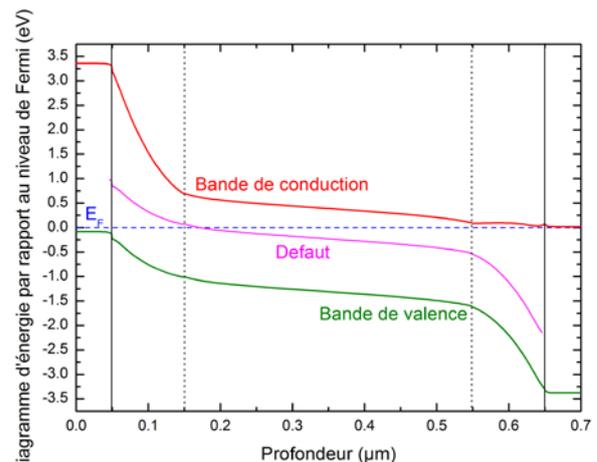


Figure VI-11 : Diagramme de bande de la cellule PiN avec le défaut. Les courbes verte et rouge représentent la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), respectivement. La courbe rose montre le niveau énergétique du défaut.

Pour calculer les performances de la cellule modélisée, nous utilisons un spectre AM1.5 entre 300 et 1100 nm. On définit la source de lumière comme arrivant perpendiculairement à la surface et

éclairant toute la structure. Nous prenons en compte la réflexion d'une partie de la lumière à la surface de la cellule. Cette quantité est calculée à partir des paramètres n et k des matériaux. Nous intégrons également les multiples réflexions pouvant avoir lieu dans la cellule.

Pour définir la répartition des électrons dans les niveaux énergétiques, nous utilisons la statistique de Boltzmann.

Afin de modéliser les pertes dans la structure, nous prenons en compte les recombinaisons de Shockley-Read-Hall (SRH) ⁽²³⁰⁾, non radiatives assistées par les défauts dans le gap, et optiques. Les recombinaisons SRH sont définies par l'expression :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_p \left(n + n_{ie} e^{E_{trap}/kT} \right) + \tau_n \left(p + n_{ie} e^{-E_{trap}/kT} \right)} \quad \text{Eq. 98}$$

Avec	n et p	les concentrations d'électrons et de trous, respectivement [cm^{-3}]
	n_{ie}	la concentration intrinsèque d'électrons [cm^{-3}]
	τ_n et τ_p	les temps de vie des électrons et des trous, dépendant de la densité de défauts [cm^{-3}]
	E_{trap}	la différence d'énergie entre la position énergétique du défaut et le niveau de Fermi intrinsèque [eV]
	k	la constante de Boltzmann [$\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$]
	T	la température [K]

Puisque la densité de défauts et les dopages sont importants dans nos matériaux, nous avons défini les temps de vie des électrons et des trous en fonction de la concentration de dopants :

$$\tau_n = \frac{\tau_n^0}{1 + \left(\frac{N_{total}}{N_n^{SRH}} \right)}$$

$$\tau_p = \frac{\tau_p^0}{1 + \left(\frac{N_{total}}{N_p^{SRH}} \right)} \quad \text{Eq. 99}$$

Avec	τ_n^0 et τ_p^0	les temps de vie des électrons et des trous indépendant de la densité de défauts, défini dans le matériau [cm^{-3}]
	N_{total}	la concentration totale de défauts et dopage [cm^{-3}]
	N_n^{SRH} et N_p^{SRH}	les concentrations de défauts recombinants pour les électrons et les trous, respectivement, par défaut égaux à $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Bien que les matériaux utilisés dans la cellule ont un large gap, ils possèdent néanmoins un gap direct nécessitant l'introduction des phénomènes de recombinaisons radiatives. Ces derniers sont définis par l'expression :

$$R_{np}^{OPT} = C_c^{OPT} (np - n_{ie}^2) \quad \text{Eq. 100}$$

Avec C_c^{OPT} le taux de capture optique [s.d.]

Pour la collecte du courant, nous avons positionné des électrodes en haut et en bas de la structure, faisant la largeur de la cellule. Nous n'avons pas défini leur composition ni leur résistance. Les contacts sont donc considérés comme ohmiques, paramètres par défaut dans le logiciel.

Après la définition de la structure, des matériaux et des modèles, on calcule la caractéristique courant-tension sous éclairage avec le spectre AM1.5, voir la Figure VI-12.

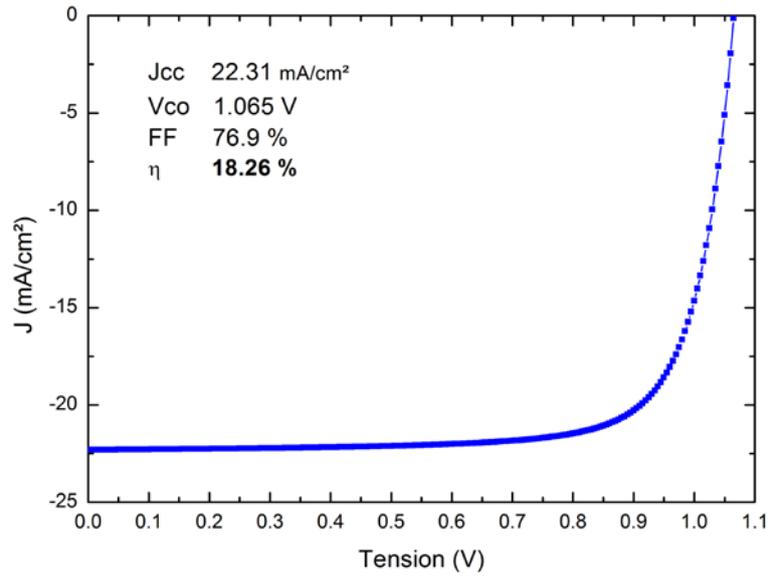


Figure VI-12 : Caractéristique courant-tension de la structure PiN : GaN-P/Grad/In_{0,53}Ga_{0,47}N-i/Grad/ZnO-N.

Résumé : Nous avons modélisé une cellule solaire GaN-P/InGaN-i/ZnO-N de base comprenant des couches à gap graduel, la division de la bande de valence dans les matériaux wurtzite, une mobilité des porteurs dépendant du dopage, des défauts et des recombinaisons SRH et optiques.

B. Introduction de la polarisation

Nous avons vu dans la description des nitrures que les phénomènes de polarisations spontanée et piézoélectrique sont importants dans ce type de matériau (cf. 1.2. *Polarisation interne et piézoélectricité*). C'est pourquoi il est important de les prendre en compte dans nos simulations afin de modéliser une cellule réaliste.

Dans le logiciel Silvaco, la polarisation totale est calculée à partir de l'expression :

$$P_t = P_{sp} + P_{pi} \quad \text{Eq. 101}$$

Avec P_{sp} la polarisation spontanée [cm⁻²]
 P_{pi} la polarisation piézoélectrique, définie par :

$$P_{pi} = 2 \frac{a_s - a_0}{a_0} \left(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right) \quad \text{Eq. 102}$$

Avec a_s le paramètre de maille du substrat [Å]
 a_0 le paramètre de maille de la couche [Å]
 e_{31} et e_{33} les constantes piézoélectriques [cm⁻²]
 C_{13} et C_{33} les constantes élastiques [GPa]

Les valeurs des paramètres du GaN, de l'InN, de l'In_{0,53}Ga_{0,47}N et du ZnO sont rassemblées dans le Tableau VI-2. L'introduction de la polarisation dans la structure introduit des charges positives et négatives en haut et en bas de la couche.

Tableau VI-2 : Paramètres du GaN, de l'InN, de l'In_{0,53}Ga_{0,47}N et du ZnO pour le calcul de la polarisation.

	PSP	a₀	E31	E33	C13	C33
GaN ⁽³⁴⁾	-0.029	3.189	-0.33	0.65	106	398
In _{0,53} Ga _{0,47} N	-0.031	3.371	-0.46	0.82	114	284
InN ⁽¹²²⁾	-0.032	3.533	-0.57	0.97	121	182
ZnO	-0.05 ⁽²³¹⁾	3.25 ⁽²³²⁾	-0.51 ⁽²³²⁾	0.89 ⁽²³²⁾	104.6 ⁽²³²⁾	210.6 ⁽²³²⁾

Pour faire ces simulations, nous avons utilisé une structure PIN avec des couches à gap graduel, comme présentée dans le paragraphe précédent. Cependant dans ces simulations, la couche intrinsèque d'InGaN mesure 500 nm. De plus, les mobilités n'étaient pas dépendantes du dopage.

Dans un premier temps, nous avons pris en compte seulement la polarisation spontanée. La Figure VI-13 présente le diagramme de bande de la structure sans la polarisation spontanée (courbes noires) et avec (courbes vertes). On observe que les bandes de valence et de conduction dans la couche intrinsèque d'InGaN avec la polarisation spontanée sont plus planes que dans la structure sans la polarisation. Ceci est dû à une diminution du champ dans le matériau, comme on peut le voir dans la Figure VI-15. Ce faible champ va réduire la séparation des porteurs photo-générés et ainsi diminuer la collecte du courant. On remarque également la présence d'un fort champ à l'interface entre le ZnO et la couche à gap graduel qui est dû à la différence de paramètre de maille et de constantes piézoélectriques entre ces deux matériaux. Ce fort champ va créer une barrière de potentiel pour les électrons au niveau de l'interface, comme le montre la Figure VI-16. Enfin, la concentration des porteurs à travers les structures est présentée dans la Figure VI-14. On observe une augmentation de la concentration des porteurs au niveau des interfaces InGaN intrinsèque/couche à gap graduel dû au faible champ électrique dans le matériau InGaN intrinsèque, ainsi qu'une accumulation de trous au niveau de l'interface ZnO/couche à gap graduel.

La Figure VI-17 présente les caractéristiques courant-tension des deux structures avec (courbe verte) et sans (courbe noire) la polarisation spontanée. On observe que la structure avec la polarisation spontanée présente un beaucoup moins bon facteur de forme réduisant fortement son rendement. On passe de 19,60 % pour la structure de référence à 9,67 %. Par ailleurs, on observe que le courant de court-circuit est réduit ce qui est dû à la barrière de potentiel au niveau de l'interface ZnO/couche à gap graduel limitant la collecte des électrons. La polarisation spontanée n'améliore donc pas la collection du courant. Elle s'oppose au transport des charges.

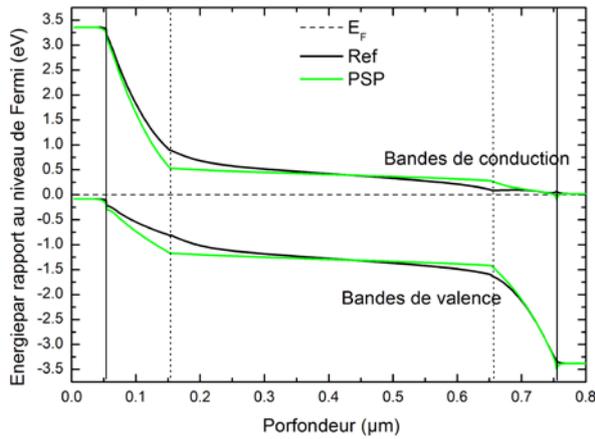


Figure VI-13 : Diagramme de bandes d'une structure sans (noir) et avec (vert) la polarisation spontanée.

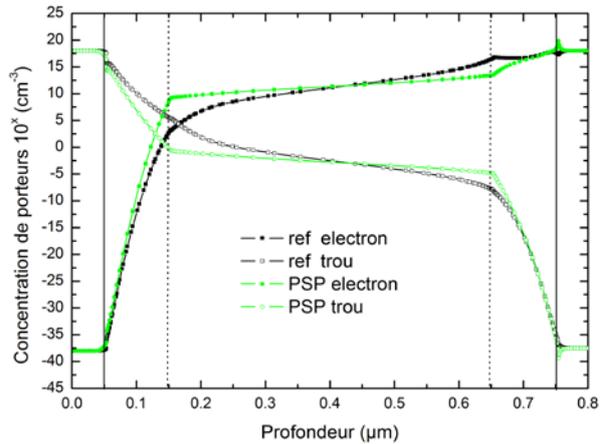


Figure VI-14 : Concentration des porteurs à travers la structure sans (noir) et avec (vert) la polarisation spontanée.

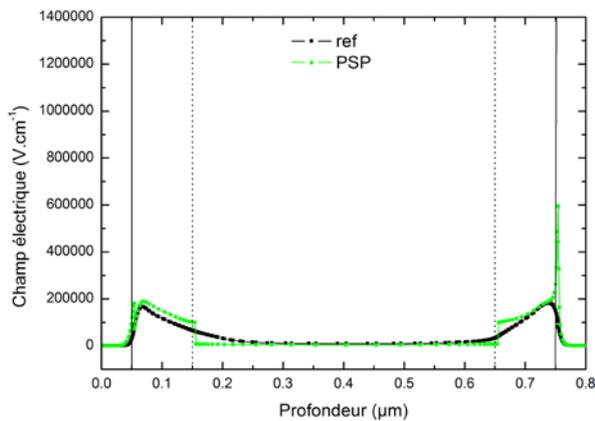


Figure VI-15 : Champ électrique à travers la structure sans (noir) et avec (vert) la polarisation spontanée.

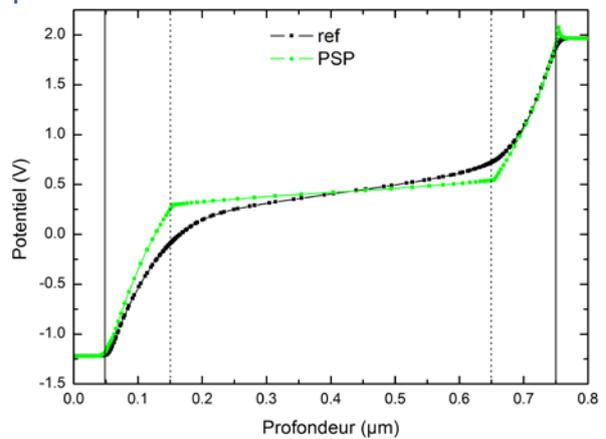


Figure VI-16 : Potentiel à travers la structure sans (noir) et avec (vert) la polarisation spontanée.

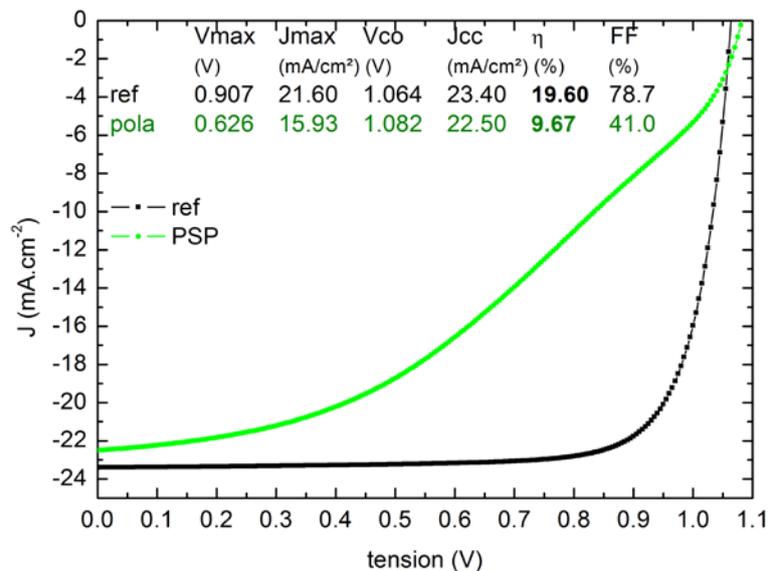


Figure VI-17 : Caractéristiques courant-tension des structures avec (vert) et sans (noir) la polarisation spontanée.

Nous allons maintenant ajouter dans la structure la polarisation piézoélectrique à la polarisation spontanée. Pour cela, nous avons utilisé les valeurs données dans le Tableau VI-2. Le

paramètre de maille du substrat est laissé par défaut comme étant la moyenne des couches au dessus et en dessous de la couche étudiée. Les couches aux extrémités sont considérées comme non contraintes. La couche d'InGaN intrinsèque est donc en compression. La Figure VI-18 présente le diagramme de bandes pour la structure de référence (sans polarisation), la structure avec seulement la polarisation spontanée et la structure avec les polarisations spontanée et piézoélectrique. On observe que la courbure de bande de l'InGaN intrinsèque est plus importante dans la structure avec les deux polarisations. Cependant, des barrières sont également présentes aux interfaces. Cela est probablement dû à l'implémentation de la polarisation dans Silvaco. En effet, le logiciel va calculer la polarisation pour chacune des couches créant une forte concentration de porteur aux interfaces qui ne devrait se trouver qu'aux extrémités de la structure. Le champ électrique et le potentiel à travers la structure, présentés dans la Figure VI-20 et la Figure VI-21, confirment la présence de barrières au niveau des interfaces malgré un champ électrique plus important dans l'InGaN intrinsèque, favorisant la séparation des porteurs photo-générés. Enfin, la concentration de porteurs à travers les structures est présentée dans la Figure VI-19. On observe une accumulation d'électrons au niveau des interfaces.

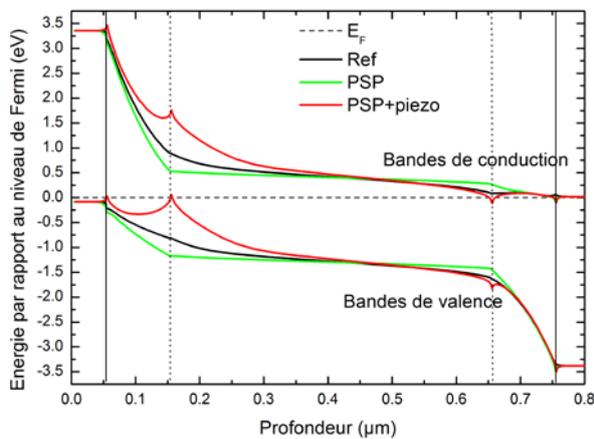


Figure VI-18 : Diagramme de bandes pour la structure de référence (noir), avec seulement la polarisation spontanée (vert) et avec les deux polarisations (rouge).

