



**HAL**  
open science

# Composant photovoltaïque innovant à base d'hétérojonction GaP/Si

Thomas Quinci

► **To cite this version:**

Thomas Quinci. Composant photovoltaïque innovant à base d'hétérojonction GaP/Si. Optique / photonique. INSA de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015ISAR0016 . tel-01276007

**HAL Id: tel-01276007**

**<https://theses.hal.science/tel-01276007v1>**

Submitted on 18 Feb 2016

**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.

Thèse



**THESE INSA Rennes**  
*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*  
pour obtenir le titre de  
**DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES**  
*Spécialité : Sciences des matériaux*

présentée par

**Thomas QUINCI**

**ECOLE DOCTORALE : SDLM**

**LABORATOIRE : FOTON-INSA de Rennes/CEA-INES**

**Composant photovoltaïque  
innovant à base  
d'hétérojonction GaP/Si**

**Thèse soutenue le 02.07.2015**  
devant le jury composé de :

**Jean-Paul KLEIDER**

Directeur de recherche CNRS, LGEP, Paris / *examineur et président du jury*

**Ramon ALCUBILLA**

Directeur de recherche, Université Polytechnique de Catalogne (UPC),  
Barcelone / *rapporteur*

**Jean-Christophe HARMAND**

Directeur de recherche CNRS, LPN, Marcoussis / *rapporteur*

**Thierry BARON**

Directeur de recherche CNRS, CEA-LTM, Grenoble / *examineur*

**Delfina MUÑOZ**

Docteur, CEA-INES, Le Bourget-du-Lac / *Co-encadrante de thèse*

**Antoine LETOUBLON**

Maitre de conférence, FOTON, INSA de Rennes / *Co-encadrant de thèse*

**Alain LE CORRE**

Professeur des Universités, FOTON, INSA de Rennes / *Directeur de thèse*



# Composant photovoltaïque innovant à base d'hétérojonction GaP/Si.

Thomas QUINCI



En partenariat avec





# Remerciements

Je souhaite remercier au travers de ces quelques lignes les nombreuses personnes qui ont contribué à ce travail de thèse.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à Philippe THONY pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein du CEA-INES. Je remercie également mon directeur de thèse Alain LE CORRE, mon co-encadrant de thèse Antoine LETOUBLON ainsi que Olivier DURANT et Charles CORNET pour m'avoir chaleureusement accueilli au laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes mais aussi pour leur patience, leur soutien et les nombreuses discussions très enrichissantes que j'ai pu avoir avec chacun d'eux. Je suis très reconnaissant envers Mathieu BAUDRIT, Yannick VESCHETTI et ma co-encadrante de thèse Delfina MUNOZ qui ont su apporter à ce travail une attention bienveillante, un support et une grande expertise.

Je remercie chaleureusement Karine TAVERNIER qui en plus d'avoir participé à ce travail, a aussi été d'une grande aide et je n'oublierai pas les nombreuses discussions partagées. Je remercie également Renaud VARACHE qui a accompagné mon travail et a su m'apporter son expertise et son aide à de nombreuses reprises. Un grand merci à Thierry BARON et particulièrement à Maxime DARNON qui ont fourni « un peu d'eau à mon moulin », les deux semaines passées avec Maxime ont été une véritable bouffée d'oxygène et le travail effectué des plus enrichissants. Je remercie également Maud GUEZO pour sa bonne humeur et pour m'avoir fait découvrir la fête de la science mais aussi Laurent PEDESSEAU et Thomas BATTE pour nos nombreuses discussions. Je remercie aussi Cathy QUEFFELEC, Christine MIR, Natalie NGUYEN, Julie LE POULIQUEN, Wilfried FAVRE, Christophe LEVALLOIS, Nicolas CHEVALIER, Julien LAPEYRE, Mickael COQUEUX, Cyril PARENTHOEN, Tony ROHEL et Jean-Philippe BURIN qui ont aussi participé ponctuellement mais efficacement à ce travail. Je remercie également les membres du jury qui a examiné mon travail.

Ces remerciements seraient incomplets si je ne citais pas tous les doctorants de l'INES et de l'INSA. Etant donné leur grand nombre, je ne les citerais pas tous personnellement mais qu'ils soient tous assurés que je les remercie des bons moments passés ensemble et que je leur souhaite à tous une bonne continuation, dans la science comme dans la vie en général.

Mes pensées sont aussi tournées vers Shunying ZHANG en lui souhaitant beaucoup de bonheur et de réussite.

Et bien entendu, je tiens à remercier mes parents sans qui rien de tout ce que j'ai pu accomplir n'aurait été possible.



# Sommaire

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>2</b>
<b>TABLE DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>6</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>8</b>
<b>CHAPITRE I - CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE</b> .....	<b>12</b>
I.1 GENERALITES .....	13
<i>I.1.1. Le marché du PV.</i> .....	13
<i>I.1.2. Les différentes voies technologiques.</i> .....	14
I.2. LES HETEROJONCTIONS A-Si:H/C-Si . .....	19
<i>I.2.1. Etapes technologiques de fabrication de la structure HET.</i> .....	19
<i>I.2.2. Spécificités de la structure HET.</i> .....	20
a) Les avantages de la structure .....	20
b) Les limitations de la structure .....	22
<i>I.2.3 Voie d'amélioration : hétérojonction III-V/c-Si.</i> .....	24
I.3. INTEGRATION DE MATERIAUX III-V SUR C-Si. ....	25
<i>I.3.1 Approche hybride</i> .....	25
<i>I.3.2 Approche monolithique</i> .....	26
I.4. LES SPECIFICITES DE L'INTEGRATION PSEUDOMORPHIQUE. ....	27
<i>I.4.1 Coefficient d'expansion thermique.</i> .....	27
<i>I.4.2 Croissance polaire/non-polaire</i> .....	28
<i>I.4.3 Fautes d'empilement (SFs) et micro-macles (MTs)</i> .....	29
I.5. CROISSANCES GAP/Si(100) PAR MOCVD ET MBE. ....	30
CONCLUSION CHAPITRE I .....	33
BIBLIOGRAPHIES CHAPITRE I .....	34
<b>CHAPITRE II - METHODES DE CROISSANCE, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET OUTIL DE SIMULATION</b> .....	<b>44</b>
II.1. ELABORATION DES MATERIAUX .....	45
<i>II.1.1. Dépôt en phase vapeur.</i> .....	45
a) Epitaxie d'éléments IV et III-V par CVD. ....	45
b) Dépôt de silicium amorphe hydrogéné par PE-CVD .....	47
<i>II.1.2. Croissance par MBE (Molecular Beam Epitaxy)</i> .....	47
<i>II.1.3. Le bâti de croissance du laboratoire FOTON</i> .....	49
a) Réacteur UHV-CVD .....	50
b) Réacteur MBE .....	50
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS. ....	51