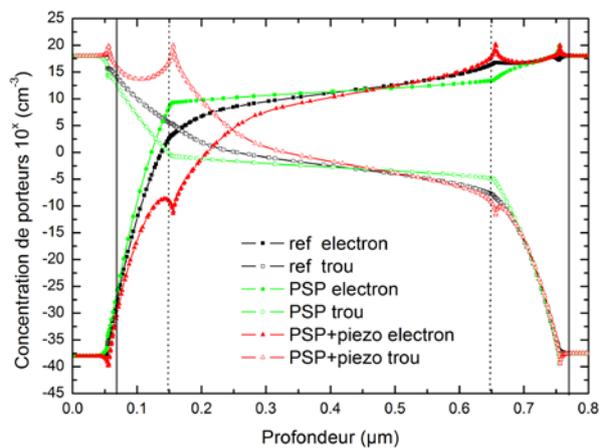


Figure VI-19 : Concentration de porteurs à travers les structures de référence (noir), avec seulement la polarisation spontanée (vert) et avec les deux polarisations (rouge).

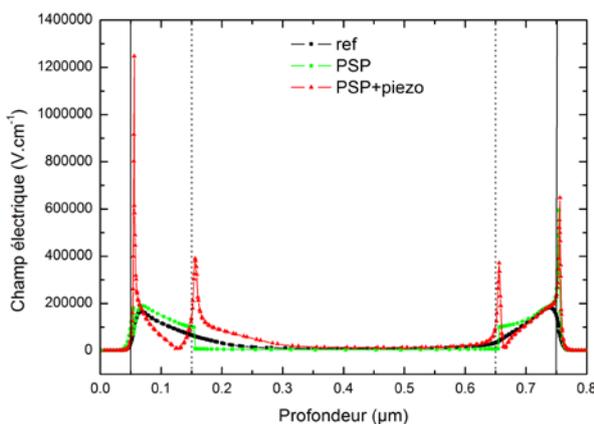


Figure VI-20 : Champ électrique à travers les structures pour la référence (noir), seulement la polarisation spontanée (vert) et les deux polarisations (rouge).

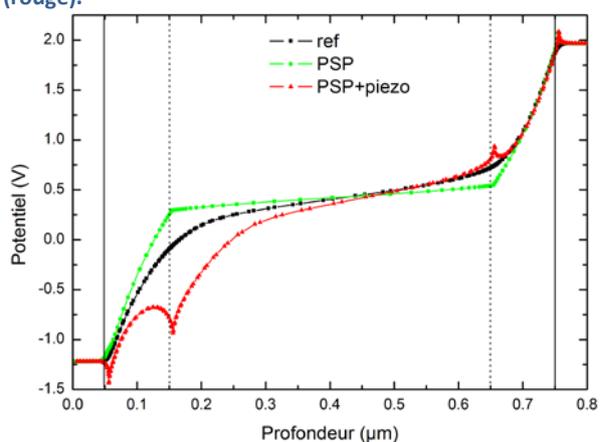


Figure VI-21 : Potentiel à travers les structures de référence (noir), avec seulement la polarisation spontanée (vert) et avec les deux polarisations (rouge).

Les caractéristiques courant-tension des différentes structures sont présentées dans la Figure VI-22. La courbe noire représente la structure référence, sans polarisation. La courbe verte

représente la structure avec seulement la polarisation spontanée, et la courbe rouge représente la structure avec les deux types de polarisations, spontanée et piézoélectrique. On observe que la courbe avec les deux types de polarisations est très proche de la courbe de référence. La polarisation piézoélectrique est donc dans le sens opposé à la polarisation spontanée, compensant cette dernière. Si on regarde les performances, la structure avec les deux types de polarisations présente même des caractéristiques meilleures que la courbe de référence avec un rendement de 19,99 %. Cette valeur est principalement due à un meilleur facteur de forme.

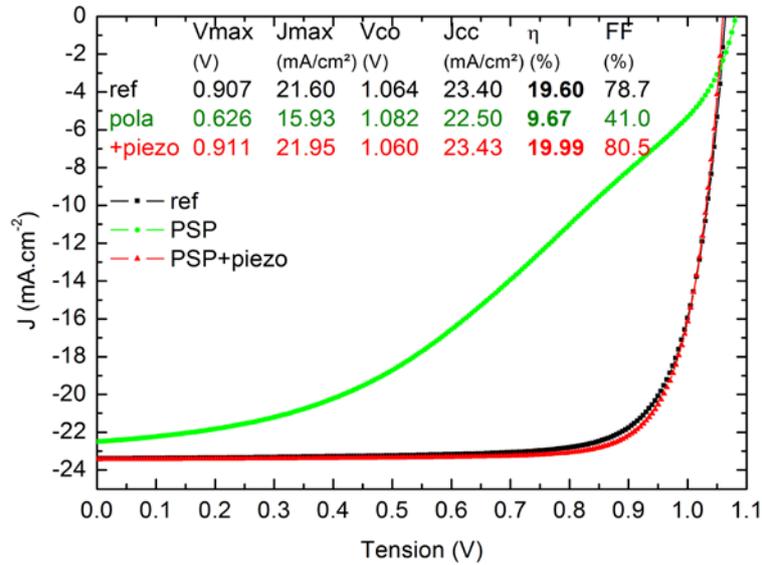


Figure VI-22 : Caractéristiques courant-tension des différentes structures. La courbe noire représente la référence sans polarisation. La courbe verte représente la structure avec seulement la polarisation spontanée. La courbe rouge montre la caractéristique pour une structure avec les polarisations spontanée et piézoélectrique.

Résumé : Les polarisations spontanée et piézoélectrique ont été implémentées dans le modèle de base. D'après ces résultats, il est important d'avoir, dans la couche d'InGaN intrinsèque, une polarisation piézoélectrique, autrement dit que cette couche soit contrainte en compression. Il faut donc adapter le substrat et la conception des cellules pour que la couche reste sous contrainte, mais sans augmenter la densité de défauts (rester en dessous de l'épaisseur critique de l'InGaN).

Les phénomènes de polarisation sont ajoutés au modèle de base dans les simulations suivantes.

C. Optimisation des paramètres

Après la définition d'un modèle de cellule photovoltaïque de base, nous avons fait varier les différents paramètres afin d'optimiser la structure. Les paramètres étudiés sont l'épaisseur et le dopage de la couche active ; l'épaisseur de la couche à gap graduel ; la densité, la position énergétique et la largeur du défaut gaussien ; la largeur des queues de bande et la concentration d'indium. Nous avons commencé par tous les paramètres de la couche d'InGaN intrinsèque avant de faire varier les autres paramètres comme l'épaisseur des couches à gap graduel ou la concentration d'indium.

1. Variation de l'épaisseur de l'absorbeur

A partir du modèle de base, nous avons étudié, dans un premier temps, l'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque. Nous l'avons fait varier entre 50 et 800 nm. Les caractéristiques courant-tension obtenues sont présentées dans la Figure VI-23. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque, la densité de courant de court-circuit, J_{cc} , augmente puis tend vers une valeur autour de $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, voir la courbe verte dans la Figure VI-24. L'augmentation est due à une meilleure absorption des photons et donc à une augmentation du nombre de paires électron-trous créées. Cependant, si l'épaisseur devient trop importante, une partie des charges photo-générées se recombinaient avant d'être collectées, réduisant le courant.

Parallèlement, la tension de circuit ouvert, V_{co} , diminue. On peut expliquer ce phénomène par une valeur de gap d'énergie effective (ou une concentration d'indium effective) dans l'InGaN comprenant la couche intrinsèque et les couches à gap graduel. Or l'épaisseur des couches à gap graduel (100 nm) ne varie pas dans cette étude, elles ont donc une plus grande influence quand la couche intrinsèque est petite. Par exemple, si la couche d'InGaN intrinsèque fait 50 nm, la concentration effective dans l'InGaN total est autour de 26 % (moyenne entre le GaN, 0% d'indium, et l'InGaN avec 53 % d'indium ici). En revanche, quand l'InGaN intrinsèque mesure 800 nm, les couches à gap graduel ne représentent qu'un cinquième du matériau InGaN, ce qui donne une concentration d'indium effective autour de 48 %, impliquant un plus petit V_{co} . La variation du V_{co} en fonction de l'épaisseur de l'InGaN intrinsèque est présentée dans la Figure VI-24 (courbe bleue). Par ailleurs, le facteur de forme est également représenté dans la Figure VI-24 (courbe rouge).

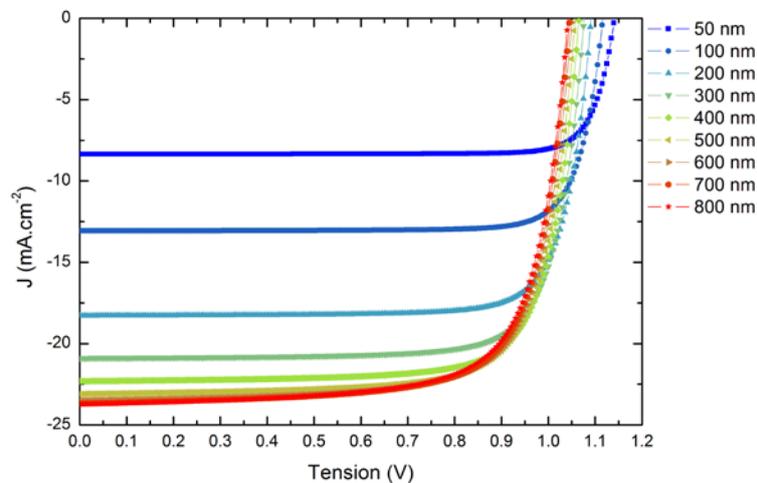


Figure VI-23 : Caractéristiques courant-tension de structures dont l'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque varie entre 50 et 800 nm.

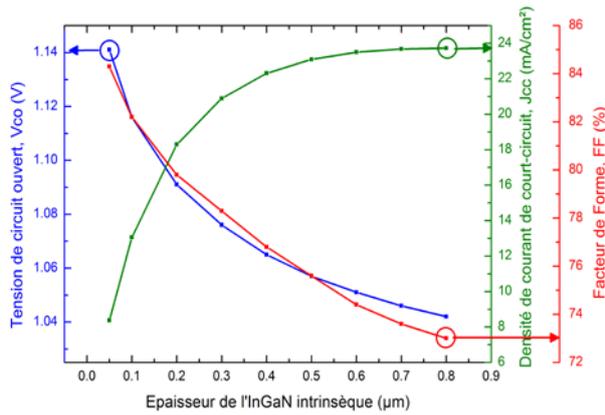


Figure VI-24 : Tension de circuit ouvert (bleu), densité de courant de court-circuit (vert) et facteur de forme (rouge) en fonction de l'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque.

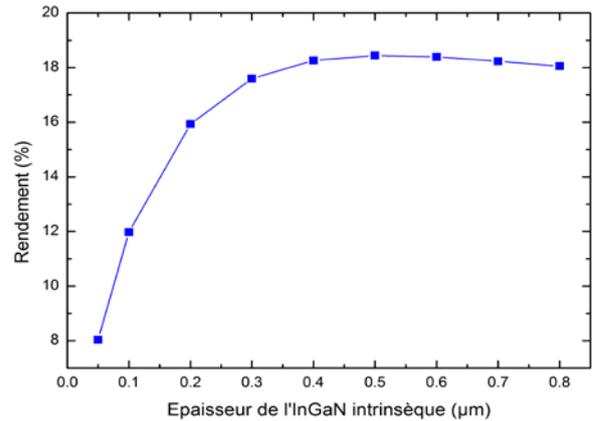


Figure VI-25 : Rendement des cellules photovoltaïques modélisées en fonction de l'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque.

Le rendement des cellules modélisées en fonction de l'épaisseur de l'InGaN intrinsèque est montré dans la Figure VI-25. Un optimum est présent autour de 500 nm correspondant au meilleur compromis entre absorption des photons, collection du courant et gap d'énergie de l'InGaN.

On peut noter cependant que cette épaisseur optimale de la couche d'InGaN intrinsèque dépend de son dopage et de la densité de défauts (niveau discret avec distribution gaussienne). Dans le modèle de base, utilisé ici, nous avons un dopage dans l'InGaN de 10^{15} cm^{-3} et une densité de défaut de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Si le dopage ou la densité de défauts augmentent, cela équivaut à une augmentation du désordre dans le matériau. La mobilité va diminuer et les recombinaisons vont augmenter. Dans ces conditions, l'épaisseur optimale sera inférieure. Par exemple, la Figure VI-26 et la Figure VI-27 présentent les caractéristiques courant-tension et le rendement de structures avec une densité de défaut de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et un dopage de 10^{15} cm^{-3} . L'épaisseur optimale est alors réduite à 300 nm. Le rendement est également diminué. Il passe de 18 % à 15,3 %.

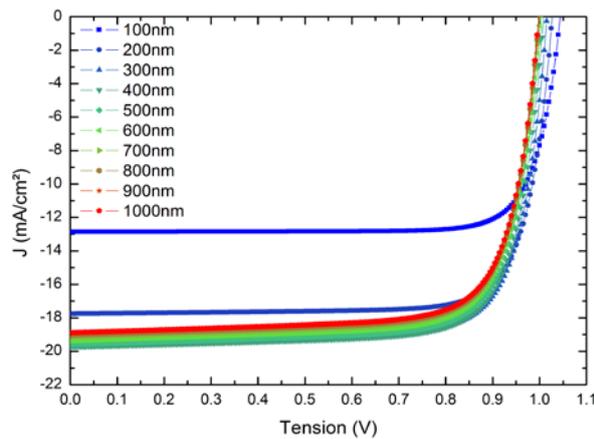


Figure VI-26 : Caractéristiques courant-tension des structures ayant une couche d'InGaN intrinsèque entre 100 et 1000 nm et avec une densité de défaut de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

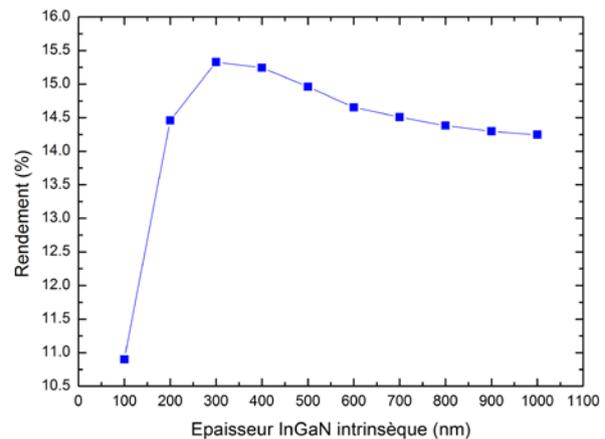


Figure VI-27 : Rendement des structures ayant une couche d'InGaN intrinsèque entre 100 et 1000 nm et avec une densité de défaut de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Résumé : Il existe donc une épaisseur optimale pour les structures de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Cet optimum dépend de la mobilité des porteurs, du dopage et de la densité de défauts dans les couches.

2. Variation du dopage dans l'InGaN intrinsèque

Nous avons ensuite fait varier le dopage dans l'InGaN intrinsèque. Ce dopage de type N représente la forte densité d'électrons présente dans les nitrures. Nous avons vu dans le chapitre I.2. *Caractère intrinsèque de type N dans les nitrures*, que ces électrons peuvent être associés à des défauts dans le matériau. Ainsi, en faisant varier le dopage de l'InGaN intrinsèque, on modélise la qualité cristalline du matériau.

Pour cette étude, nous avons utilisé le modèle de base avec la polarisation. L'épaisseur de l'InGaN intrinsèque était de 500 nm et de 100 nm pour les couches à gap graduel. Le dopage est de 10^{18} cm^{-3} dans la couche N et de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la couche P. Ces valeurs sont plus faibles que dans le modèle de base, mais sont plus proche de la réalité. En effet, des mesures SIMS ont été réalisées par GeorgiaTech donnant la concentration de magnésium dans les couches d'InGaN et ainsi le niveau de dopage.

Nous avons fait varier le dopage dans la couche d'InGaN intrinsèque entre 8×10^{16} et $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les caractéristiques courant-tension obtenues sont présentées dans la Figure VI-28. Tant que le dopage reste en dessous de 10^{17} cm^{-3} , les caractéristiques ne varient pas trop. Le courant diminue légèrement à cause des mobilités qui diminuent avec le dopage (modèle Caughey-Thomas). En revanche, quand le dopage est égal à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la caractéristique courant-tension est très mauvaise. Elle est même nulle quand le dopage vaut $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les diagrammes de bandes présentés dans la Figure VI-30 décrivent ce qui se passe dans la jonction. Quand la concentration dans le matériau intrinsèque est supérieure à celle de la couche P, la zone de charge d'espace se déplace alors dans la couche P limitant la séparation des charges et la collectes des porteurs.

La Figure VI-29 présente le rendement des structures en fonction du dopage de la couche d'InGaN intrinsèque. On observe que le rendement chute brutalement lorsque le dopage de la couche intrinsèque est supérieur à celui de la couche dopée P, soit $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans cette configuration.

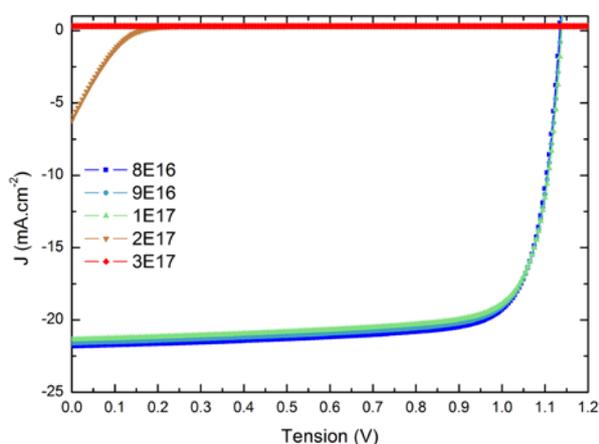


Figure VI-28 : Caractéristiques courant-tension des structures dont le dopage de l'InGaN intrinsèque varie.

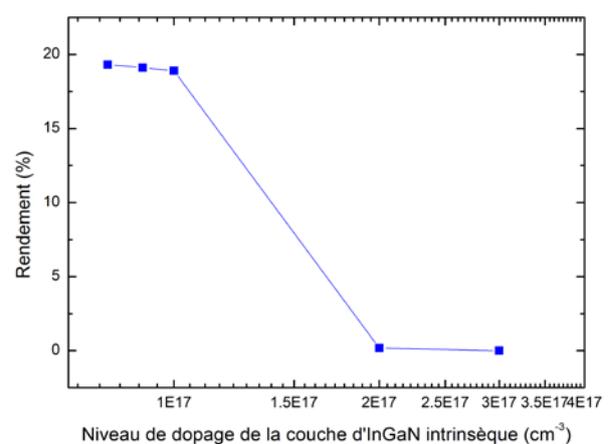


Figure VI-29 : Rendement des structures dont le dopage de l'InGaN intrinsèque varie.

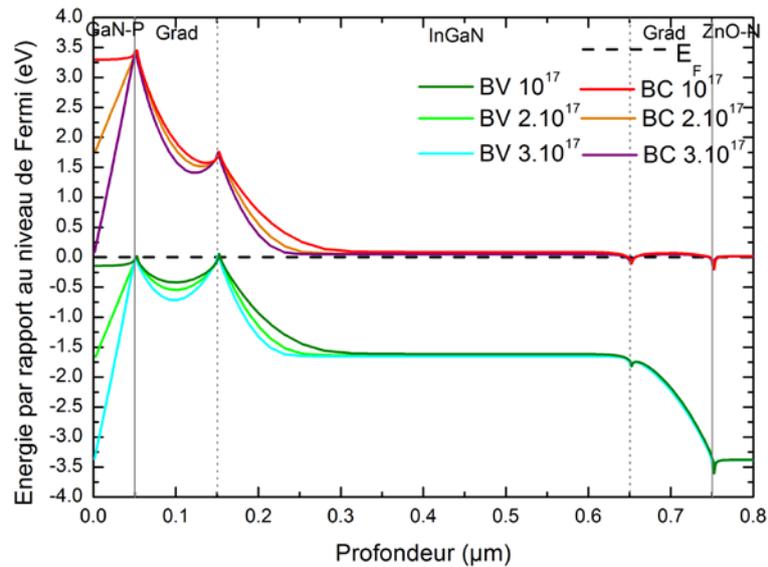


Figure VI-30 : Diagramme de bandes des structures avec 10^{17} , 2×10^{17} et $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ comme dopage de la couche d'InGaN intrinsèque.

Résumé : Il faut que la densité de défauts donneurs dopant le matériau InGaN intrinsèque soit strictement inférieure au dopage de type P dans le GaN-P afin d'obtenir un bon rendement.

3. Variation de la largeur des queues de bandes

Le paramètre suivant est la largeur des queues de bandes introduites à l'intérieur du gap d'énergie de l'InGaN intrinsèque. Dans les matériaux amorphes, les queues de bandes représentent le désordre dans le réseau cristallin correspondant à la disparité des longueurs et d'angle de liaison, liée à une contrainte.

Nous avons utilisé le modèle de base avec la polarisation. L'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque est de 300 nm et celle des couches à gap graduel est de 100 nm. Nous avons pris un défaut gaussien avec une densité de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, une largeur à mi-hauteur (*FWHM*) de 50 meV et son niveau énergétique est placé 620 meV sous la bande de conduction. La *FWHM* des queues de bandes varie entre 20 et 160 meV. On suppose que les queues de bande de valence et de conduction sont symétriques.

Les caractéristiques courant-tension obtenues sont présentées dans la Figure VI-31. Le courant diminue avec l'augmentation de la largeur des queues de bandes. En effet, cette augmentation entraîne une augmentation de la densité d'états dans le gap de l'InGaN et donc une plus forte probabilité de recombinaison. Le rendement des cellules est montré dans la Figure VI-32. On observe que le rendement décroît de manière exponentielle avec la *FWHM* des queues de bande. Il est donc préférable de garder la largeur des queues de bandes la plus petite possible, c'est-à-dire de réduire le désordre, afin de limiter les pertes de rendement des cellules.

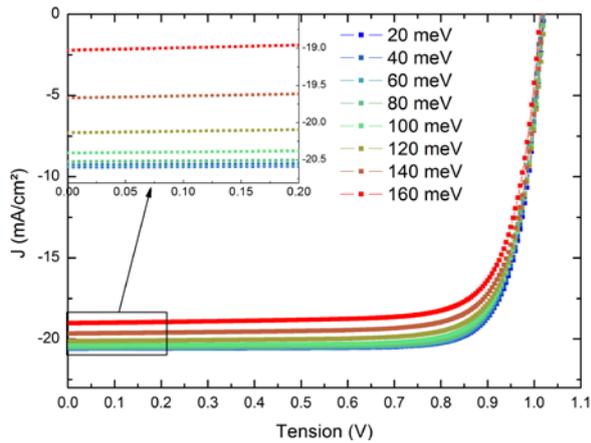


Figure VI-31 : Caractéristiques courant-tension des structures dont la largeur à mi-hauteur des queues de bande dans l'InGaN intrinsèque varie.

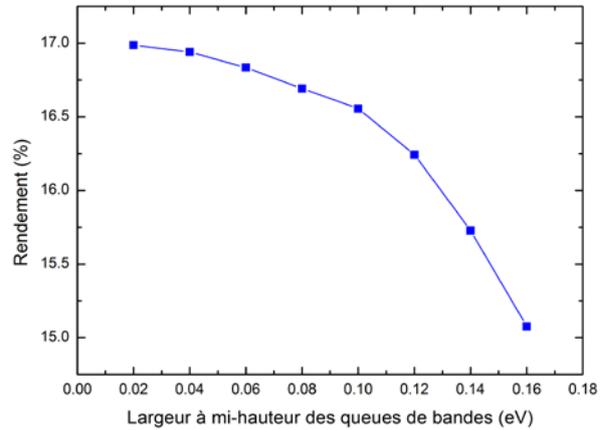


Figure VI-32 : Rendement des structures dont la largeur à mi-hauteur des queues de bande dans l'InGaN intrinsèque varie.

Résumé : Il est préférable de réduire la largeur des queues de bandes au maximum afin d'améliorer le rendement, bien que leur effet reste faible.

4. Variation de la densité d'états du niveau discret

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la densité d'états du défaut sur les performances de la cellule. Nous avons utilisé le modèle de base avec la polarisation. L'épaisseur de l'InGaN était de 400 nm et l'épaisseur des couches à gap graduel était de 100 nm. Le dopage dans les couches dopées était de 10^{18} cm^{-3} et de 10^{15} cm^{-3} dans l'InGaN intrinsèque. La largeur des queues de bande était fixée à sa valeur de base, à savoir 100 meV. La largeur à mi-hauteur du défaut et sa position énergétique sont égales aux valeurs de base, 50 meV et 620 meV sous la bande de conduction, respectivement.

Nous avons fait varier la densité du défaut entre 5×10^{14} et $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les caractéristiques courant-tension correspondantes sont présentées dans la Figure VI-33. A partir de 10^{18} cm^{-3} , le facteur de forme diminue, ainsi que le courant, voir Figure VI-35. La densité du défaut devient alors tellement grande qu'elle crée une barrière de potentiel limitant la collecte des porteurs. Cette barrière est également la cause de la forme en « S » des caractéristiques courant-tension pour les plus fortes densités de défauts. Son influence est également visible dans le diagramme de bande des structures ayant une densité entre 5×10^{17} et $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ présenté dans la Figure VI-36. Pour une densité de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, on voit que le champ électrique s'étend dans la couche à gap graduel côté P et sur la moitié de la couche d'InGaN intrinsèque. Les charges peuvent alors être facilement séparées et donc collectées. Ensuite, plus la densité de défaut augmente, plus la largeur du champ électrique diminue, jusqu'à ne se situer que sur la moitié de la couche à gap graduel, côté P. Autrement dit, à partir du moment où la densité de défaut dans la couche d'InGaN intrinsèque est égale au niveau de dopage dans la couche P, la largeur de la zone de charge d'espace de la jonction diminue expliquant une moins bonne collecte des charges. Enfin, l'augmentation de V_{co} pour les plus fortes densités est due à l'augmentation de l'intensité du champ électrique.

Le rendement des cellules en fonction de la densité d'états du défaut est présenté dans la Figure VI-34. A partir de 10^{18} cm^{-3} , le rendement chute drastiquement réduisant les performances de la cellule à zéro. Le défaut participe donc au dopage N de l'InGaN intrinsèque augmentant son niveau

de dopage. Comme dans la section précédente, il faut que la densité de défauts soit inférieure au niveau de dopage dans la couche P afin de ne pas réduire les performances de la cellule. On peut également remarquer qu'en dessous de ce seuil, la densité de défauts n'a quasiment pas d'influence sur les performances de la cellule.

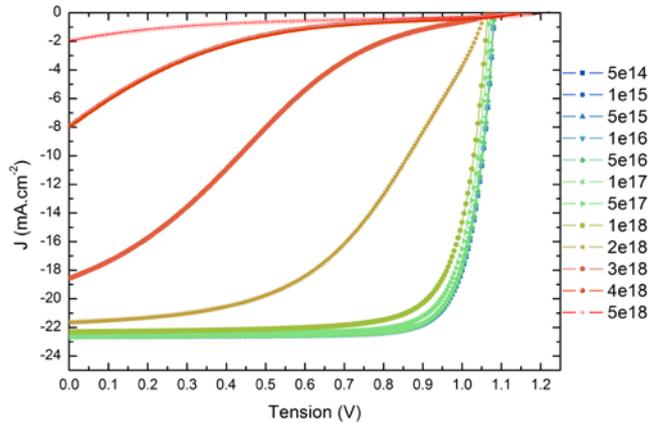


Figure VI-33 : Caractéristiques courant-tension des structures ayant différentes densités de défauts dans l'InGaN intrinsèque.

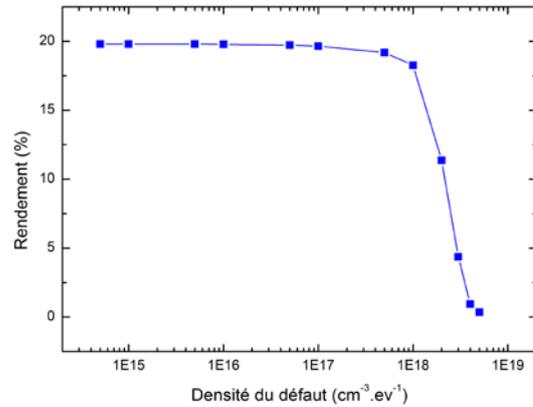


Figure VI-34 : Rendement des structures ayant différentes densités de défauts dans l'InGaN intrinsèque.

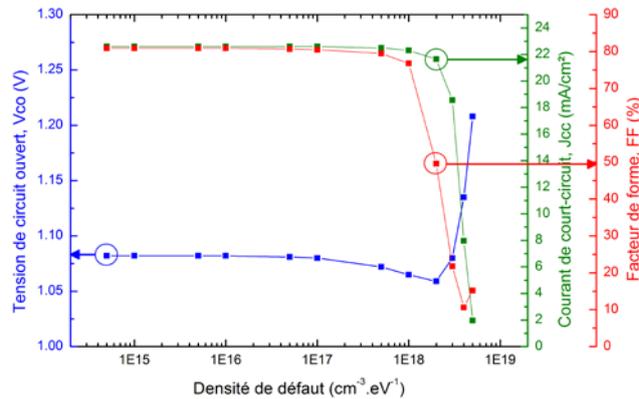


Figure VI-35 : Tension de circuit ouvert (bleu), courant de court-circuit (vert), et facteur de forme (rouge) des caractéristiques courant-tension.

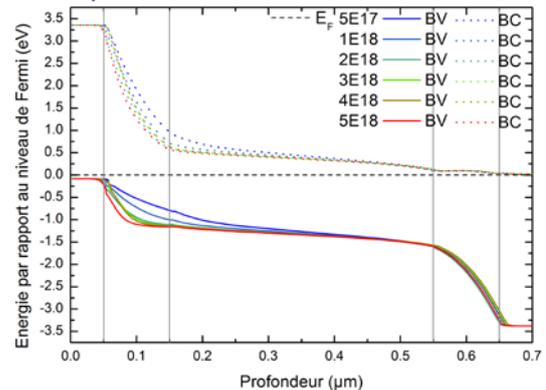


Figure VI-36 : Diagramme de bande des structures avec une densité de défauts entre 5×10^{17} et 5×10^{18} cm^{-3} .

Résumé : La densité de défauts dans l'InGaN doit être maîtrisée afin de ne pas augmenter significativement le caractère type N du matériau. Si la densité de défauts est supérieure au dopage P du GaN-P, le rendement chute brutalement, comme dans la section précédente.

5. Changement de position énergétique du défaut

Le paramètre suivant présente l'influence de la position énergétique du défaut dans le gap de l'InGaN. Dans le modèle utilisé, le défaut est défini dans le matériau InGaN, c'est-à-dire qu'il est présent dans la couche d'InGaN intrinsèque et les couches à gap graduel. L'épaisseur de la couche faisait 800 nm et avait un dopage de 10^{15} cm^{-3} . Le dopage dans les couches dopées était de 10^{18} cm^{-3} . La densité et la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) du défaut sont fixées à $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et 50 meV, respectivement. Il est défini comme étant donneur. La largeur des queues de bandes sont laissées à leur valeur de base, soit 100 meV.

Nous avons fait varier la position du défaut entre 0,15 et 1,65 eV au dessus de la bande de valence, voir Figure VI-39. Les niveaux énergétiques représentés sur cette figure sont les profils des

bandes de valence décalées d'une valeur égale à la position énergétique du défaut. On a donc une image de la forme des courbures de bandes en fonction de la position du défaut. Les caractéristiques courant-tension en fonction de la position du défaut dans le gap de l'InGaN sont présentées dans la Figure VI-37. Les inserts de cette figure montrent le V_{co} et le J_{cc} en fonction de la position énergétique du défaut. Dans ces courbes, on peut définir trois zones différentes. Dans la première, le défaut se situe très proche de la bande de valence, entre 0,15 et 0,5 eV. Le courant et la tension diminuent. Dans le diagramme de bande, on voit que plus la position du défaut s'éloigne de la bande de valence, plus il passe au dessus du niveau de Fermi. Puisque la densité du défaut est élevée dans ces simulations, le dépeuplement du défaut diminue la densité d'électrons participant à la conduction du courant, ce qui explique la diminution du courant dans cette zone. Par ailleurs, quand le défaut est très proche de la bande de valence, des transitions du défaut au bord de bande sont possible. Le matériau a alors un gap apparent inférieur à son gap réel, expliquant la diminution du V_{co} .

Dans la deuxième zone, entre 0,5 et 1,08 eV, le courant et la tension sont stables. Le défaut n'est corrélé ni à la bande de valence ni à la bande de conduction. Il est complètement dépeuplé dans la zone de charge d'espace se situant dans la zone graduelle côté P. Il agit alors comme un centre recombinant dans le matériau.

Enfin, quand le défaut arrive proche de la bande de conduction, à partir de 1,2 eV au dessus de la bande de valence, soit 0,5 eV sous la bande de conduction, le défaut agit comme un dopant dans l'InGaN intrinsèque, augmentant le caractère de type N du matériau. Cela provoque une intensification du champ électrique à travers la jonction induisant une augmentation du V_{co} . Parallèlement, la réduction de la largeur de la zone de charge d'espace diminue le courant collecté. De plus, le défaut passe au dessus du niveau de Fermi dans la couche d'InGaN intrinsèque augmentant les recombinaisons.

Le rendement obtenu en fonction de la position du niveau énergétique du défaut est présenté dans la Figure VI-38. On retrouve les trois zones : la première diminution, le plateau et la seconde diminution quand le défaut se situe proche de la bande de conduction. A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la position énergétique du défaut influence de façon légère le rendement des cellules. Il est néanmoins préférable que ce défaut soit en dessous du niveau de Fermi afin de limiter les phénomènes de recombinaison.

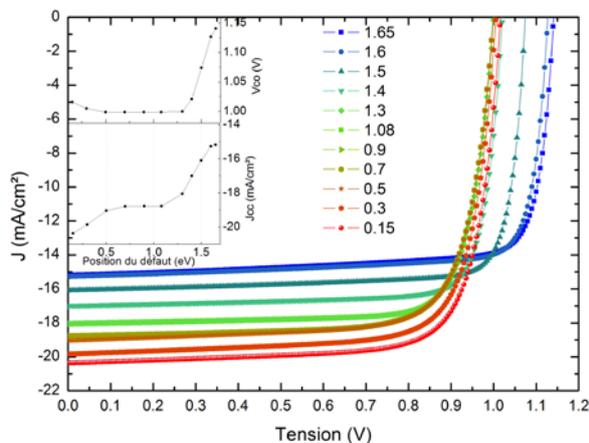


Figure VI-37 : Caractéristiques courant-tension des cellules dont la position énergétique du défaut dans l'InGaN varie.