II.2.1. <i>Caractérisations structurales</i> .....	51
a) Microscopie à Force Atomique.....	51
b) Réflexion d'électrons de haute énergie.....	53
c) Diffraction de Rayons X – Figure de pôles .....	56
II.2.2. <i>Caractérisations optiques et électriques</i> .....	59
a) Ellipsométrie.....	59
b) Spectrométrie .....	60
c) Mesure de temps de vie effectif.....	60
II.2.3. <i>Caractérisations des dispositifs</i> .....	63
a) Caractéristique courant-tension.....	63
b) Réponse spectrale .....	66
II.3. INTRODUCTION AU LOGICIEL AFORS-HET.....	67
CONCLUSION CHAPITRE II .....	71
BIBLIOGRAPHIES CHAPITRE II .....	72
<b>CHAPITRE III - SIMULATION 1D : POTENTIEL DES HETEROSTRUCTURES GAP/C-SI.....</b>	<b>78</b>
III.1. PROPRIETES OPTIQUES DE GAP ET A-SI:H.....	79
III.1.1. <i>Propriétés optiques de la face avant de la structure HET</i> .....	79
c) Les pertes dues à la réflectivité .....	79
d) Limitation des pertes par masquages.....	79
e) Limitation des pertes par absorption. ....	80
III.1.2. <i>Etude des propriétés optiques de couches minces de GaP</i> .....	80
a) Caractérisation de couches minces par ellipsométrie.....	80
b) Réflectivité des couches minces de GaP et a-Si:H sur c-Si.....	81
III.1.3. <i>Gain optique</i> .....	82
a) Simulation de l'absorption optique.....	82
b) Simulation des pertes en courant.....	83
III.2. DEFINITION DU MODELE DE SIMULATION.....	84
III.2.1. <i>La structure HET a-Si:H/c-Si</i> .....	84
III.2.2 <i>La structure HET GaP/c-Si</i> .....	87
III.2.3. <i>Comparaison des structures a-Si:H/c-Si et GaP/c-Si</i> .....	90
III.3. EVOLUTION DES PERFORMANCES DES DEUX STRUCTURES.....	92
III.3.1. <i>Influence du dopage de l'émetteur</i> .....	92
III.3.2. <i>Influence de l'épaisseur de l'émetteur (i et n)</i> .....	93
III.3.3. <i>Influence de la densité de défauts d'interface <math>N_{it}</math></i> .....	95
CONCLUSION CHAPITRE III .....	97
BIBLIOGRAPHIES CHAPITRE III .....	98
<b>CHAPITRE IV - PREPARATION ET STRUCTURATION DE LA SURFACE DE SI(100).....</b>	<b>102</b>
IV.1. PREPARATION DES SURFACES DE Si(100). ....	103
IV.1.1. <i>Préparation chimique de la surface de dépôt avant croissance</i> .....	103
IV.1.2. <i>Etude de la préparation chimique des surfaces</i> .....	105

IV.2. LES SURFACES DE Si(100).....	108
IV.2.1. Généralités sur les surfaces de Si(100).....	108
IV.2.2. Traitement thermique et diffusion de surface anisotrope.....	110
a) Diffusion de surface sur Si(100).....	110
b) Etude expérimentale.....	113
IV.2.3. Couverture de surface : liaisons Si-H.....	116
a) Les surface de Si(100) hydrogénée.....	116
b) Etude expérimentale.....	118
IV.2.4. Contraintes intrinsèques et désorientation des substrats.....	123
a) Interactions et contraintes de surfaces.....	123
b) Etude expérimentale.....	125
CONCLUSION CHAPITRE IV.....	130
BIBLIOGRAPHIES CHAPITRE IV.....	131
<b>CHAPITRE V - CROISSANCE ET CARACTERISATION D'HETEROSTRUCTURES GAP/SI.....</b>	<b>142</b>
V.1. CARACTERISATION D'HETEROSTRUCTURES MEE-MBE GAP/SI.....	143
V.1.1. Procédé de croissance GaP/Si et dopage de la couche de GaP.....	143
a) Evaluation de la qualité structurale d'hétérostructures GaP/Si/Si(100).....	143
b) Optimisation de la séquence de croissance MEE.....	145
c) Etude du dopage de couches minces de GaP.....	149
d) Influence l'incorporation de dopant sur la structure cristalline du GaP.....	150
V.1.2. Etude structurale du procédé MEE.....	153
V.1.3. Influence du procédé MEE sur la passivation des structures GaP/Si.....	158
V.2. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES D'HETEROJONCTIONS GAP/SI.....	161
V.2.1. Prise de contacts électriques sur les hétérostructures GaP(n)/Si(p).....	161
a) Spécificités des contacts sur GaP(n) et Si(p).....	161
b) Mesure TLM de la prise de contacts électriques Al/ITO sur GaP(n).....	162
V.2.2. Structures Al/ITO/GaP(n)/c-Si(p)/Al réalisées par MEE.....	163
a) Caractéristiques J(V) sous obscurité.....	163
b) Evolution en température et en fréquence.....	169
V.3. HETEROJONCTIONS GAP(N)/C-SI(P) REALISEES PAR MOCVD.....	171
V.3.1. Procédé de réalisation des échantillons.....	171
V.3.2. Caractérisations des cellules réalisées par MOCVD.....	173
a) Mesure de temps de vie effectif.....	173
b) Evolution des rendements quantiques interne et externe.....	174
c) Performances des cellules solaires GaP/c-Si.....	175
CONCLUSION CHAPITRE V.....	177
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V.....	178
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>182</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>184</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>186</b>

<b>ABSTRACT.....</b>	<b>188</b>
<b>ANNEXE CHAPITRE II .....</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE CHAPITRE V .....</b>	<b>194</b>
<b>COMMUNICATIONS .....</b>	<b>198</b>

# Table des abréviations

AA-CVD : Aerosol Assisted CVD

AFM : Atomic Force Microscopy.

AFORS-HET : Automat FOR Simulation of HETerostructures.

APDs : AntiPhase Domains.

BSF : Back Surface Field.

C-CVD : Combustion CVD

CEA: Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

DRX : Diffraction de Rayons X.

EQE : External Quantum Efficiency.

ESA-CVD : Electrostatique Spray Assited CVD

FA-CVD : Flame Assited CVD

FOTON : Fonction Optique pour les TélécommunicatiON .

GW : GigaWatt.

HET : Hétérojonction à base de silicium cristallin.

HF : acide fluorhydrique.

HIT™ : Heterojunction with Intrinsic Thin Layer.

HRDRX : High Resolution DRX.

IBC : Inter-digitated Back-contacted Cell.