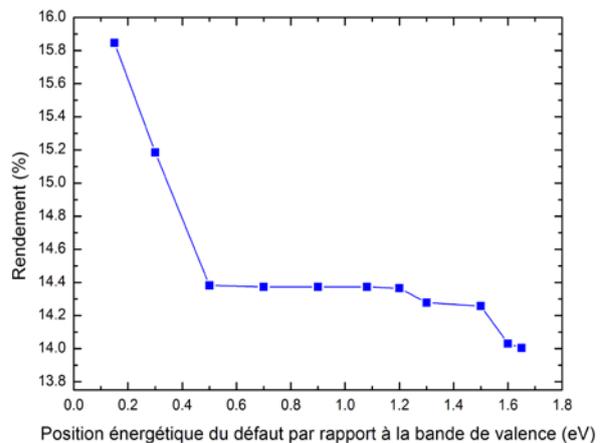


Figure VI-38 : Rendement des cellules dont la position énergétique du défaut dans l'InGaN varie.

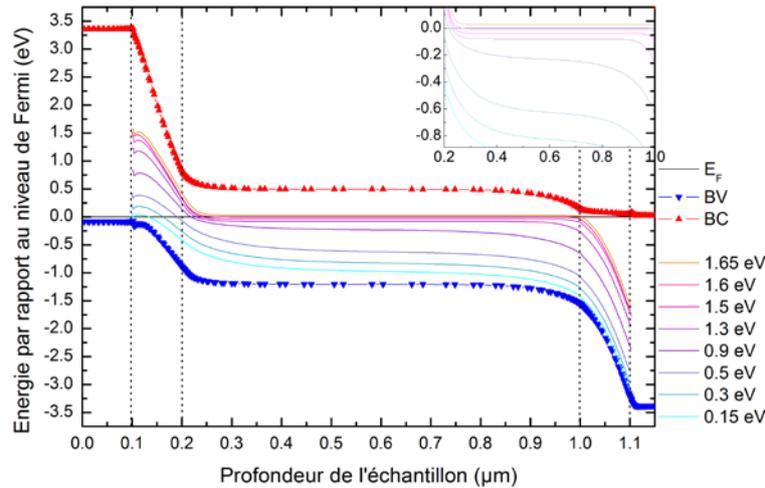


Figure VI-39 : Diagramme de bandes des cellules dont la position énergétique du défaut dans l'InGaN varie. Les bandes de valence et de conduction sont représentées respectivement par les courbes bleue et rouge. Les différentes positions énergétiques du défaut dans le gap de l'InGaN sont également représentées.

Résumé : La position énergétique du défaut influence peu le rendement de la cellule. Il est toutefois préférable qu'il se situe en dessous du niveau de Fermi afin de limiter les recombinaisons.

6. Variation de la FWHM du défaut gaussien

Le dernier paramètre du défaut est sa largeur à mi-hauteur (*FWHM*) que nous avons fait varier entre 0,01 et 0,8 eV. Sa position et sa densité étaient fixées à 1,08 eV et $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivement. Le modèle comprenait également les queues de bande avec des largeurs de 100 meV. Les défauts ont été introduits uniquement dans l'InGaN intrinsèque. Le dopage dans la couche d'InGaN intrinsèque était de 10^{15} cm^{-3} et il était de 10^{18} cm^{-3} dans les couches dopées. L'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque était de 300 nm.

Les caractéristiques courant-tension des cellules en fonction de la largeur à mi-hauteur du défaut dans l'InGaN intrinsèque sont présentées dans la Figure VI-40. On observe que le courant diminue avec l'élargissement du défaut. Le défaut agit comme un centre recombinant dont l'influence sur les performances augmente avec son élargissement. Parallèlement, le V_{co} commence par diminuer, puis il augmente, voir Figure VI-42. Au début, le défaut se situe au dessus du niveau de Fermi. Des transitions bande-défaut peuvent donc avoir lieu réduisant le gap apparent du matériau et diminuant dans le même temps le V_{co} . Avec l'élargissement du défaut, le caractère N est accentué dans le matériau et le défaut passe complètement en dessous du niveau de Fermi, voir Figure VI-43. On observe alors une réduction de la zone de charge d'espace et une intensification du champ expliquant l'augmentation du V_{co} quand la largeur du défaut dépasse 0.2 eV.

La Figure VI-41 présente le rendement des cellules en fonction de la largeur à mi-hauteur du défaut dans l'InGaN intrinsèque. On observe que le rendement diminue avec l'élargissement du défaut. Cette tendance est principalement due à la diminution du courant à cause des recombinaisons. Il est donc important de réduire au maximum la largeur des défauts dans les cellules en améliorant la qualité cristalline, afin d'atteindre de hauts rendements.

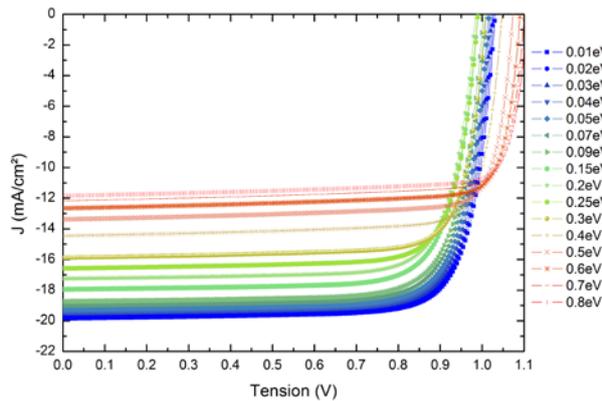


Figure VI-40 : Caractéristiques courant-tension des cellules en fonction de la largeur à mi-hauteur du défaut dans l'InGaN intrinsèque.

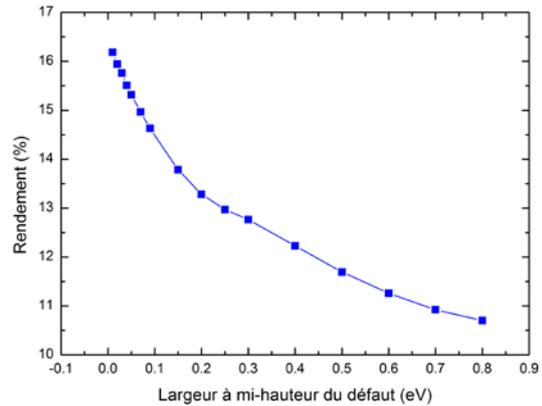


Figure VI-41 : Rendement des cellules en fonction de la largeur à mi-hauteur du défaut dans l'InGaN intrinsèque.

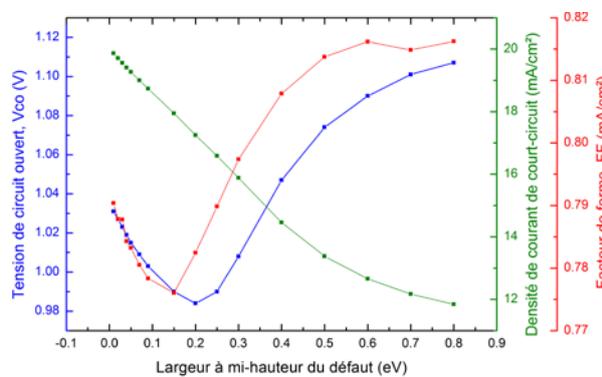


Figure VI-42 : Tension de circuit-ouvert (bleu), densité de courant de court-circuit (vert) et facteur de forme (rouge) des cellules en fonction de la largeur à mi-hauteur du défaut dans l'InGaN intrinsèque.

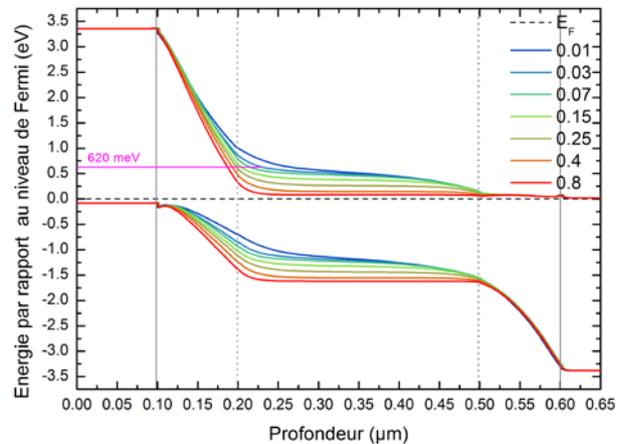


Figure VI-43 : Diagramme de bande des cellules en fonction de la largeur à mi-hauteur du défaut dans l'InGaN intrinsèque.

Résumé : La largeur à mi-hauteur du défaut gaussien réduit le rendement des cellules en augmentant les recombinaisons. Son effet est non-négligeable sur le rendement.

7. Variation de l'épaisseur des couches à gap graduel

Dans ce paragraphe, nous faisons varier l'épaisseur des couches à gap graduel. Pour cela, nous avons utilisé le modèle de base avec une épaisseur de couche intrinsèque de 500 nm. Le dopage était de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la couche P, de $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dans l'InGaN intrinsèque et de 10^{18} cm^{-3} dans la couche N. La densité de défauts était de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La concentration d'indium était de 20 % induisant un V_{co} autour de 2 V.

Nous avons fait varier l'épaisseur des couches à gap graduel entre 10 et 175 nm. Les caractéristiques courant-tension obtenues sont présentées dans la Figure VI-44. On observe que la principale variation provient du facteur de forme. Il passe de 83 % quand les couches à gap graduel font 10 nm à environ 42,2 % dans les couches de 175 nm. Pour des épaisseurs plus grandes, les simulations ne convergeaient plus. La tension de circuit ouvert, V_{co} , la densité de courant de court-circuit, J_{cc} , et le facteur de forme, FF , sont présentés dans la Figure VI-46. Au-delà de 100 nm, le courant diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches à gap graduel à cause d'une moins bonne collecte des porteurs puisque la distance à parcourir pour être collecté augmente. On observe également une augmentation du V_{co} pour les épaisseurs de 150 et 175 nm qui est due à la

concentration effective d'indium dans le matériau InGaN total (couches intrinsèque et à gap graduel), similaire à celle qui avait lieu dans la variation de l'épaisseur de la couche intrinsèque d'InGaN.

Le rendement des structures en fonction de l'épaisseur des couches à gap graduel est présenté dans la Figure VI-45. On observe que le rendement chute brutalement quand l'épaisseur de cette couche dépasse 100 nm. Cette chute est majoritairement due à la forte diminution du facteur de forme. Afin de ne pas réduire le rendement de la cellule, il est donc préférable de limiter l'épaisseur de la couche à gap graduel à 100 nm, dans nos conditions de modélisation.

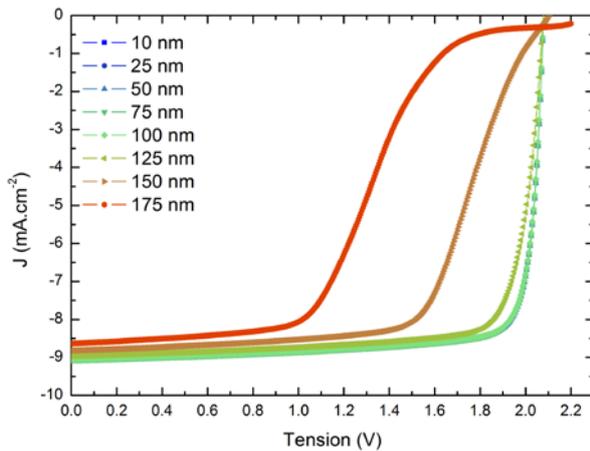


Figure VI-44 : Caractéristiques courant-tension des structures dont l'épaisseur des couches à gap graduel varie entre 10 et 175 nm.

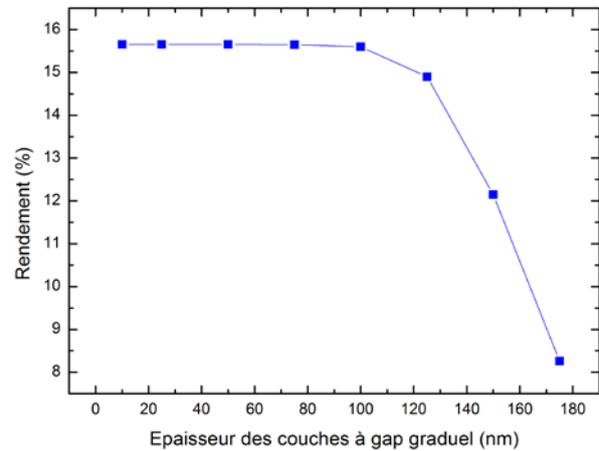


Figure VI-45 : Rendement des structures dont l'épaisseur des couches à gap graduel varie entre 10 et 175 nm.

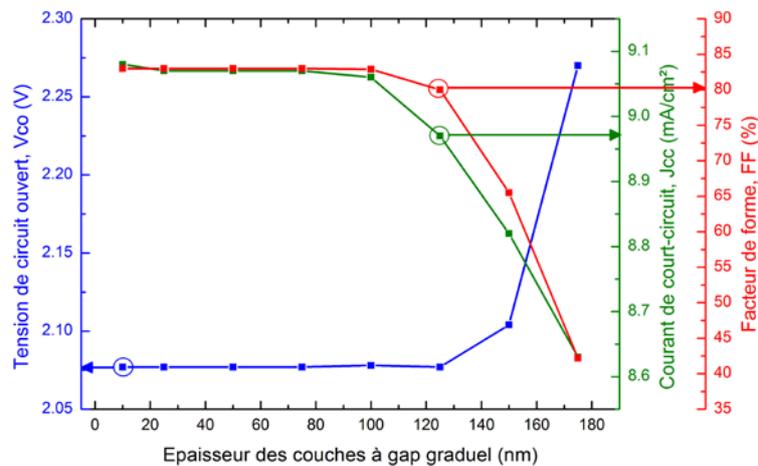


Figure VI-46 : Tension de circuit ouvert (bleu), densité de courant de court-circuit (vert) et facteur de forme (rouge) des structures dont l'épaisseur des couches à gap graduel varie entre 10 et 175 nm.

Résumé : L'épaisseur des couches à gap graduel est donc un paramètre critique. Il faut que l'épaisseur ne dépasse pas 100 nm dans nos conditions de modélisation.

8. Variation de la concentration d'indium

Grâce aux études précédentes, nous avons pu optimiser les différents paramètres de la cellule. Les mesures de SIMS réalisées par GeorgiaTech ont permis de déterminer que le dopage dans le GaN-P était autour de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et entre 8×10^{16} et $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans l'InGaN intrinsèque. Nous avons vu qu'il est préférable d'avoir des queues de bandes les plus étroites possible et un défaut

gaussien le plus faible possible (petites densité et largeur). Cependant, afin de modéliser une cellule réaliste, nous avons fixé la largeur des queues de bandes à 80 meV, la position du défaut à 620 meV sous la bande de conduction, sa densité à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et sa largeur à 50 meV. L'épaisseur de l'InGaN intrinsèque était de 500 nm, celle des couches à gap graduel de 100 nm et celle du GaN-P de 50 nm. En prenant en compte les polarisations spontanée et piézoélectrique, nous obtenons un rendement de 19,31 % avec une concentration de 53 % d'indium dans l'InGaN.

Nous avons effectué la même optimisation des paramètres pour les autres concentrations d'indium en prenant en compte les phénomènes de polarisation, nous obtenons alors un rendement maximum de 15,60 % pour une concentration de 20 % et de 4,02 % pour une concentration de 10 % d'indium. On peut noter que ce dernier pourcentage est de l'ordre de grandeur des rendements obtenus dans les meilleures cellules fabriquées à base d'InGaN par Jani *et al.*⁽¹⁸⁰⁾ (5,14 % de rendement) et Neufeld *et al.*⁽¹⁷³⁾ (4,25 % de rendement).

Les meilleures caractéristiques courant-tension obtenue pour différentes concentrations d'indium dans l'InGaN intrinsèque sont présentées dans la Figure VI-47. Le V_{co} augmente quand la concentration d'indium diminue grâce à l'augmentation du gap du matériau. Dans le même temps, le courant diminue puisque la quantité de photons absorbés diminue quand le gap augmente.

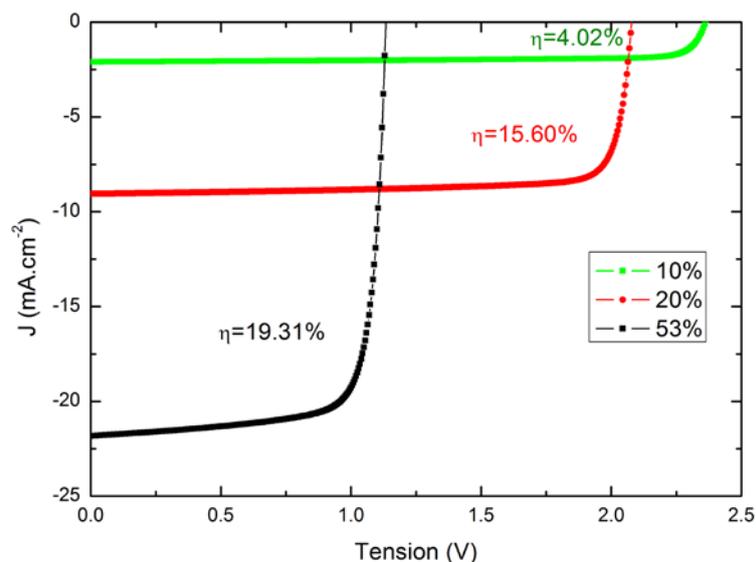


Figure VI-47 : Caractéristiques courant-tension de cellules avec différentes concentrations d'indium dans l'InGaN de la couche active.

Résumé : Le rendement augmente avec le pourcentage d'indium. Son optimum se situe pour des concentrations d'indium d'environ 50 %.

Conclusion : Dans cette section, nous avons étudié les principaux paramètres du modèle. Nous avons trouvé que l'épaisseur et le pourcentage d'indium de l'InGaN intrinsèque, et l'épaisseur des couches à gap graduel sont des paramètres critiques. Ensuite, tous les paramètres liés au dopage (dopage de la couche d'InGaN, densité et largeur du défaut) ont une influence non-négligeable sur le rendement. Enfin, les paramètres qui n'influencent que faiblement les performances de la cellule sont la largeur des queues de bande et la position énergétique du défaut.

D. Texturation et rendement maximum théorique

Afin de maximiser l'absorption de la lumière dans les cellules solaires, des couches antireflets sont couramment utilisées. Elles sont généralement fabriquées à l'aide d'une texturation de la surface. Nous avons modélisé une couche antireflet parfaite en supprimant les réflexions qui ont lieu à la surface de la cellule.

La cellule de référence était une jonction PiN avec des couches à gap graduel de 100 nm. Les couches dopées mesuraient 100 nm. La couche d'InGaN intrinsèque faisait 800 nm d'épaisseur et contenait 50 % d'indium. La polarisation n'était pas prise en compte. De plus, afin de connaître le rendement théorique maximum, aucun défaut n'a été introduit dans le gap de l'InGaN. La caractéristique courant-tension de cette structure est présentée dans la Figure VI-48 (courbe noire). Elle présente un rendement de 22,2 %.

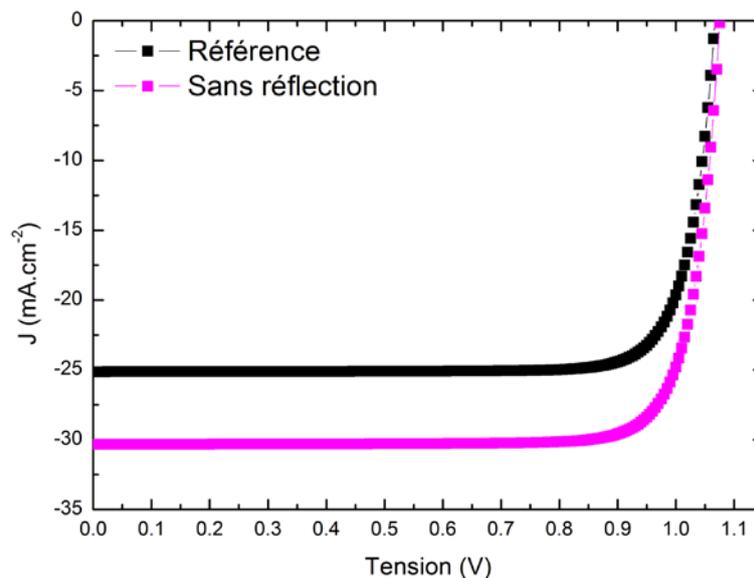


Figure VI-48 : Comparaison des caractéristiques courant-tension de structures avec (rose) et sans (noir) une couche antireflet.

La courbe rose montre la caractéristique courant-tension de la même structure sans réflexion de la surface. On observe que le courant délivré par la cellule est supérieur à celui de la cellule de référence. On a une plus grande quantité de photons qui ont été absorbés. Le rendement de cette cellule est de 27,0 %. On peut noter que cette valeur est proche de la valeur théorique rapportée par Shockley et Queisser⁽¹⁶⁶⁾ qui est de 29 % pour un gap d'énergie de 1,7 eV.

Résumé : La texturation de la surface permettrait une augmentation d'environ 22% du rendement. On peut alors atteindre un rendement de 27 %.

E. Comparaison d'un substrat GaN ou ZnO

Enfin, dans cette dernière partie, nous comparons deux structures PiN avec des couches à gap graduel dont la couche N est composée de ZnO pour l'une et de GaN pour l'autre. Dans ces structures, les couches dopées font 50 nm d'épaisseur, les couches à gap graduel 100 nm et la

couche d'InGaN intrinsèque mesure 25 nm. Dans cet exemple, la concentration d'indium dans l'InGaN est de 10 %. Les structures étudiées sont présentées dans la Figure VI-49 et la Figure VI-50.

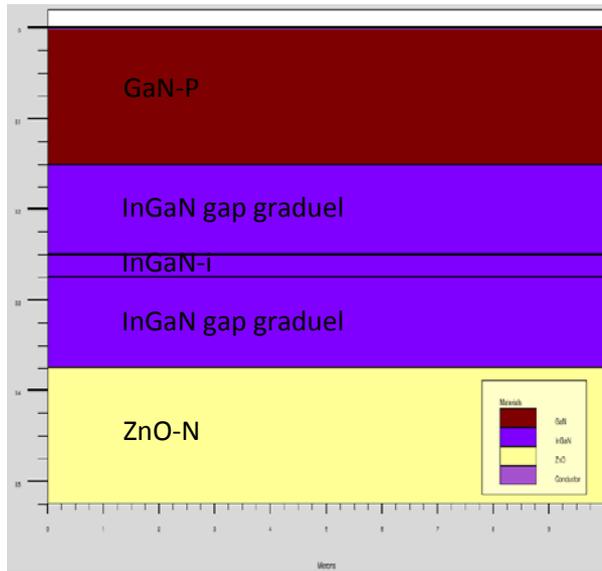


Figure VI-49 : Schéma de la structure PiN avec des gaps graduels avec du ZnO.

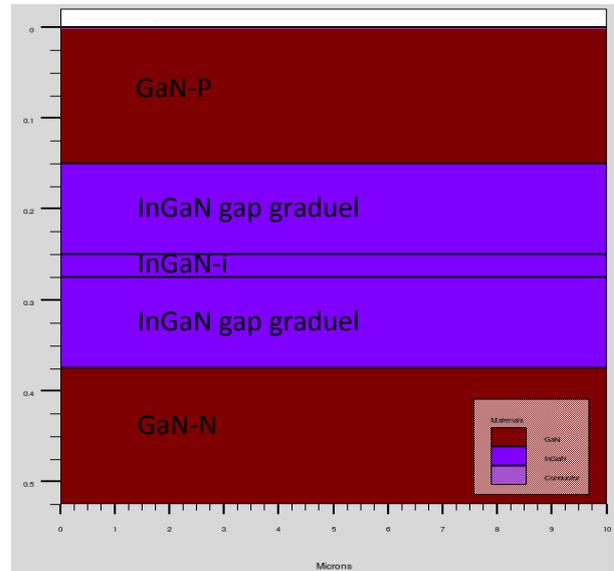


Figure VI-50 : Structure de la structure PiN avec des gaps graduels avec du GaN.

Au niveau des caractéristiques du matériau, le GaN-N est défini de la même manière que le GaN-P, simplement les valeurs de dopage et des mobilités changent. Les dopages sont de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans la zone N, 10^{17} cm^{-3} dans la zone intrinsèque et de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la zone P. Le diagramme de bande des deux structures sont présentés dans la Figure VI-51. Les polarisations spontanée et piézoélectrique ont été prises en compte dans ces modèles. La Figure VI-52 compare les caractéristiques courant-tension des deux structures. On observe que les courbes sont très similaires. La densité de courant de court-circuit, J_{cc} , est légèrement plus faible dans la structure en ZnO. Ceci peut s'expliquer par des mobilités plus faibles dans ce matériau par rapport à celles dans le GaN. Néanmoins, nous pouvons conclure sur cette étude que le fait de remplacer le GaN dans le matériau dopé N par du ZnO ne change pas significativement les performances de la cellule.

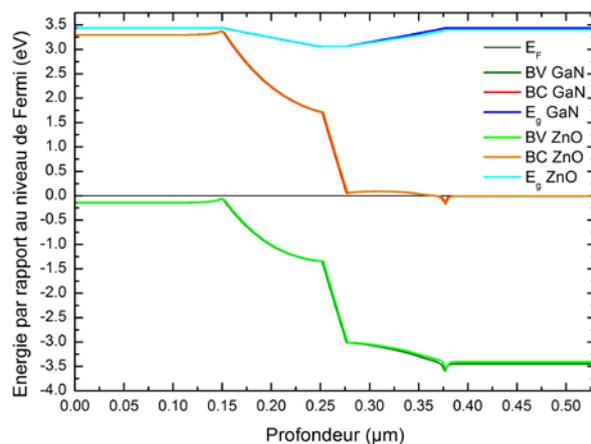


Figure VI-51 : Diagramme de bandes pour les structures PiN à gap graduel avec du GaN ou du ZnO.

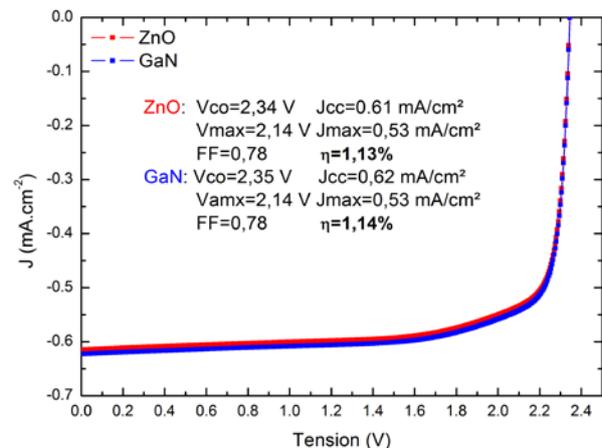


Figure VI-52 : Caractéristiques courant-tension des structures PiN à gap graduel avec du ZnO (rouge) et du GaN (bleu).

Résumé : La nature du matériau de la couche N, GaN ou ZnO, n'influence pas les performances de la cellule.

CONCLUSION DU CHAPITRE : Nous avons présenté le modèle utilisé et les résultats de simulations de cellules solaires GaN/couche à gap graduel/In_xGa_{1-x}N/couche à gap graduel/ZnO. Nous avons pris en compte la polarisation et une densité de défauts dans l'InGaN afin de modéliser une cellule réaliste. Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'InGaN intrinsèque et des couches à gap graduel, le dopage de l'InGaN, la largeur des queues des bandes et les différents paramètres du défaut gaussien de type donneur. Nous avons également fait varier la concentration d'indium après l'optimisation des paramètres et nous avons obtenu un rendement de 19,31 % pour une concentration d'indium de 53 %, de 15,06% pour 20 % d'indium et de 4,02 % pour 10 % d'indium. Ce dernier rendement pour 10 % d'indium est très proche des rendements obtenus expérimentalement confirmant le réalisme de notre modèle, malgré le fait que les cellules expérimentales n'utilisent pas de couches à gap graduel. Par la suite, nous avons modélisé une couche antireflet parfaite dans un modèle ne comprenant aucun défaut afin de connaître le rendement maximum de notre modèle. Nous avons obtenu 27 % de rendement qui est très proche des 29 % prédit par Shockley et Queisser⁽¹⁶⁶⁾ pour un matériau avec un gap à 1,7 eV. Enfin, nous avons étudié l'influence du matériau dans la couche dopée N, GaN ou ZnO. Nous n'avons pas trouvé de différence majeure. Les performances dépendent des mobilités des porteurs dans cette couche et pas de la nature du matériau. Ces différents paramètres avec leur criticité et l'évolution de leurs paramètres sont rassemblés dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Synthèse de l'évolution des différents paramètres étudiés et de leur influence sur les performances de la cellule.

Paramètre	Criticité	Rendement	Vco	Jcc	FF	Remarques
Epaisseur de l'InGaN	Forte	Optimum à 500 nm	↘	↗	↘	Dépend du dopage et de la densité de défauts
Epaisseur des couches à gap graduel	Forte	Stable en dessous de 100 nm, puis ↘	↗	↘	↘	
Concentration d'indium	Forte	Optimum à 53 %	↘	↗	=	
Texturation de la surface	Forte	↗ de 22 %	=	↗	=	
Dopage de l'InGaN	Moyenne	↘ si supérieur au dopage P	↗	↘	↘	
Densité de défaut	Moyenne	↘ si supérieur au dopage P	↗	↘	↘	
Largeur du défaut	Moyenne	↘	↘↗	↘	↘↗	
Largeur des queues de bande	Faible	↘	=	↘	=	
Position énergétique du défaut	Faible	↘	↘	↘	↘	quand on s'éloigne de la BC
Couche N en GaN ou ZnO	Faible	=	=	=	=	

Conclusion

Nous avons donc participé au développement d'une cellule solaire à base d'InGaN, de l'étude des matériaux de base, aux caractérisations électriques de la cellule solaire, en passant par sa modélisation et son optimisation. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR *NewPVonGlass* qui a pour but de tester la faisabilité de cellules solaires à base d'InGaN sur des substrats peu coûteux.

Depuis plus d'une dizaine d'années, l'InGaN est intensément étudié pour des applications optoélectroniques grâce à son large et direct gap d'énergie interdite pouvant couvrir de l'infrarouge à l'ultraviolet. Dans des cellules solaires multi-jonctions, il pourrait permettre d'atteindre de hauts rendements à bas coût. Cependant, l'InGaN présente certains inconvénients importants comme le manque de substrat adapté réduisant ainsi sa qualité cristalline, la faible miscibilité de l'indium dans le GaN et le dopage de type P difficile. Le premier chapitre de ce mémoire décrit ces différentes problématiques. Les principales propriétés structurales, électriques et optiques du GaN et de l'InGaN sont également présentées.

Le deuxième chapitre présente la technologie photovoltaïque en décrivant le principe de fonctionnement d'une jonction PN et d'une cellule solaire complète. L'énergie arrivant du soleil sur la Terre est également présentée, ainsi que sa répartition en France, en Europe et dans le monde. Nous avons fait ensuite un rapide inventaire des filières photovoltaïques en donnant leur record de rendement. Enfin, un état des lieux des cellules photovoltaïques à base d'InGaN a été effectué.

Afin de décrire optiquement et électriquement le matériau InGaN et les cellules, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation complémentaires. Ces techniques ainsi que les conditions de mesures sont présentées dans le troisième chapitre.

Les résultats de caractérisations des couches simples d'InGaN sont présentés dans le quatrième chapitre. Nous avons étudié la qualité cristalline des matériaux en fonction de la concentration d'indium, de l'épaisseur de la couche et du substrat (GaN ou ZnO). Nous avons montré que les matériaux avec de faibles concentrations d'indium ($x \sim 10\%$) présentaient une bonne qualité cristalline. Cependant, cette dernière diminue avec l'incorporation de l'indium à cause de l'augmentation du désaccord de maille avec le substrat et du désordre introduit par les atomes d'indium dans le réseau, provoquant la formation de nombreux défauts. Nous avons également montré que l'incorporation de l'indium dans l' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ ne s'effectue plus de manière homogène à partir de 30 nm créant des zones de forte concentration d'indium. Les vitesses de croissance étant différentes en fonction de la concentration d'indium, la rugosité de la surface augmente jusqu'au passage à une croissance 3D. Dans cette dernière zone où la croissance se fait en 3D, le matériau est relaxé plastiquement créant de nombreux défauts structuraux qui agissent comme des dopants augmentant le caractère N du matériau.

Dans le cinquième chapitre, nous avons présenté les premiers résultats de caractérisations électriques sur des cellules photovoltaïques produites par GeorgiaTech. Ces cellules étaient basées sur une structure PiN : $\text{GaN}/\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{GaN}$ sur un substrat Lumilog GaN sur saphir. Nous avons obtenu de bonnes caractéristiques de diode à l'obscurité. Néanmoins, il était très difficile de mesurer un photocourant, qui reste extrêmement faible. Nous supposons que ce faible photocourant est dû à

un contact P non-ohmique créant une diode Schottky dans le sens inverse de la jonction, à une épaisseur de l'InGaN trop faible (25 nm) et à une grande densité de défauts structuraux et de *V-pits* dans les matériaux. A cause du faible photocourant délivré par les cellules, nous n'avons pas pu effectuer de mesures sous le simulateur solaire ni de réponse spectrale. Par ailleurs, il semble que la conception du peigne influence les performances des cellules. Il semble être préférable d'avoir des doigts les plus fins possible et les plus espacés possibles.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous décrivons les simulations de cellules photovoltaïques à base d'InGaN. Afin de modéliser une cellule la plus réaliste possible, nous avons introduit une densité de défauts dans le matériau InGaN. Nous avons également pris en compte les phénomènes de polarisation dans les matériaux nitrures. Nous avons montré que l'introduction de couches avec un gap graduel entre les couches de GaN et d'InGaN fait disparaître les discontinuités de bandes sans réduire significativement l'efficacité de la cellule. Nous avons ensuite fait varier les différents paramètres (épaisseurs, dopages, densité de défauts, etc.) afin d'optimiser les performances de la cellule photovoltaïque. Nous avons effectué cette optimisation pour 53, 20 et 10 % d'indium. Enfin, nous avons étudié l'apport d'une couche antireflet à la surface de la cellule.

Pour conclure, ce travail de thèse s'inscrit donc dans les différentes étapes du développement d'une cellule solaire, du matériau au composant, en passant par la modélisation. Nous avons identifié les sources de défauts dans les matériaux et les composants réduisant ainsi les performances optoélectroniques. Nous avons également déterminé les paramètres critiques de la cellule et optimisé ces différents paramètres. Enfin, nous avons proposé des solutions pour améliorer les performances des cellules solaires.