INES : Institut National des Energies Solaires.

IQE : Internal Quantum Efficiency.

LPCVD : Low Pressure CVD.

LTM : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique.

MBE : Molecular Beam Epitaxy.

MEE : Migration Enhanced Epitaxy.

MOCVD : Metal Organic CVD .

MTs : Micro-Twins.

MC : Monocouche.

PA-CVD : Photo Assisted CVD.

PERC : Passivized Emitter Rear Contacted cell.

PERL : Passivized Emitter Rear Locally-diffused cell.

PV : Photovoltaïque.

QSSPC : Quasi Steady-State PhotoConductance.

RCA : Radio Corporation of America.

RF-PECVD : Radio-Frequency Plasma Enhanced CVD.

RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction.

RS : Réponse Spectrale.

RSM : Reciprocal Space Mapping.

SFs : Staking Faults.

TCO : Transparent Conductive Oxyde.

UDI : Ultra-pure DeIonized water.

UHV-CVD : Ultra-High CVD.

UNSW : University of New South Wales.

Wc : Watt-crêtes.

# Introduction générale

L'augmentation des besoins énergétiques et la diversification des applications utilisant cette énergie n'ont cessé de s'étendre durant ces dernières décennies. Le développement de domaines tels que l'aérospatiale, les technologies nomades, ou même la production d'énergie à moyenne et grande échelle, ont amené de nouvelles problématiques de recherche. C'est ainsi que dans le milieu des années cinquante, les premières cellules solaires à base de silicium (Si) ont été développées. Fin des années cinquante, les satellites *Vanguard* (Américain) et *Sputnik III* (Russe) sont équipés de cellules photovoltaïques (PV) possédant alors un rendement d'environ 9%. Treize ans plus tard, Elliot Berman crée la société Solarpower pour développer des modules photovoltaïques pour les applications terrestres. Au même moment, les premières cellules solaires à base de matériaux III-V sont développées pour des applications spatiales. Le Si est remplacé par de l'arséniure de gallium (GaAs) du fait de sa meilleure stabilité thermique, sa plus grande résistance aux radiations et surtout pour ses performances supérieures en terme de rendement. Dès lors, l'intensification de la recherche dans le domaine du photovoltaïque a permis le développement de nouvelles structures de plus en plus performantes. De la simple jonction p-n de Si monocristallin à la triple jonction à base de III-V, toutes les technologies du PV ont trouvé une place pour des applications terrestres ou spatiales. Aujourd'hui, le challenge reste entier puisque le développement de système « tout optique » en électronique a amené de nombreux laboratoires de recherche à travailler sur la thématique de la photonique sur Si se basant sur l'association III-V/Si. L'association d'un substrat bas coût de silicium et des hautes performances des III-V devient d'autant plus intéressante qu'elle concerne aussi le secteur du PV. Le développement d'hétérojonctions composées de couches minces de silicium amorphe hydrogénée (a-Si:H) déposées sur des substrats de silicium cristallin (c-Si) a démontré un fort potentiel. Les nombreuses études réalisées sur cette structure ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser un matériau à grand gap en tant qu'émetteur. Le phosphore de gallium (GaP) semble alors être le III-V le plus adapté avec un gap de 2.26 eV et un désaccord de paramètre de maille de 0,37% (à 25 °C) avec le c-Si.

La croissance de matériaux III-V sur Si a fait l'objet de nombreuses études depuis 30 ans. Elle reste une étape critique qui n'est pas encore totalement maîtrisée. Les techniques de collage ou de report existantes permettent le développement de dispositifs III-V sur Si, mais du fait de la faible densité d'intégration permise par ces techniques, l'approche monolithique (de type pseudomorphique) reste la plus intéressante à grande échelle. Néanmoins, l'hétéroépitaxie d'un semi-conducteur III-V polaire sur un semi-conducteur IV non polaire représente le principal verrou au développement de l'intégration monolithique III-V/Si. Ces dernières années, des efforts importants sont engagés pour lever ce verrou, en s'appuyant sur des techniques de caractérisation à haute résolution. L'hétéroépitaxie III-V/Si nécessite des étapes de préparation préliminaires à la réalisation de l'hétérostructure qui ne sont pas triviales à traiter. L'obtention d'une surface de Si faiblement contaminée, faiblement défectueuse et avec une structuration

de surface spécifique sont autant d'étapes indispensables pour la réussite d'une hétéroépitaxie. La phase de nucléation de la couche doit aussi être soigneusement étudiée et les paramètres de dépôt finement ajustés pour permettre une croissance 2D.

La maîtrise de la croissance de GaP sur silicium cristallin doit permettre la réalisation de pseudo-substrats GaP/Si, première étape dans l'intégration de matériau III-V sur Si pour le « tout optique ». D'autre part, la réalisation d'une telle hétérostructure est intéressante pour le PV en fournissant une solution intermédiaire entre les cellules à base de silicium, bas coût mais à faible rendement, et les cellules à base de III-V, à haut rendement mais coûteuses à produire. Cette étude a donc pour but d'explorer le potentiel d'hétérostructure GaP/c-Si pour la réalisation de cellules PV simple jonction.

Le premier chapitre aborde brièvement le marché du PV dans le monde et en Europe ainsi que les technologies PV les plus matures. Les hétérojonctions à base de silicium amorphe et cristallin sont ensuite étudiées. Les avantages et les limites de ces structures sont présentés afin de cerner les optimisations apportées par l'utilisation d'un émetteur à grand gap et les voies d'amélioration envisageables. Enfin, l'intérêt d'une hétérostructure GaP/Si est discuté, les différentes approches et les challenges de l'intégration III-V sur silicium sont abordés et les spécificités de la croissance du GaP sur Si par MBE et MOCVD sont présentées.

Le deuxième chapitre présente les différents outils qui ont permis de réaliser cette étude. Les différentes méthodes de dépôts utilisées pour la réalisation des hétérostructures au laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes (UHV-CVD/MBE), au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) de Grenoble (MOCVD) et au CEA-INES (RF-PECVD) sont présentées. La stratégie de réalisation d'hétérostructures GaP/Si mise en place et le bâti de croissance spécialement conçu pour réaliser des hétérostructures III-V/Si du laboratoire FOTON sont présentés. Dans un second temps, les différentes méthodes de caractérisations structurales, optiques et électriques utilisées pour l'étude et l'optimisation des hétérostructures sont décrites. Enfin ; le logiciel AFORS-HET et les différents modèles que ce programme de simulation utilise pour la simulation de cellules solaires sont présentés.

Le troisième chapitre présente dans un premier temps la caractérisation et l'étude des propriétés optiques de couches minces de a-Si:H et GaP déposées sur c-Si. La mise en place d'un premier modèle d'hétérostructure a-Si:H/c-Si sur AFORS-HET et la modification de ce modèle pour la simulation d'hétérojonctions GaP/c-Si sont abordées. La comparaison des deux structures est présentée. L'influence de l'épaisseur de l'émetteur, de son dopage et de l'interface émetteur/c-Si sur les performances PV des deux structures sont étudiés et l'optimisation potentiel permise par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par un émetteur de GaP dans la structure HET est discutée.

Le quatrième chapitre présente un bref état de l'art permettant de poser les bases de l'étude expérimentale sur la préparation chimique des substrats. La seconde partie traite des spécificités de la surface de Si(100). Les trois mécanismes majeurs qui

régissent la structuration de surface des substrats de c-Si, la diffusion de surface des atomes de silicium, l'effet de l'adsorption d'hydrogène atomique et les contraintes surfaciques liées à la désorientation des substrats, sont présentés et étudiés.

Le cinquième chapitre présente dans un premier temps l'étude de la croissance de GaP sur Si(100) par MEE-MBE et MEE au laboratoire FOTON. L'impact des différents paramètres de croissance sur la qualité cristalline de la couche de GaP est étudié via des caractérisations structurales et électriques. Des hétérojonctions GaP/Si réalisées au LTM par MOCVD sont étudiées par caractérisations électriques et optiques. Les performances PV obtenues et les limitations observées lors des différentes études sont discutées.



# Chapitre I

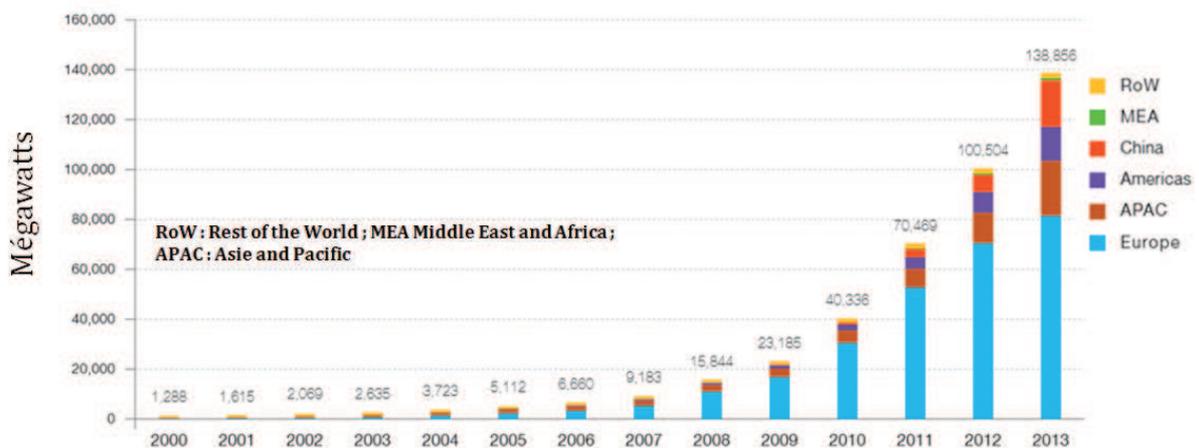
## Contexte et problématique

Lorsque l'on parle de photovoltaïque (PV), il est intéressant d'observer un indicateur: le coût du Watt-crête (€/Wc ou \$/Wp). Il permet de savoir si une cellule solaire est potentiellement intéressante d'un point de vue industriel et compare l'énergie fournie pour produire la cellule à l'énergie qu'elle peut produire. Cet indicateur est d'autant plus intéressant qu'il permet de mieux comprendre les enjeux inhérents aux développements de nouvelles technologies pour le PV. D'un côté, la course à la réduction des coûts pousse les industriels et les scientifiques à développer des cellules solaires à base de silicium (Si) avec un nombre d'étapes de réalisation réduit. D'un autre côté, la course au rendement pousse au développement de cellules hautes performances à base de matériaux III-V. Il était donc inévitable qu'un jour, arrivé proche des limites de la réduction du coût et de la performance de ces cellules, on envisage l'utilisation combinée de Si et de III-V pour la réalisation de cellules solaires bas coût et hautes performances. De plus, il a été montré qu'une augmentation relative de 10% du rendement d'une cellule permettait de diminuer d'environ 10% le prix du module PV final <sup>1</sup>. Donc, même un gain minimal sur le rendement peut avoir une forte influence sur le prix final du module PV, rendant l'énergie PV de plus en plus rentable et attractive. Ainsi, ce premier chapitre présente brièvement le marché du PV dans le monde et en Europe, ainsi que les technologies les plus matures. Dans un second temps, les hétérojonctions à base de silicium amorphe et cristallin sont étudiées. Les avantages et les limites de ces structures sont présentés et l'intérêt d'une hétérostructure GaP/Si est discuté. Les différentes approches et les challenges de l'intégration III-V sur silicium ainsi que certaines spécificités de la croissance de GaP sur Si sont enfin présentés.

## I.1 Généralités

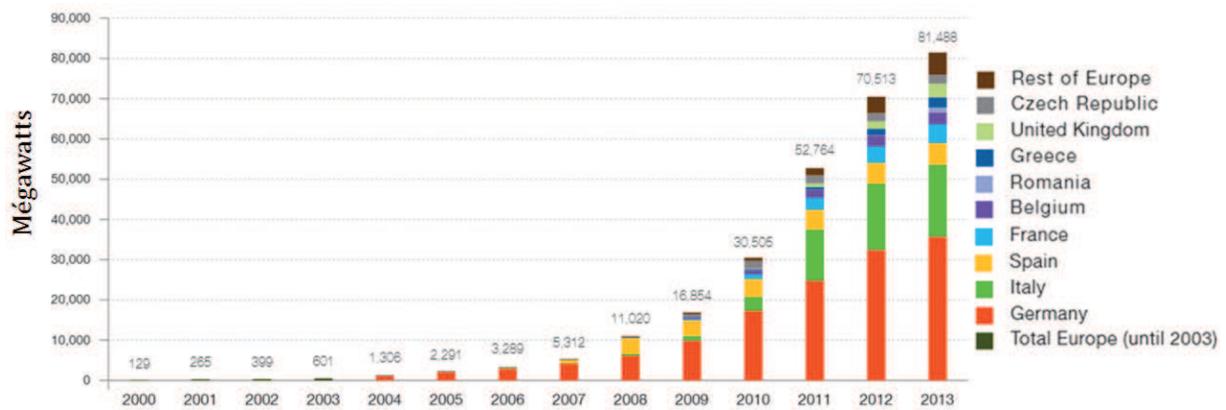
### I.1.1. Le marché du PV.