Bibliographie

1. **International Energy Agency (IEA).** *Key World Energy Statistics*. Paris : Soregraph, 2011.
2. Portrait énergétique de l'UE 1/2. *Le dessous des cartes*. [Online] arte, 11 2011. [Cited: 12 21, 2011.] <http://ddc.arte.tv/emission/portrait-energetique-de-l-ue-1-2>.
3. **Commission européenne.** Les énergies renouvelables représentent 62 % de la capacité de production d'électricité nouvellement installée dans l'UE en 2009. *Commission européenne*. [Online] Juillet 5, 2010. [Cited: 12 21, 2011.] http://ec.europa.eu/luxembourg/docs/press/2010/178-2010_energies_fr_ip886.pdf. 178-2010.
4. Portrait énergétique de l'UE 2/2. *Le dessous des cartes*. [Online] 11 2011. [Cited: 12 21, 2011.] <http://ddc.arte.tv/nos-cartes/portrait-energetique-de-l-ue-2-2>.
5. **Meritet, S.** L'état énergétique du monde. *Dossier pour la science*. 2010, 69.
6. Les technologies de fabrication des modules. *Photovoltaïque.info*. [Online] 03 2011. [Cited: 12 21, 2011.] <http://www.photovoltaïque.info/Les-differentes-technologies.html>.
7. **ADEME.** Energies et matières renouvelables - Solaire photovoltaïque. *Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie*. [Online] 02 01, 2011. [Cited: 01 12, 2012.] <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=13924>.
8. **Wu, J.** When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *Journal of Applied Physics*. 2009, Vol. 106, 011101.
9. **Pereira, S., et al.** Compositional dependence of the strain-free optical band gap in In_xGa_{1-x}N layers. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 78, 2137.
10. **Bechstedt, F., et al.** Energy gap and optical properties of In_xGa_{1-x}N. *Physica Status Solidi a*. 2003, Vol. 195, 628.
11. **Ruterana, P., Albrecht, M. and Neugebauer, J.** *Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and devices*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. 978-3527403875.
12. **Wu, J., et al.** Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys. *Applied Physics Letters*. 2002, Vol. 80, 4741.
13. **Yam, F.K. and Hassan, Z.** InGaN : An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms. *Superlattices and Microstructures*. 2008, Vol. 43, 1.
14. **Bremner, S.P., Levy, M.Y. and Honsberg, C.B.** Analysis of Tandem Solar Cell Efficiencies Under AM1.5G Spectrum Using a Rapid Flux Calculation Method. *Progress in photovoltaics: Research and Applications*. 2008, Vol. 16, 225.
15. **Gorczyca, I., Svane, A. and Christensen, N.E.** Theory of point defects in GaN, AlN, and BN: Relaxation and pressure effects. *Physical Review B*. 1999, Vol. 60, 8147.

16. **Johnson, W.C., Parson, J.B. and Crew, M.C.** Nitrogen Compounds of Gallium-III. *Journal of Physical Chemistry*. 1932, Vol. 36, 2651.
17. **Juza, R. and Hahn, H.** Über die Kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN Metallamide und Metallnitride. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1938, Vol. 239, 282.
18. **Akasaki, I., et al.** Conductivity control of GaN and fabrication of UV/blue GaN light emitting devices. *Physica B: Condensed Matter*. 1993, Vol. 185, 428.
19. **Zembutsu, S. and Kobayashi, M.** The growth of c-axis-oriented GaN films by D.C.-biased reactive sputtering. *Thin Solid Films*. 1985, Vol. 129, 289.
20. **Hovel, H.J. and Cuomo, J.J.** Electrical and Optical Properties of rf-Sputtered GaN and InN. *Applied Physics Letters*. 1972, Vol. 20, 71.
21. **Tansley, T.L. and Foley, C.P.** Optical band gap of indium nitride. *Journal of Applied Physics*. 1986, Vol. 59, 3241.
22. **Nakamura, S. and Chichibu, S.F.** *Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes*. London : Taylon & Francis, 2000.
23. **Yamaguchi, S., et al.** Anomalous features in the optical properties of Al_{1-x}In_xN on GaN grown by metal organic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2000, Vol. 76, 876.
24. **Lu, H., et al.** Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 79, 1489.
25. **Nanishi, Y., Saito, Y. and Yamaguchi, T.** RF-Molecular beam epitaxy growth and properties of InN and related alloys. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 42, 2549.
26. **Wu, J., et al.** Temperature dependence of the fundamental band gap of InN. *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 94, 4457.
27. Tableau périodique des éléments. *Wikipédia*. [Online] 12 19, 2011. [Cited: 12 23, 2011.] http://fr.wikipedia.org/wiki/Tableau_périodique.
28. **Morkoç, H.** *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Vol. 1. 978-3-527-40837-5.
29. **Osamura, K., et al.** Fundamental absorption egde in GaN, InN and their alloys. *Solid State Communications*. 11, 1972, 617.
30. **Bernardini, F., Fiorentini, V. and Vanderbilt, D.** Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*. 1997, Vol. 56, R10024.
31. **Edger, J.H.** *Properties of Group III Nitrides*. [ed.] Electronic MaterialsInformation Service (EMIS) Datareviews Series. London : Institution of Electrical Engineers, 1994.
32. **Wright, A.F. and Nelson, J.S.** Explicit treatment of the gallium 3d electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method. *Physical Review B*. 1994, Vol. 50, 2159.

33. **Liu, L. and Edgar, J.H.** Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering R*. 2002, Vol. 37, 61.
34. **Ioffe Physico-Technical Institutue.** GaN - Gallium nitride. *Electronic archive. New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties*. [Online] [Cited: 11 16, 2011.]
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/index.html>.
35. **Mokkapati, S. and Jagadish, C.** III-V compound SC for optoelectronic devices. *Materials Today*. 2009, Vol. 12, 22.
36. **Shimada, K., Sota, T. and Suzuki, K.** First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN. *Journal of Applied Physics*. 1998, Vol. 84, 4951.
37. **Vurgaftman, I. and Meyer, J.R.** Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 94, 3675.
38. **Wagner, J.-M. and Bechstedt, F.** Phonon deformation potentials of α -GaN and -AlN: An ab initio calculation. *Applied Physics Letters*. 2000, Vol. 77, 346.
39. **Polian, A., Grimsditch, M. and Grzegory, I.** Elastic constants of gallium nitride. *Journal of Applied Physics*. 1996, Vol. 79, 3343.
40. **Sheleg, A.U. and Savastenko, V.A.** *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1979, Vol. 15, 1598.
41. **Kim, K., Lambrecht, W.R.L. and Segall, B.** Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*. 1996, Vol. 53, 16310.
42. **Wright, A.F.** Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Journal of Applied Physics*. 1997, Vol. 82, 2833.
43. **Moram, M.A., Barber, Z.H. and Humphreys, C.J.** Accurate experimental determination of the Poisson's ratio of GaN using high-resolution x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*. 2007, Vol. 102, 023505.
44. **Davydov, V. Yu., et al.** Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*. 1998, Vol. 58, 12899.
45. **Zhang, J.M., et al.** Raman spectra of isotopic GaN. *Physical Review B*. 1997, Vol. 56, 14399.
46. **Katsikini, M., et al.** Raman study of Mg, Si, O, and N implanted GaN. *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 94, 4389.
47. **Ruf, T., et al.** Phonon Dispersion Curves in Wurtzite-Structure GaN Determined by Inelastic X-Ray Scattering. *Physical Review Letters*. 2011, Vol. 86, 906.
48. **Perlin, P., et al.** Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure. *Physical Review B*. 1992, Vol. 45, 83.
49. **Karch, K., Wagner, J.-M. and Bechstedt, F.** Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of GaN. *Physical Review B*. 1998, Vol. 57, 7043.

50. **Gorczyca, I., et al.** Optical phonon modes in GaN and AlN. *Physical Review B*. 1995, Vol. 51, 11936.
51. **Bungaro, C., Rapcewicz, K. and Bernholc, J.** Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*. 2000, Vol. 61, 6720.
52. **Inushima, T., Shiraishi, T. and Davydov, V.Y.** Phonon structure of InN grown by atomic layer epitaxy. *Solid State Communications*. 1999, Vol. 110, 491.
53. **Kaczmarczyk, G., et al.** Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations. *Applied Physics Letters*. 2000, Vol. 76, 2122.
54. **Lee, M.-C., et al.** Raman and x-ray studies of InN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1998, Vol. 73, 2606.
55. **Berg, R.S., Yu, P.Y. and Weber, E.R.** Raman spectroscopy of intrinsic defects in electron and neutron irradiated GaAs. *Applied Physics Letters*. 1985, Vol. 47, 515.
56. **Davydov, V.Y., et al.** Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Applied Physics Letters*. 1999, Vol. 75, 3297.
57. **Würfel, P.** Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1997, Vol. 46, 43.
58. **Neugebauer, J. and Van de Walle, C.G.** Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN. *Physical Review B*. 1994, Vol. 50, 8067.
59. **Sofer, Z., et al.** Magnetism in GaN layers implanted by La, Gd, Dy and Lu. *Thin Solid Films*. 2011, Vol. 519, 6120.
60. **Lours, P.** Les défauts dans les solides. *Science des matériaux*. [Online] École des Mines d'Albi-Carmaux, 09 2005. [Cited: 11 25, 2011.] <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM1.html>.
61. Introduction à la science des matériaux : Défauts dans les cristaux. *Wikiversité*. [Online] 08 13, 2011. [Cited: 11 25, 2011.] http://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_à_la_science_des_matériaux/Défauts_dans_les_cristaux.
62. **Gourgues-Lorenzon, A.-F.** chapitre I : Introduction, structure, défauts. [Online] [Cited: 11 25, 2011.] http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/structure/polycop/Ch_1_Intro.pdf.
63. **Boguslawski, P., Briggs, E.L. and Bernholc, J.** Native defects in gallium nitride. *Physical Review B*. 1995, Vol. 51, 17255.
64. **Zhao, F.-Q., Shi, J.-J. and Yang, M.** First-Principles Study on Native Defect Complexes in InN. *Communications in Theoretical Physics*. 2010, Vol. 53, 145.
65. **Duan, X.M. and Stampfl, C.** *Physical Review B*. 2009, Vol. 79, 174202.
66. **Stampfl, C., et al.** Native defects and impurities in InN: First principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*. 2000, Vol. 61, 7846.

67. **Pousse, A., Atkins, P. and Jones, L.** *Chimie : molécules, matière, métamorphoses*. 3ème édition. Paris : DeBoeck Université, 1998. p. 255 à 257.
68. **Suzuki, M., Uenoyama, T. and Yanase, A.** First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. *Physical Review B*. 1995, Vol. 52, 11.
69. **Rashba, E.I.** *Sov. Phys. Sol. State*. 1960, Vol. 2, 1109.
70. **Landolt, H. and Börnstein, R.** *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Berlin : Springer-Verlag, 1982. Vols. III, No. 17a and 22a.
71. **Cláudio de Carvalho, L., Schleife, A. and Bechstedt, F.** Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes. *Physical Review B*. 2011, Vol. 84, 195105.
72. **Fritsch, D., Schmidt, H. and Grundmann, M.** Band dispersion relations of zinc-blende and wurtzite InN. *Physical Review B*. 2004, Vol. 69, 165204.
73. **Vegard, L.** *Z. Phys.* 1921, Vol. 5, 17.
74. **Denton, A.R. and Ashcroft, N.W.** Vegard's Law. *Physical Review A*. 1991, Vol. 43, 3161.
75. **Axon, H.J. and Hume-Rothery, W.** *Proc. R. Soc. London A*. 1948, Vol. 1, A193.
76. **Wu, J., et al.** Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys. *Solid State Communications*. 2003, Vol. 127, 411.
77. **Donmez, O., et al.** High carrier concentration induced effects on the bowing parameter and the temperature dependence of the band gap of $GaxIn_{1-x}N$. *Journal of Applied Physics*. 2011, Vol. 110, 103506.
78. **Shan, W., et al.** Optical properties of $In_xGa_{1-x}N$ alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1998, Vol. 84, 4452.
79. **Monemar, B.** Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B*. 1974, Vol. 10, 676.
80. **Bougrov, V., et al.** *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2001.
81. **Wei, S.H. and Zunger, A.** Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends. *Physical Review B*. 1999, Vol. 60, 5404.
82. **Christensen, N.E. and Gorczyca, I.** Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure. *Physical Review B*. 1994, Vol. 50, 4397.
83. **Welber, B. and al., et.** 5729, s.l. : *Physical Review B*, 1975, Vol. 12.
84. **Adachi, S.** R1, s.l. : *Journal of Applied Physics*, 1985, Vol. 58.
85. **Phillips, J.C.** *Bonds and bands in semiconductors*. New York : Academic, 1973.

86. **Franssen, G., et al.** Bowing of the band gap pressure coefficient in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Journal of Applied Physics*. 2008, Vol. 103, 033514.
87. **Bellaiche, L. and al., et.** 1, s.l. : MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1996, Vol. 1.
88. **Li, S.X. and al., et.** 4963, s.l. : Applied Physics Letters, 2003, Vol. 83.
89. **Akamaru, H. and al., et.** 887, s.l. : Journal of Physical and Chemical Solids, 2002, Vol. 63.
90. **Kaminska, A. and al., et.** 075203, s.l. : Physical Review B, 2007, Vol. 76.
91. **Walukiewicz, W.** 123, s.l. : Physica B, 2001, Vols. 302-303.
92. **Walukiewicz, W.** Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors. *Physica B*. 2011, Vols. 302-303, 123-134.
93. **Walukiewicz, W.** 1257, s.l. : J. Vac. Sci. Technol. B, 1988, Vol. 6.
94. **Chadi, D.J.** 1321, s.l. : Mater. Sci. Forum, 1997, Vols. 258-263.
95. **Schaff, W.J., et al.** 868, s.l. : Physica Status Solidi B, 2008, Vol. 245.
96. **Duan, X.M. and Stampft, C.** 115207, s.l. : Physical Review B, 2008, Vol. 77.
97. **Yildiz, A., et al.** Structural, electrical and optical characterization of InGaN layers grown by MOVPE. *Chinese Physics B*. 2009, Vol. 18, 4007.
98. **Hsu, L., et al.** Electron mobility in InN and III-N alloys. *Journal of Applied Physics*. 2007, Vol. 102, 073705.
99. **Chernyak, L., et al.** Electron beam induced current measurements of minority carrier diffusion lengths in gallium nitride. *Applied Physics Letters*. 1996, Vol. 69, 2531.
100. **Kane, E.O.** *J. Phys. Chem. Solids*. 1957, Vol. 1, 249.
101. **Wu, J., et al.** *Applied Physics Letters*. 2004, Vol. 84, 2805.
102. **Koide, N., et al.** Doping of GaN with Si and properties of blue m/i/n/n+ GaN LED with Si-doped n+layer by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*. 1991, Vol. 115, 639.
103. **Janotti, A. and Van de Walle, C.G.** *Applied Physics Letters*. 2008, Vol. 92, 032104.
104. **Hageman, P.R., et al.** N-type doping of wurtzite GaN with germanium grown with plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2004, Vol. 267, 123.
105. **Amano, H., et al.** *Journal of Applied Physics*. 1989, Vol. 28, L2112.
106. **Nakamura, S. and al., et.** *Journal of Applied Physics*. 1992, Vol. 31, 1258.
107. **Götz, W., et al.** Local vibrational modes of the Mg-H acceptor complex in GaN. *Applied Physical Letters*. 1996, Vol. 69, 3725.
108. **Neugebauer, J. and Van de Walle, C.G.** *Physical Reveiw Letters*. 1995, Vol. 75, 4452.

109. **Haus, E., et al.** Mg doping of GaN layers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2000, Vol. 76, 718.
110. **Jones, R.E. and al., et.** *Physical Review Letters*. 2006, Vol. 96, 125505.
111. **Anderson, P.A. and al., et.** *Applied Physical Letters*. 2006, Vol. 89, 184104.
112. **Wang, X. and al., et.** *Applied Physics Letters*. 2008, Vol. 92, 132108.
113. **Ager, J.W. and al., et.** *Physica Status Solidi B*. 2008, Vol. 245, 873.
114. **Tracy, K.M., et al.** Preparation and characterization of atomically clean, stoichiometric surfaces of n- and p-type GaN (0001). *Journal of Applied Physics*. 1994, Vol. 94, 3163.
115. **Linhardt, W.M., et al.** Surface electronic properties of In-rich InGaN alloys grown by MOCVD. *Physica Status Solidi C*. 2011.
116. **Wu, J., et al.** Superior radiation resistance of In_{1-x}Ga_xN alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system. *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 94, 6477.
117. **Fehlberg, T.B. and al., et.** *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006, Vols. Part 2, 45, L1090.
118. **Colakerol, L. and al., et.** *Physical Review Letters*. 2006, Vol. 97, 237601.
119. **King, P.D.C. and al., et.** *Physical Review B*. 2008, Vol. 77, 125305.
120. **Van de Walle, C.G. and Segev, D.** *Journal of Applied Physics*. 2007, Vol. 101, 081704.
121. **Wu, C.L., et al.** *Physical Review Letters*. 2008, Vol. 101, 106803.
122. **Ioffe Physico-Technical Institute.** InN - Indium Nitride. *New Semiconductor Materials. Characteristics and properties*. [Online] [Cited: 12 13, 2011.]
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InN/index.html>.
123. Optical constants of GaN (Gallium nitride). *RefractiveIndex.Info*. [Online] 2011. [Cited: 12 23, 2011.] <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALS&material=GaN>.
124. **Anani, M., et al.** In_xGa_{1-x}N refractive index calculations. *Microelectronics Journal*. 2007, Vol. 38, 262.
125. **Muth, J.F., et al.** Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters*. 1997, Vol. 71, 2572.
126. **Trainor, J.W. and Rose, K.** 821, s.l. : *Journal of Electronic Materials*, 1974, Vol. 3.
127. **Maruskas, H.P. and Tietjen, J.J.** The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN. *Applied Physical Letters*. 1969, Vol. 15, 327.
128. **MTI Corporation.** Crystals substrates: A-Z. [Online] [Cited: 11 16, 2011.]
<http://www.mtixtl.com/crystalssubstratesa-z.aspx>.