A la fin de l'année 2009, la capacité de production d'énergie PV mondiale était de plus de 70 GW (soit à peine 0,05% de la production d'énergie mondiale). Fin 2013, cette même capacité atteignait les 140 GW soit l'équivalent des besoins énergétiques de plus de 45 millions d'Européens <sup>2</sup>. Parmi toutes les grandes puissances mondiales, l'Europe reste en tête avec plus de 81,5 GW d'installations en 2013 soit 59% des capacités mondiales. Cependant, les pays d'Asie et du Pacifique se développent rapidement avec plus de 40 GW d'installations en activités dont près de 50% sont en Chine, comme le montre la – Evolution des capacités de production d'énergie PV mondiale <sup>2</sup>. Figure 1.



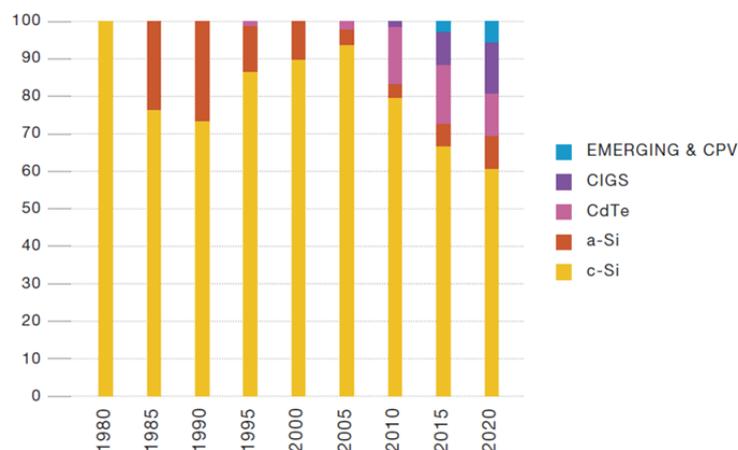
**Figure 1 – Evolution des capacités de production d'énergie PV mondiale <sup>2</sup>.**

L'Europe connaît ces dernières années un ralentissement progressif des investissements entraînant une stabilisation des capacités de production des différents pays qui la composent. Après une forte mobilisation et de lourds investissements, plusieurs pays dont l'Allemagne, ont ralenti leurs politiques de développement de la filière comme on peut le voir sur la Figure 2. Ainsi, le marché mondial est en pleine évolution et tandis que le développement Européen ralentit progressivement, les pays d'Asie comme la Chine investissent massivement dans cette nouvelle voie de production d'énergie. Cette évolution du secteur et les investissements qu'ils suscitent entraînent un développement rapide de nouvelles voies technologiques qui ont su trouver un marché financier, comme on peut le voir sur la Figure 3. Après plus de trente ans de domination du marché par les technologies classiques à base de silicium cristallin<sup>3</sup>, de nouveaux matériaux et de nouvelles structures ont réussi à se frayer un chemin des laboratoires à l'industrie. La filière Si a elle-même connu une évolution, la réalisation de cellule à base de silicium multi-cristallin représente aujourd'hui 50% des cellules à base de silicium produites pour des applications terrestres.



**Figure 2 - Evolution des capacités de production d'énergie PV en Europe<sup>2</sup>.**

De plus, l'utilisation de cellules à base de couches minces de silicium amorphe ou microcristallin déposées sur du verre pour des applications nomades représente aussi une part non négligeable du marché. Toutefois, le développement de nouvelles technologies tels que les filières CIGS ou CdTe a entraîné une redistribution du marché, comme on peut le voir sur la Figure 3. Celui-ci continu d'évoluer avec l'arrivée progressive d'autres filières comme le PV organique, les cellules à colorant ou le PV sous concentration (CPV).



**Figure 3 - Répartition du marché PV en fonction des différentes voies technologiques existantes ou émergentes<sup>2</sup>.**

### I.1.2. Les différentes voies technologiques.

Comme nous venons de le voir, le marché du photovoltaïque se compose de plusieurs filières technologiques. La filière du silicium elle-même est composée de sous catégories, dépendant principalement du procédé de fabrication des cellules solaires. Leurs efficacités de conversion varient de 14 à 22% et un panneau solaire (entre 60 et 72 cellules solaires raccordées en série) à base de c-Si permet une puissance nominale de 120 à 300 Wc pour un coût d'installation  $\sim 5\$/Wc$  (dépend principalement de la taille et de l'efficacité du module)<sup>2</sup>.

La réalisation d'une cellule solaire classique à base de silicium consiste à réaliser dans un premier temps une structuration des surfaces du substrat. La formation de la jonction n/p est ensuite réalisée par diffusion d'éléments dopants dans le substrat de silicium préalablement dopée au bore (type n). L'une des faces est dopée n+ et l'autre face fortement dopée p+. La face avant de la cellule est ensuite passivée par l'ajout d'une couche de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ , qui joue aussi le rôle de couche anti-réflexivité). Une pâte d'aluminium appliquée au travers d'un masque (sérigraphie) et traitée à haute température permet de percer la couche de  $\text{SiN}_x$  et d'obtenir la prise de contacts électriques en face avant. Pour le contact en face arrière, celui-ci est réalisé pleine plaque afin d'obtenir un effet miroir permettant de maximiser le trajet optique de la lumière à l'intérieure de la cellule.