129. **Li, N., et al.** Suppression of phase separation in InGaN layers grown on lattice-matched ZnO substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2009, Vol. 311, 4628.
130. **Romanyuk, Y.E., et al.** Molecular beam epitaxy of InGaN thin films on Si(111): Effect of substrate nitridation. *Thin Solid Films*. 2009, Vol. 517, 6512-6515.
131. **Barton, J. and Guillemet, C.** *Le Verre, Science et Technologie*. s.l. : EDP Sciences, 2005. ISBN 2-86883-789-1.
132. **Bertrand, H. and Dequincey, O.** Obsidienne / bordure figée : physique et chimie des laves. *Eduscol*. [Online] ENS de Lyon. [Cited: 01 31, 2012.] <http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/XML/db/planetterre/metadata/LOM-obsidienne.xml>.
133. **Tampo, H., et al.** Growth of high-quality polycrystalline GaN on glass substrate by gas source molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2001, Vols. 227-228, 442.
134. **Choi, J.H., et al.** Nearly single-crystalline GaN-emitting diodes on amorphous glass substrates. *Nature Photonics*. 2011, Vol. 5, 763.
135. **Belyaev, L.M.** *Rubby and sapphire*. New Delhi : Amerind Publishing Co., 1980.
136. **Jagadish, C. and Pearton, S.J.** *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Oxford : Elsevier, 2006. ISBN: 978-0-08-044722-3.
137. **Präzisions Glas & Optik.** PYREX® Borosilicate Glass. [Online] [Cited: 01 31, 2012.] <http://www.pgo-online.com/intl/katalog/pyrex.html>.
138. **Cambridge Glassblowing Ltd.** Glass properties. [Online] 2012. [Cited: 01 31, 2012.] <http://www.camglassblowing.co.uk/gproperties.htm>.
139. **Friedrich & Dimmock, Inc.** Comparative values of borosilicate glasses. [Online] [Cited: 01 31, 2012.] <http://www.fdglass.com/pdf/simax.pdf>.
140. **Gautier, S., et al.** GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHy and NH₃. *Journal of Crystal Growth*. 2007, Vol. 298, 428.
141. **Hicks, R.F.** Metalorganic chemical vapor deposition. [Online] 05 27, 2007. [Cited: 02 01, 2012.] <http://www.seas.ucla.edu/prosurf/MOCVD.htm>.
142. **Pantzas, K., et al.** Investigation of a relaxation mechanism specific to InGaN for improved MOVPE growth of nitride solar cell materials. *Physica Status Solidi A*. 2012, Vol. 209, 25.
143. **Trybus, E., et al.** Characteristics of InGaN designed for photovoltaic applications. *Physica Status Solidi c*. 2008, Vol. 5, 1843.
144. **Ho, I.-H.** *Applied Physical Letters*. 1996, Vol. 69, 2701.
145. **Ho, I.H. and Stringfellow, G.B.** Solid phase immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters*. 1996, Vol. 69, 2701.

146. **Parker, C.A., et al.** Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures. *Applied Physics Letters*. 1999, Vol. 75, 2776.
147. **Holec, D., et al.** Critical thickness calculations for InGaN/GaN. *Journal of Crystal Growth*. 2007, Vol. 303, 314.
148. **Kuykendall, T. and al, et.** *Nature Materials*. 2007, Vol. 6, 951.
149. **JPSA Advanced Laser Technology.** *LED Primer*. [Online] [Cited: 02 01, 2012.] http://www.jpsalaser.com/apps_led.html.
150. **Zhang, L.M., et al.** HRXRD and Raman study of irradiation effects in InGaN/GaN layers induced by 2.3 MeV Ne and 5.3 MeV Kr ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2011, Vol. 269, 1063-1066.
151. **Asgari, A. and Khalili, Kh.** Temperature dependence of InGaN/GaN multiple quantum well based high efficiency solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2011, Vol. 95, 3124–3129.
152. **Lin, Y.S. and al., et.** *Applied Physics Letters*. 2007, Vol. 90, 142111.
153. **Lu, H. and al., et.** *Journal of Applied Physics*. 2004, Vol. 96, 3577.
154. **Ascazubi, R. and al, et.** *Applied Physics Letters*. 2004, Vol. 84, 4810.
155. **Ahn, H. and al, et.** *Applied Physics Letters*. 2008, Vol. 92, 102103.
156. **Becquerel, A.E.** *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. Académie des Sciences. 1839. p. 561, Compte rendu des séances.
157. **Green, M.A., et al.** Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001, Vol. 65, 9.
158. **Energie douce.** Comment peut-on produire de l'électricité à partir du soleil? [Online] [Cited: 02 24, 2012.] <http://www.energie douce.com/conseils-faq-panneaux-solaires-photovoltaïques-faq>.
159. **Sanyo.** HIT-NxxxSE10. [Online] [Cited: 02 24, 2012.] <http://www.sanyo-solar.eu/en/products/hit-nxxxse10/>.
160. **Astier, S.** Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule. *Technique de l'Ingénieur*. Vol. D 3 935.
161. Air Mass (Solar Energy). *Wikipedia*. [Online] 12 05, 211. [Cited: 01 16, 2012.] http://en.wikipedia.org/wiki/Air_mass_%28solar_energy%29#cite_note-G173-9.
162. Solar energy. [Online] 12 29, 2011. [Cited: 01 16, 2012.] <http://ustert.net/tag/high-tech-solar-panels/>.
163. **Domain, F.** 1.2 Réponse spectrale des cellules photovoltaïques. *Solaire Photovoltaïque*. [Online] INES Education, 11 2007. [Cited: 01 16, 2012.] <http://ines.solaire.free.fr/solpv/page4.html>.

164. —. Introduction. *Solaire Photovoltaïque*. [Online] INES Education, 11 2007. [Cited: 01 16, 2012.] <http://ines.solaire.free.fr/solpv/page1.html>.
165. **Solargis**. Global horizontal irradiation. [Online] 01 05, 2012. [Cited: 02 24, 2012.] <http://solargis.info/doc/71>.
166. **Shockley, W. and Queisser, H.J.** Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*. 1961, Vol. 32, 510.
167. **Brown, N.** Solar Junction Breaks Concentrated Solar World Record with 43.5% Efficiency. *CleanTechnica.com*. [Online] 04 19, 2011. [Cited: 01 17, 2012.] <http://cleantechnica.com/2011/04/19/solar-junction-breaks-concentrated-solar-world-record-with-43-5-efficiency/>.
168. **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**. National center of photovoltaics. [Online] 10 12, 2011. [Cited: 01 17, 2012.] <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
169. **Yang, C., et al.** Photovoltaic effects in InGaN structures with p–n junctions. *Physica Status Solidi A*. 2007, Vol. 204, 4288.
170. *Effect of phase separation on performance of III-V nitride solar cells*. **Jani, O., et al.** Milan, Italy : Papier présenté à la 22ème conférence européenne de l'énergie solaire photovoltaïque., 2007.
171. **Zeng, S.W., et al.** Substantial photo-response of InGaN p–i–n homojunction solar cells. *Semiconductor Science and Technology*. 2009, Vol. 24, 055009.
172. **Chen, X., et al.** Growth, fabrication, and characterization of InGaN solar cells. *Physica Status Solidi A*. 2008, Vol. 205, 1103.
173. **Neufeld, C.J., et al.** High quantum efficiency InGaN/GaN solar cells with 2.95 eV band gap. *Applied Physics Letters*. 2008, Vol. 93, 143502.
174. **Matioli, E., et al.** High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 98, 021102.
175. **Lang, J.R., et al.** High external quantum efficiency and fill-factor InGaN/GaN heterojunction solar cells grown by NH₃-based molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 98, 131115.
176. **Tsai, C.-L., et al.** Substrate-free large gap InGaN solar cells with bottom reflector. *Solid State Electronics*. 2010, Vol. 54, 541.
177. **Zheng, X., et al.** High-quality InGaN/GaN heterojunctions and their photovoltaic effects. *Applied Physics Letters*. 2008, Vol. 93, 261108.
178. **Fujiyama, Y., et al.** GaInN/GaN p-i-n light-emitting solar cells. *Physica Status Solidi C*. 2010, Vol. 7, 2382.
179. **Kuwahara, Y., et al.** Nitride-based light-emitting solar cell. *Physica Status Solidi C*. 2010, Vol. 7, 1807.

180. **Jani, O., et al.** Design and characterization of GaN/InGaN solar cells. *Applied Physics Letters*. 2007, Vol. 91, 132117.
181. **Dahal, R., et al.** InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths. *Applied Physics Letters*. 2009, Vol. 94, 063505.
182. **Farrell, R.M., et al.** High quantum efficiency InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with spectral response extending out to 520 nm. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 98, 201107.
183. **Jeng, M.J., Lee, Y.L. and Chang, L.B.** Temperature dependences of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ multiple quantum well solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, Vol. 42, 105101.
184. **Dahal, R., et al.** InGaN/GaN multiple quantum well concentrator solar cells. *Applied Physics Letters*. 2010, Vol. 97, 073115.
185. **Lai, K.Y., et al.** Effect of indium fluctuation on the photovoltaic characteristics of InGaN/GaN multiple quantum well solar cells. *Applied Physics Letters*. 2010, Vol. 96, 081103.
186. **Lee, Y.J., et al.** Enhanced conversion efficiency of InGaN multiple quantum well solar cells grown on a patterned sapphire substrate. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 98, 263504.
187. *Growth and characterization of P-InGaN/i-InGaN/N-GaN double heterojunction solar cells on pattern sapphire substrates.* **Liao, W.Y., et al.** s.l. : 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2011.
188. **Sang, L., et al.** Enhanced performance of InGaN solar cell by using a super-thin AlN interlayer. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 99, 161109.
189. **Lee, H.C., et al.** Discussion on electrical characteristics of $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ p-i-n photovoltaics by using a single/multi-antireflection layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2010, Vol. 94, 1259.
190. **Fu, P.H., et al.** Efficiency enhancement of InGaN multi-quantum-well solar cells via light-harvesting SiO_2 nano-honeycombs. *Applied Physics Letters*. 2012, Vol. 100, 013105.
191. **Pryce, I.M., et al.** Plasmonic nanoparticle enhanced photocurrent in GaN/InGaN/GaN quantum well solar cells. *Applied Physics Letters*. 2010, Vol. 96, 153501.
192. **Cai, X.M., Zeng, S.W. and Zhang, B.P.** Fabrication and characterization of InGaN p-i-n homojunction solar cell. *Applied Physics Letters*. 2009, Vol. 95, 173504.
193. **Xue, J.J., et al.** Au/Pt/InGaN/GaN Heterostructure Schottky Prototype Solar Cell. *Chinese Physics Letters*. 2009, Vol. 26, 098102.
194. **Yamamoto, A., et al.** Recent advances in InN-based solar cells: status and challenges in InGaN and InAlN solar cells. *Physica Status Solidi C*. 2010, Vol. 7, 1309.
195. **Yamaguchi, M., et al.** Novel materials for high-efficiency III-V multi-junction solar cells. *Solar Energy*. 2008, Vol. 82, 173.
196. *Solar cell generations over 40% efficiency.* **King, R.R., et al.** s.l. : 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2011.

197. **Hamzaoui, H., Bouazzi, A.F. and Rezig, B.** Theoretical possibilities of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tandem PV structures. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2005, Vol. 87, 595.
198. **SolFocus.** SolFocus CPV systems. [Online] 2011. [Cited: 01 20, 2012.]
<http://www.solfocus.com/en/technology/#2>.
199. **Energy Innovations.** Sunflower HCPV system. [Online] 2011. [Cited: 01 20, 2012.]
<http://www.energyinnovations.com/mount/>.
200. **Segev, G., Mittelman, G. and Kribus, A.** Equivalent circuit models for triple-junction concentrator solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2012, Vol. 98, 57.
201. **Kurtz, S.R., Faine, P. and Olson, J.M.** Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter. *Journal of Applied Physics*. 80, 1990, 1890.
202. **Hsu, L. and Walukiewicz, W.** Modeling of InGaN/Si tandem solar cells. *Journal of Applied Physics*. 2008, Vol. 104, 024507.
203. **Ghazai, A.J., et al.** Quaternary n-AlInGaN/p-Si-based solar cell. *Superlattices and Microstructures*. 2012, Vol. 51, 480.
204. **Conibeer, G.J., et al.** Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells. *Thin Solid Films*. 2008, Vol. 516, 6948.
205. **Klemens, P.G.** Anharmonic decay of optical phonons. *Physical Review*. 1966, Vol. 148, 845.
206. **Ridley, B.K.** The LO phonon lifetime in GaN. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996, Vol. 8, L511.
207. **Ostendo Technologies, Inc.** Semi-polar GaN. [Online] [Cited: 02 19, 2012.]
<http://www.ostendo.com/gan/specs.php>.
208. **Speakman, S.A.** Introduction to HRXRD. *X-Ray Diffraction*. [Online] [Cited: 02 21, 2012.]
<http://prism.mit.edu/xray/tutorials.htm>.
209. **Muller, D.A.** Structure and bonding at the atomic scale by scanning transmission electron microscopy. *Nature Materials*. 2009, Vol. 8, p. 263.
210. **Theiss, W.** SCOUT. *Hard and Software*. [Online] [Cited: 02 06, 2012.]
<http://www.wtheiss.com/?c=1&content=scout>.
211. **O'Leary, S.K., Johnson, S.R. and Lim, P.K.** The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis. *Journal of Applied Physics*. 1997, Vol. 82, 3334.
212. **Bajart, E.** Quantum efficiency of a solar cell. *Wikipedia*. [Online] [Cited: 02 22, 2012.]
http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_efficiency_of_a_solar_cell.
213. **PV education.** Quantum efficiency. [Online] [Cited: 02 22, 2012.]
<http://pvcdrom.pveducation.org/CELLOPER/QUANTUM.HTM>.

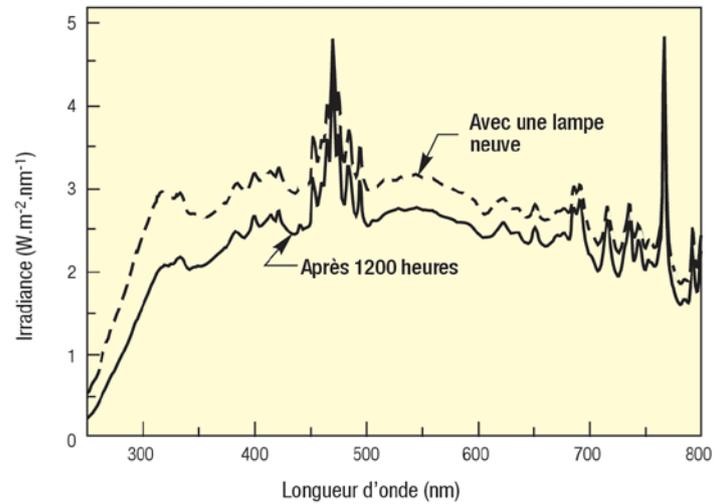
214. **Morel, B.** *Electrical characterization of ultra-thin CIGS solar cell.* 2012.
215. **Rössler, U., et al.** Group IV elements, IV-IV and III-V compounds. *Semiconductors.* Berlin : Springer, 2002.
216. **Kane, M.H., et al.** 61, s.l. : *Physica Status Solidi A*, 2007, Vol. 204(1).
217. **Munawar Basha, S., et al.** Micro Raman analysis of MOCVD grown gallium nitride epilayers irradiated with light and heavy ions. *Materials Chemistry and Physics.* 2012, Vol. 132, 494.
218. **Correia, M.R., et al.** Direct evidence for strain inhomogeneity in InGaN epilayers by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters.* 2004, Vol. 85, p. 2235.
219. **Lotter, E.** Diplot/Win. [Online] 2011. [Cited: 03 08, 2012.] <http://www.diplot.de/>.
220. **Davydov, V.Yu, et al.** Band gap of hexagonal InN and InGaN alloys. *Physica Status Solidi B.* 2002, Vol. 234, p. 787.
221. **Hori, M., et al.** Optical properties of In_xGa_{1-x}N with entire alloy composition on InN buffer layer grown by RF-MBE. *Physica Status Solidi B.* 2002, Vol. 234, p. 750.
222. **Kurouchi, M., et al.** Growth and properties of In-rich InGaN films grown on (0001) sapphire by RF-MBE. *Physica Status Solidi B.* 2004, Vol. 241, p. 2843.
223. **Pereira, S., et al.** Depth resolved studies of indium content and strain in InGaN layers. *Physica Status Solidi B.* 2001, Vol. 228, p. 59.
224. **Lumilog.** [Online] 2005. [Cited: 03 04, 2012.] <http://www.lumilog.com/>.
225. **Brown, G.F., et al.** Finite element simulations of compositionally graded InGaN solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2012, Vol. 94, 478.
226. **Feng, S.-W., et al.** Theoretical simulations of the effects of the indium content, thickness, and defect density of the i-layer on the performance of p-i-n InGaN single homojunction solar cells. *Journal of Applied Physics.* 2010, Vol. 108, 093118.
227. **Poochincha, K., et al.** Simulations of GaN and InGaN p-i-n and n-i-n photo-devices. *Journal of Crystal Growth.* 2004, Vol. 261, 336.
228. **Caughey, D.M. and Thomas, R.E.** Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. *Proceedings of the IEEE.* 1967, Vol. 55, 2192.
229. **Chuang, S.L. and Chang, C.S.** k.p method for strained wurtzite semiconductors. *Physical Review B.* 1996, Vol. 54, 2491.
230. **Roulston, D.J., Arora, N.D. and Chamberlain, S.G.** Modeling and measurement of minority-carrier lifetime versus doping in diffused layers of n-p silicon diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 1982, Vol. 29, 284.
231. **Park, S.-W. and Ahn, D.** Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO-MgZnO quantum well lasers. *Applied Physics Letters.* 2005, Vol. 87, 253509.

232. **Klingshirn, C.F., et al.** *Zinc Oxide: From fundamental properties toward novel applications*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2012. ISBN 978-3-642-10576-0.