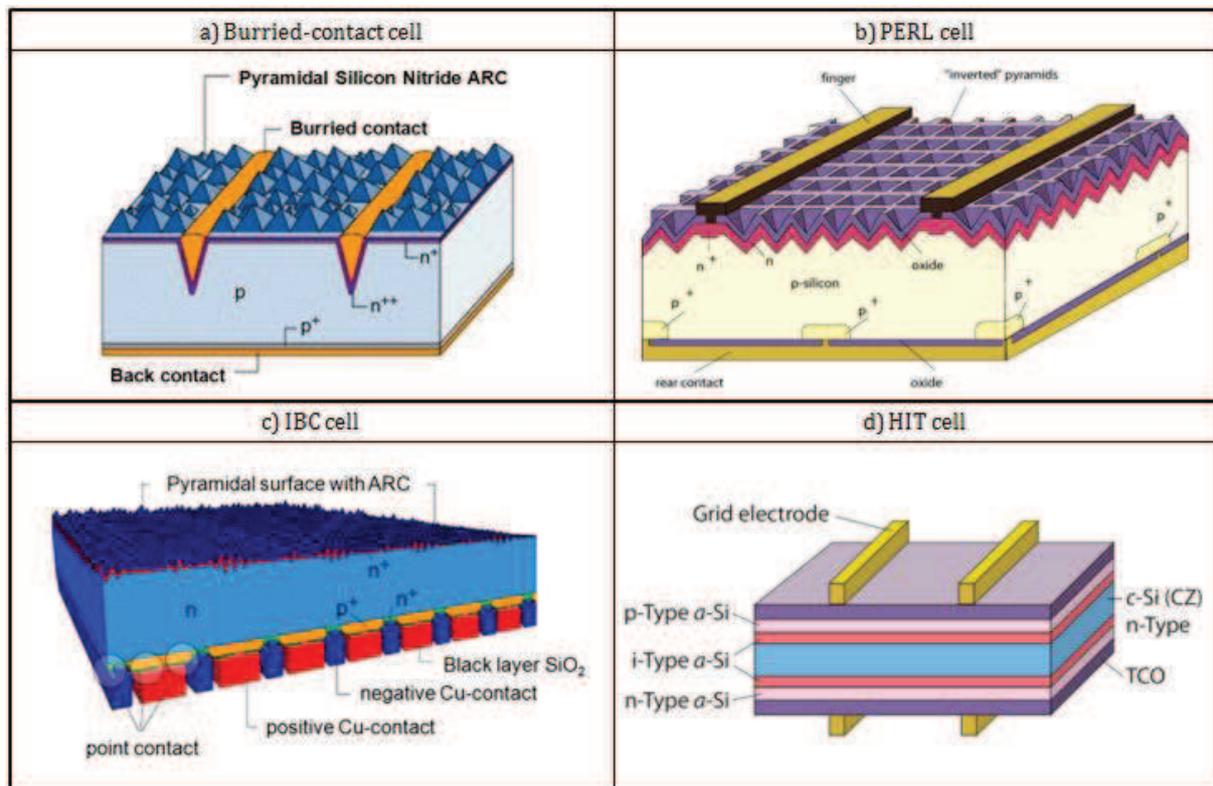
D'autres procédés de fabrication existent et permettent d'obtenir des performances bien plus importantes. Certaines des technologies les plus commercialisées sont présentées Figure 4. Les cellules à contacts enterrés <sup>4,5</sup> (voir la Figure 4-(a)) possèdent des contacts électriques qui ne sont pas déposés sur la face avant de la cellule mais enterrés grâce à l'utilisation d'un laser. Cette technique permet d'augmenter la surface efficace de la cellule et ainsi d'absorber une part plus importante du rayonnement solaire. Cette structure permet d'obtenir un rendement d'environ 21 % en laboratoire et 20% pour des cellules commerciales.

La cellule PERL (Passivated Emitter Rear Locally-diffused) représentée sur la Figure 4-(b) a été développée par L'UNSW <sup>6</sup> (University of New South Wales) et son concept a été repris industriellement par Suntech sous le nom de Pluto™. Cette cellule possède comme particularité l'utilisation de contacts sélectifs localisés : zones fortement dopées sous les contacts et faiblement dopées entre les contacts, permettant une meilleure collecte des charges photogénérées. La surface est structurée en pyramides inversées pour diminuer la réflectivité de la face avant et toutes les surfaces non contactées sont passivées par une couche d'oxyde. Elle permet d'obtenir une efficacité d'environ 25% en laboratoire et de 20% pour des cellules commerciales.

La cellule IBC (Interdigitated Back Contact) de Sunpower<sup>7</sup>, représentée sur la Figure 4-(c), possède la particularité d'avoir des contacts électriques inter-digités en face arrière, permettant ainsi d'éviter les pertes par effet d'ombrage de la grille en face avant. La surface est structurée et passivée par une double couche antireflet. Les contacts électriques sont pris sur des zones localement dopées n+ ou p+. Cette structure permet d'obtenir un rendement d'environ 24,2 % en laboratoire et 22% pour des cellules commerciales.

La cellule HIT™ (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) de Panasonic <sup>8</sup>, représentée sur la Figure 4-(d), utilise une combinaison de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et cristallin (c-Si) afin de réaliser une hétérostructure dont la tension de sortie est plus élevée que les structures conventionnelles. Le substrat de silicium est recouvert de couches de a-Si:H intrinsèques et dopées sur les deux faces. L'attractivité de cette cellule vient de son procédé de fabrication peu coûteux et simple à mettre en œuvre par

rapport aux hautes performances obtenues. Cette structure démontre des performances qui égalent les meilleures cellules à base de silicium, permettant d'obtenir un rendement d'environ 25% en laboratoire et 21 % pour des cellules commerciales. La réalisation de cellule HIT avec des contacts en face arrière uniquement a récemment permis à Panasonic de d'obtenir le record de 25,7% de rendement <sup>9</sup>.



**Figure 4 – Représentations schématiques tirées de la littérature <sup>4-8</sup> des structures (a) à contacts enterrés, (b) PERL, (c) IBC et (d) HIT.**

La filière des couches minces regroupe les cellules réalisées à partir de matériaux photosensibles déposés en couches minces sur un substrat bas coût (verre, plaque métallique ou en plastique souple) puis découpées en cellules plus petites par laser. Généralement, ces cellules sont ensuite encapsulées entre deux plaques de verre ou de plastique transparent. Quatre types de modules à couches minces sont commercialement viables et se différencient par le matériau photosensible utilisé pour leur fabrication: a-Si, a-Si/ $\mu$ c-Si, CdTe et (CIS)CIGS. Les spécificités et l'efficacité de chacune de ces cellules sont présentées dans le Tableau 1.

La filière CPV rassemble les technologies les plus efficaces en termes de conversion lumineuse. Ces cellules à très haut rendement (à base d'alliage de Si ou III/V) sont aussi très coûteuses d'où l'utilisation de ces cellules sous concentration. La concentration varie de 2 à plus 1000 fois la puissance lumineuse émise par le soleil. Le rendement des modules commerciaux est d'environ 20 à 25% pour Si et peut atteindre 25 à 30% pour GaAs ; les cellules multi-jonctions à base de III/V approchent 45% de rendement sous concentration (44,7% à 297 soleils) en laboratoire <sup>2,10-12</sup>. Le jeu de lentilles utilisé pour concentrer la lumière sur les cellules doit être orienté en permanence face au soleil.

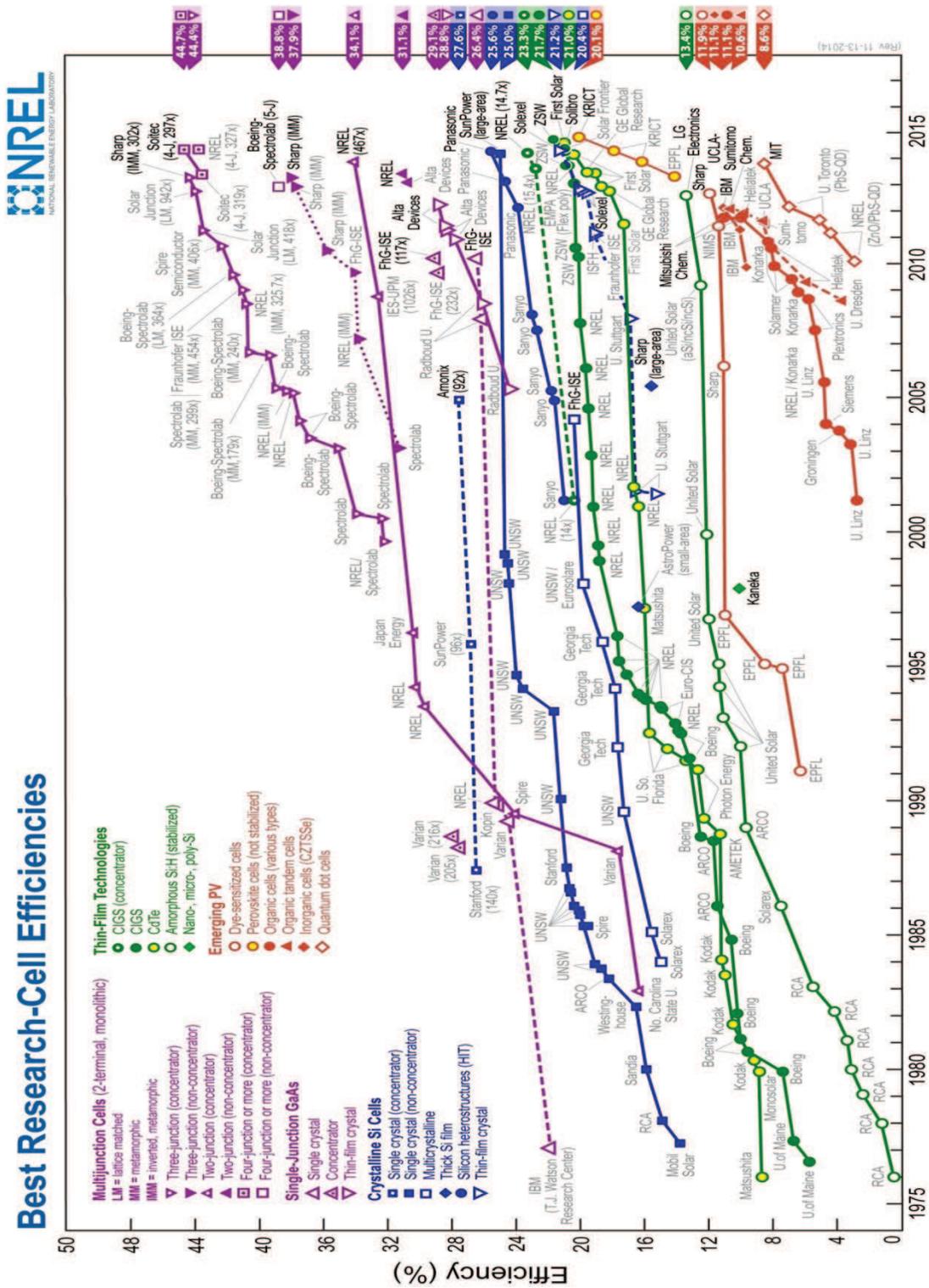
Pour permettre cela, des systèmes motorisés de suivi appelés « Tracker » sont utilisés. Cette filière se développe progressivement depuis plusieurs années. Il existe d'autres filières appelées filières émergentes, dont on peut avoir une bonne vision d'ensemble grâce à la Figure 5.

**Tableau 1 - Spécificités et efficacités des différentes cellules de la filière couches minces.<sup>2,10</sup>**

Materials	efficiency	Specifications
<b>a-Si</b>	4 à 8%	1 $\mu$ m a-Si Large scale area (5,7 m <sup>2</sup> ) Mobile app. /module cost < 1,25 \$/W
<b>a-Si/<math>\mu</math>c-Si Multi-junction</b>	10%	a-Si(1 $\mu$ m)/ $\mu$ c-Si(3 $\mu$ m) Medium scale area (1,4 m <sup>2</sup> ) Stable /installation cost ~ 3,5\$/Wp
<b>CdTe/CdS</b>	11% - 15% <sup>13</sup>	Cheaper (cost/yelds) Toxic materials /installation cost ~ 4,3 \$/Wp
<b>(CIS)CIGS</b>	13 - 20% <sup>14</sup>	Most powerfull Medium and large scale area (1,4 à 5,7 m <sup>2</sup> ) Module cost<1,25\$/W

La plupart des technologies émergentes autres que CPV permettent d'obtenir des rendements de l'ordre de 10% mais ne sont pas les plus attractives sur le marché pour le moment. D'autre voies technologiques tel que les cellules à nanotubes de carbone<sup>15</sup>, les cellules à boites quantiques<sup>16,17</sup> ou encore les cellules à porteurs chauds<sup>18-20</sup> font aussi l'objet d'investigations. Les premières études menées sur ces sujets sont prometteuses, comme le montrent les récentes avancées réalisées sur les cellules à base de Pérovskites qui ont dépassé les 20%<sup>21</sup> de rendement très rapidement et suscitent de plus en plus d'intérêt<sup>22</sup>.

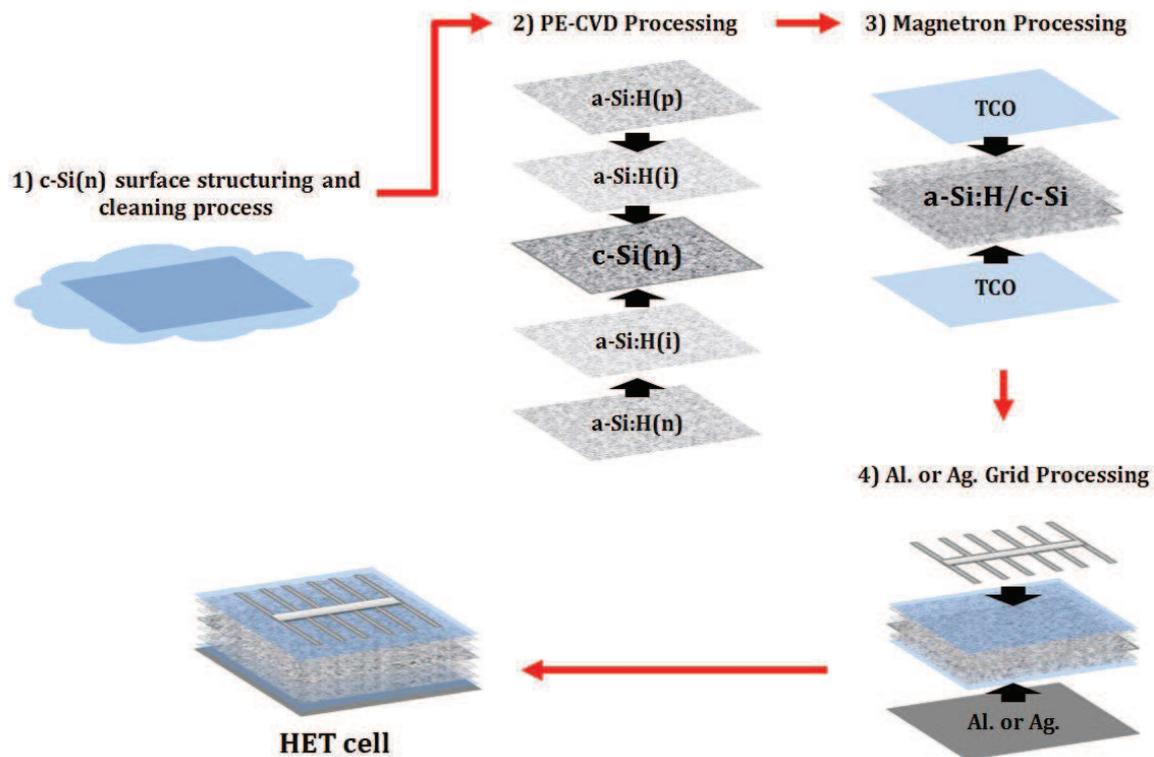
Figure 5 - Evolution des performances des différentes filières PV. Tirée du site du NREL<sup>20</sup>.