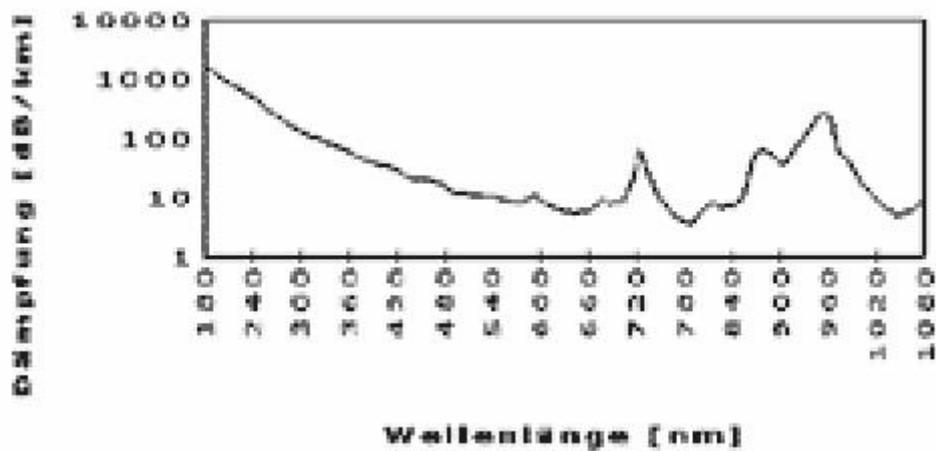
233. **PVeducation.org**. PVCDROM. *PVEDUCATION.ORG*. [Online] 2010. [Cited: 01 13, 2012.]
<http://pvcdrom.pveducation.org/DESIGN/SURFTEXT.HTM>.

Annexe A : Spectres du banc de caractérisation de réponse spectrale

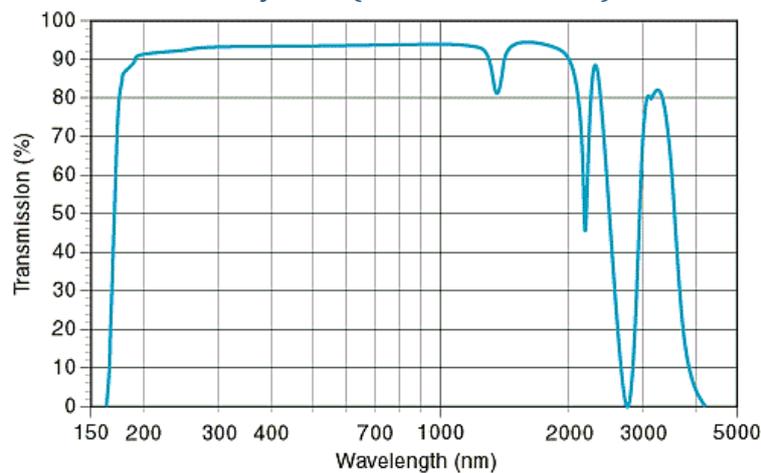
1. Extrait du spectre d'émission de la lampe Xénon :



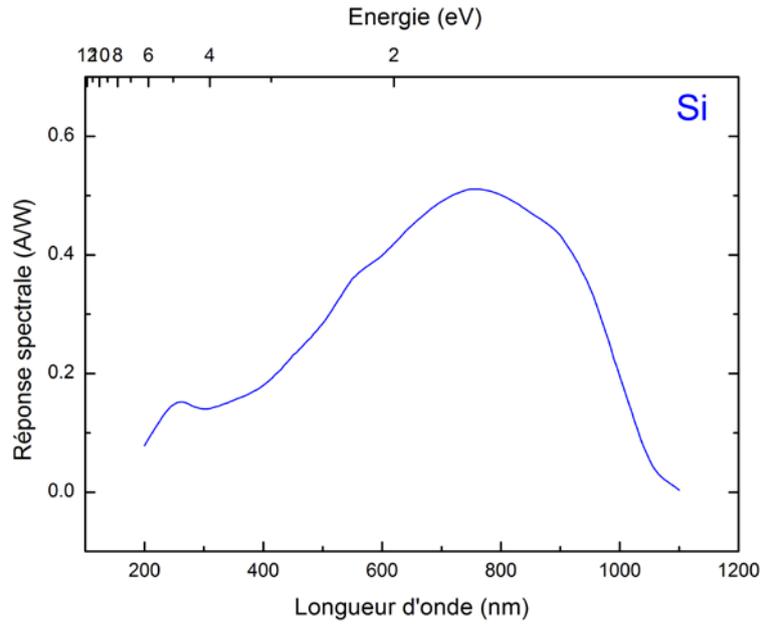
2. Spectre d'atténuation de la fibre optique en dB/km entre 180 et 1080 nm :



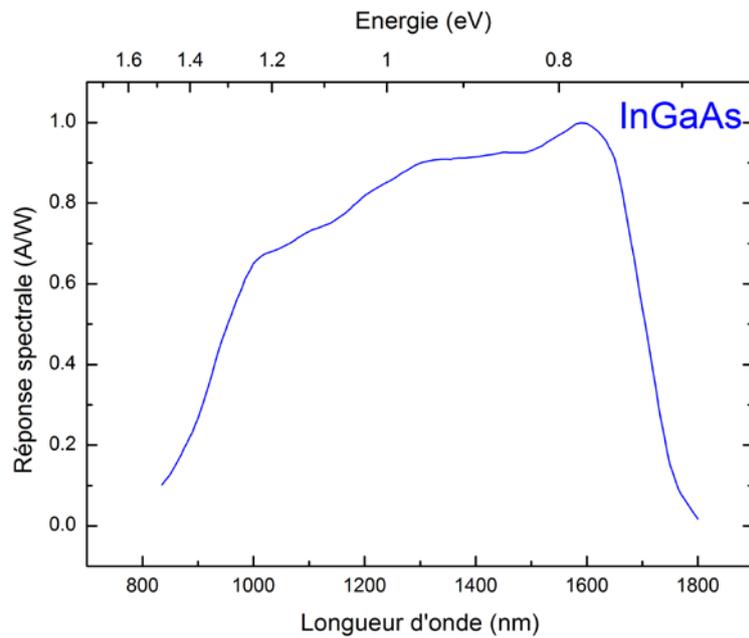
3. Verre du hublot du cryostat (S1-UV fused silica) :



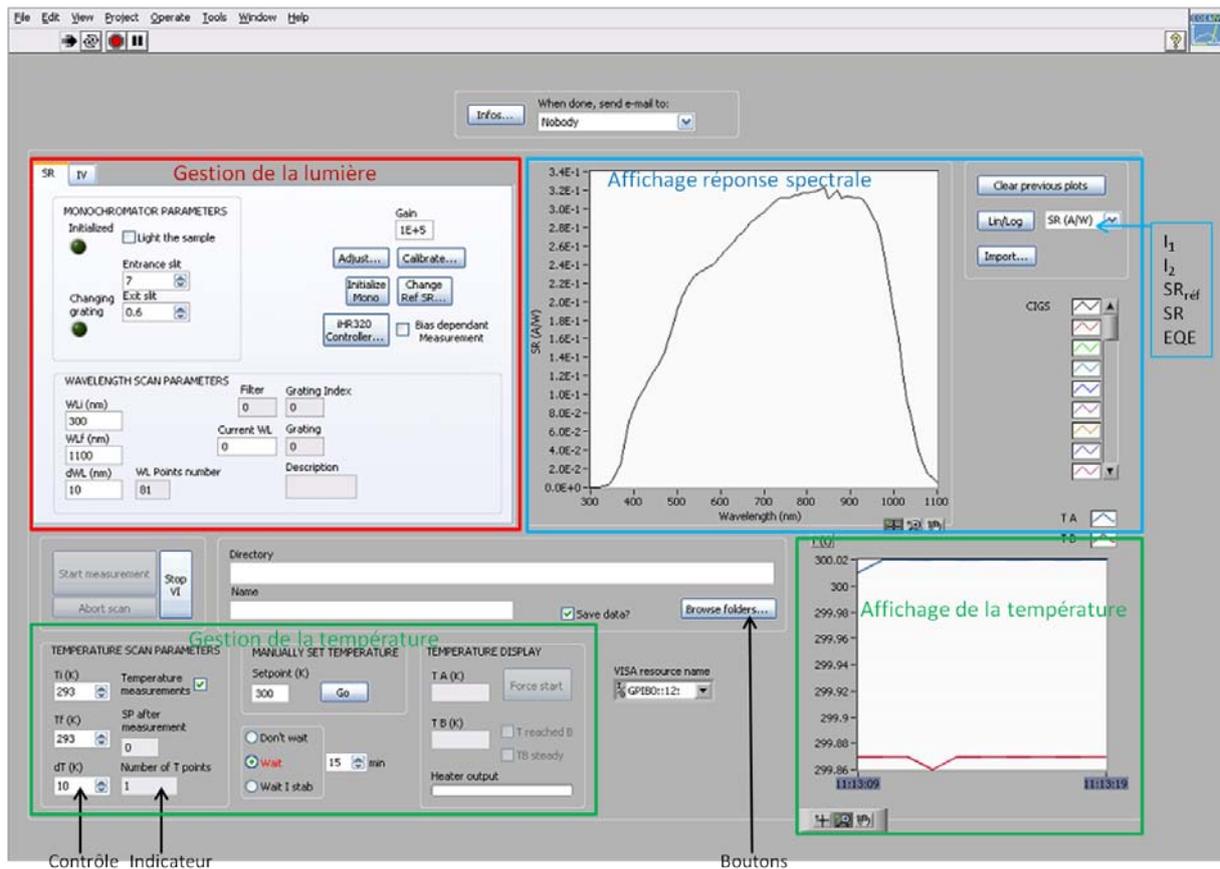
4. Réponse spectrale du détecteur en silicium :



5. Réponse spectrale du détecteur en InGaAs :



Annexe B : Face avant Labview



La face avant du programme Labview correspond à l'interface entre l'utilisation et le programme. Il est composé de boutons (en relief), de contrôles (en blanc) et d'indicateurs (en gris). Les indicateurs affichent simplement une valeur ou un texte. En revanche, il est possible de rentrer une valeur dans un contrôle pour définir des paramètres.

La face avant de notre programme est divisée en trois ensembles. L'ensemble rouge permet de contrôler tous les paramètres relatifs à la lumière comme la longueur d'onde de départ et d'arrivée du balayage, le pas, la largeur des fentes mais aussi l'initialisation du monochromateur et la calibration du détecteur de référence.

L'ensemble vert est relatif au contrôle et à l'affichage de la température. On peut définir la température de départ, d'arrivée, le pas et le temps d'attente entre deux températures. Dès la mise en route du programme, la température des capteurs A et B s'affichent en temps réel, toutes les secondes.

L'ensemble bleu correspond à l'affichage des mesures. Il est possible de représenter le courant délivré par l'échantillon I_1 , le courant produit par le détecteur de référence I_2 , la réponse spectrale du détecteur de référence SR_{ref} , la réponse spectrale de l'échantillon SR et son efficacité quantique externe EQE . Les données peuvent être affichées en échelle linéaire ou logarithmique. Il est également possible d'importer des anciennes courbes de mesures.

Il reste au centre, sur la gauche, les boutons de contrôle de la mesure, avec le bouton de démarrage de la mesure, de l'annulation et de la fermeture du programme. Au centre, on rentre le dossier dans lequel les données vont être enregistrées et le nom du fichier.

Enfin, le bouton en haut « Infos... » donne le nom du fichier de référence utilisé et le statut du monochromateur. Il est également possible de s'envoyer un e-mail à la fin de la mesure. En effet, un balayage entre 200 et 1100 nm à température ambiante dure environ 25 minutes. Pour un changement de température de 10 K, il faut compter environ 20 minutes le changement de température et pour que l'échantillon soit bien à la température indiquée. Si on fait un balayage en température entre 80 et 300 K, avec un pas de 10 K, la mesure durera donc environ 17h.

Derrière l'onglet « SR » où on contrôle les paramètres optiques, on peut voir un second onglet « IV ». En branchant les deux pointes au sourcemètre Keithley 2400, il est alors possible de faire des mesures de courant-tension. Dans l'onglet « IV », il est possible de contrôler la tension de départ, la tension de fin, le pas et le temps entre deux mesures. On effectue généralement ce type de mesure pour vérifier la qualité du contact et vérifier que la diode redresse correctement.

Annexe C : Calcul du modèle de Chuang dans Silvaco

Dans les simulations des cellules solaires à base d'InGaN avec le logiciel Silvaco, nous utilisons le modèle de Chuang pour décrire la division de la bande de valence à cause des interactions spin-orbitales et de la symétrie du réseau qui a lieu dans les matériaux wurtzite. La bande de valence est alors divisée en trois branches, celle pour les trous légers, celle pour les trous lourds et celles pour les trous diffractés par le réseau.

Ce modèle dérive de la méthode $k.p$ pour les trois bandes de valence en supposant des bandes paraboliques, pas de croisement des bandes de valence et un moment proche de zéro. On peut alors calculer les paramètres suivants décrivant la déformation du réseau potentiel en fonction d'une déformation en cisaillement :

$$\begin{aligned}\lambda_\varepsilon &= D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \theta_\varepsilon &= D_3 \varepsilon_{zz} + D_4 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\end{aligned}\tag{Eq. 103}$$

Avec D_1, D_2, D_3 et D_4 les potentiels de déformation de cisaillement [eV]
 $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ et ε_{zz} les tenseurs de déformations [s.d.]

On rappelle que les tenseurs de déformations sont donnés par les expressions :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{yy} = \frac{a_s - a_0}{a_0} \\ \varepsilon_{zz} &= -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{xy} &= \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0\end{aligned}\tag{Eq. 104}$$

Avec a_s le paramètre de maille de la couche [Å]
 a_0 le paramètre de maille du substrat [Å]
 C_{13} et C_{33} les constantes élastiques [GPa]

A partir de ces paramètres, on peut calculer les énergies des trois bandes de valence à $k=0$, tel que :

$$\begin{aligned}E_{hh} &= E_v + \Delta_1 + \Delta_2 + \theta_\varepsilon + \lambda_\varepsilon \\ E_{lh} &= E_v + \frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2} + \lambda_\varepsilon + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \\ E_{ch} &= E_v + \frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2} + \lambda_\varepsilon - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}\end{aligned}\tag{Eq. 105}$$

Avec E_{hh} l'énergie de la branche des trous lourds [eV]
 E_{lh} l'énergie de la branche des trous légers [eV]
 E_{ch} l'énergie de la branche des trous diffractés par le réseau [eV]
 E_v l'énergie de la bande de valence de référence [eV]
 Δ_1, Δ_2 et Δ_3 les différences d'énergie entre les branches [eV]

On peut alors calculer les masses effectives des trous sur les trois branches dans les directions axiales et transversales :

$$m_{hh}^z = -m_0(A_1 + A_3)^{-1}$$

$$m_{hh}^t = -m_0(A_2 + A_4)^{-1}$$

$$m_{lh}^z = -m_0 \left[A_1 + \left(\frac{E_{lh} - \lambda_\varepsilon}{E_{lh} - E_{ch}} \right) A_3 \right]^{-1}$$

$$m_{lh}^t = -m_0 \left[A_2 + \left(\frac{E_{lh} - \lambda_\varepsilon}{E_{lh} - E_{ch}} \right) A_4 \right]^{-1} \quad \text{Eq. 106}$$

$$m_{ch}^z = -m_0 \left[A_1 + \left(\frac{E_{ch} - \lambda_\varepsilon}{E_{ch} - E_{lh}} \right) A_3 \right]^{-1}$$

$$m_{ch}^t = -m_0 \left[A_2 + \left(\frac{E_{ch} - \lambda_\varepsilon}{E_{ch} - E_{lh}} \right) A_4 \right]^{-1}$$

Avec m_{hh}^z et m_{hh}^t les masses effectives des trous lourds dans les directions axiale et transverse, respectivement [MeV.c⁻²]
 m_{lh}^z et m_{lh}^t les masses effectives des trous légers dans les directions axiale et transverse, respectivement [MeV.c⁻²]
 m_{ch}^z et m_{ch}^t les masses effectives des trous diffractés par le réseau dans les directions axiale et transverse, respectivement [MeV.c⁻²]
 m_0 la masse d'un électron [MeV.c⁻²]
 A_1, A_2, A_3 et A_4 les paramètres des masses effectives des trous

Le bord de bande de conduction a un décalage d'énergie hydrostatique, $P_{c\varepsilon}$, tel que :

$$E_c = E_v + \Delta_1 + \Delta_2 + E_g + P_{c\varepsilon} \quad \text{Eq. 107}$$

$$P_{c\varepsilon} = a_{cz}\varepsilon_{zz} + a_{ct}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad \text{Eq. 108}$$

Avec E_g le gap d'énergie interdite [eV]
 a_{cz} et a_{ct} le potentiel de déformations hydrostatiques dans la direction axiale et transverse [eV]

Le modèle de Chuang modifie donc les énergies des bandes de valence et de conduction, influençant ainsi les recombinaisons optiques. De plus, les masses effectives des porteurs sont modifiées ce qui peut changer les propriétés de transports des porteurs.

Dans les simulations, nous utilisons les valeurs par défauts pour le GaN et l'InN, qui sont rassemblés dans le Tableau C-1.

Tableau C-1 : Paramètres par défauts du GaN et de l'InN utilisés pour les calculs du modèle de Chuang.

Paramètre	GaN	InN
Energie de la bande de valence de référence, E_v^0 [eV]	-2,64	-1,59
Gap d'énergie interdite, E_g [eV]	3,42	1,89
Décalage d'énergie due aux interactions spin-orbitales, Δ_{so} [eV]	0,019	0,01
Décalage d'énergie due à la symétrie du réseau, Δ_{cr} [eV]	0,01413	0,0013
Constante élastique C_{13} [GPa]	100	94
Constante élastique C_{33} [GPa]	392	200
Potentiel de déformation hydrostatique, a_c [eV]	-4,08	-4,08
Potentiel de déformation de cisaillement, D_1 [eV]	-0,89	-0,89
Potentiel de déformation de cisaillement, D_2 [eV]	4,27	4,27
Potentiel de déformation de cisaillement, D_3 [eV]	5,18	5,18
Potentiel de déformation de cisaillement, D_4 [eV]	-2,59	-2,59