## I.2. Les hétérojonctions a-Si:H/c-Si .

### I.2.1. Etapes technologiques de fabrication de la structure HET.

Fuhs *et al.* <sup>23</sup> sont les premiers à proposer des hétérostructures composées de a-Si:H et de c-Si. Panasonic (anciennement Sanyo Ltd.) a proposé par la suite l'ajout d'une couche de a-Si:H intrinsèque aux interfaces a-Si:H(dopé)/c-Si afin de réduire les recombinaisons d'interface <sup>24</sup>. C'est cette dernière structure qui retiendra le plus l'attention <sup>25-28</sup> du fait des hautes performances obtenues pour un procédé de fabrication à la fois simple et peu coûteux. Les différentes étapes de fabrication sont schématisées et présentées sur la Figure 6.



**Figure 6- Procédé de réalisation de la cellule HET à l'INES.**

Dans un premier temps, un bain de KOH permet de venir graver les deux faces du substrat afin d'obtenir une texturation de la surface sous forme de pyramides d'environ 4 à 10  $\mu\text{m}$  d'envergure (voir partie III.1.1). La seconde étape du traitement chimique consiste à éliminer toutes les contaminations de surface des substrats de c-Si. Les substrats sont immergés dans différents bains permettant de dissocier tous les contaminants présents à leur surface.

On dépose ensuite par PECVD (voir partie II.1.1.b)) à faible température ( $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) une première couche de a-Si:H intrinsèque de quelques nanomètres ( $\sim 5\text{ nm}$ ) sur la face avant du substrat, puis une couche plus épaisse ( $\sim 10\text{ nm}$ ) de a-Si:H fortement dopée pour former la jonction. Si le substrat utilisé est dopée de type n (au phosphore) alors la couche de a-Si:H en face avant sera dopée de type p (au bore). Le substrat est par la suite

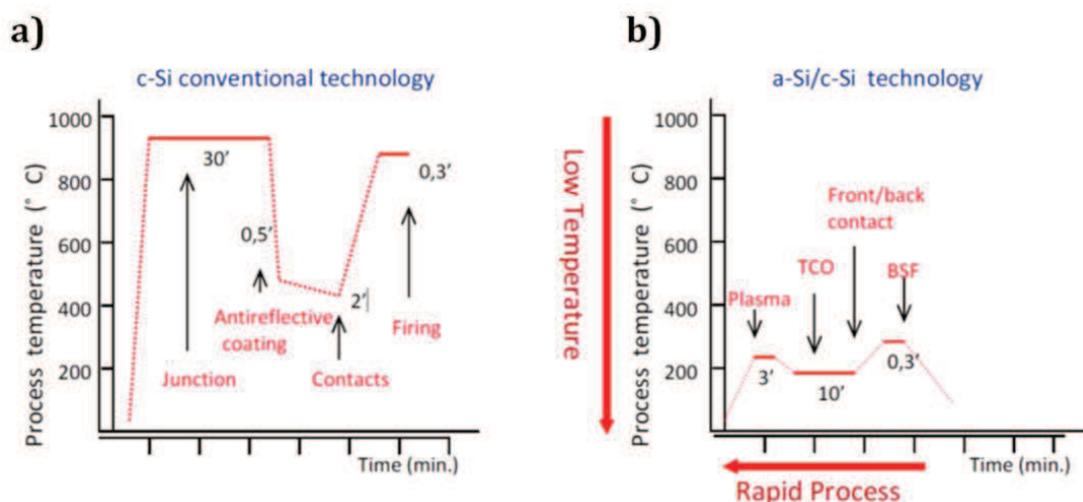
retourné et deux couches de a-Si:H sont déposées en face arrière, une couche intrinsèque de quelques nanomètres et une couche fortement dopée (~ 10 nm) de même dopage que le substrat (type n). Lors du dépôt des couches de silicium amorphe la dilution d'hydrogène durant le dépôt est connue pour être le paramètre clef, contrôlant la qualité de la phase amorphe ainsi que la qualité de la passivation de l'interface a-Si:H/c-Si<sup>24</sup>.

Enfin, une couche d'ITO (Indium Tin Oxide) d'environ 70 nm d'épaisseur est déposée à une température inférieure à 200°C par pulvérisation cathodique magnétron (voir l'annexe du Chapitre II) sur les deux faces pour faciliter l'extraction des charges photogénérées. Une grille métallique (Al ou Ag) permet d'obtenir la prise de contacts électriques en face avant. En face arrière, une couche métallique pleine plaque ou une grille (comme en face avant) peuvent être déposées pour collecter les charges.

## I.2.2. Spécificités de la structure HET.

### a) Les avantages de la structure

1. Le matériau et le procédé utilisé : le premier avantage de la structure HET réside dans l'utilisation de silicium, matériau relativement abondant et bas coût, pour la réalisation de la jonction (base absorbante, émetteur et contact sélectif en face arrière appelé BSF). Le procédé de fabrication est réalisé à basse température (< 250 °C), comme le montre la Figure 7, pour éviter la cristallisation du silicium amorphe et la perte de la passivation apportée par l'hydrogène. Il permet aussi de prévenir la dégradation de la qualité du substrat qui peut survenir lors d'un procédé haute température (> 850 °C)<sup>24</sup>. Ainsi, un meilleur coefficient thermique et une tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) plus grande peuvent être obtenus<sup>29</sup>.

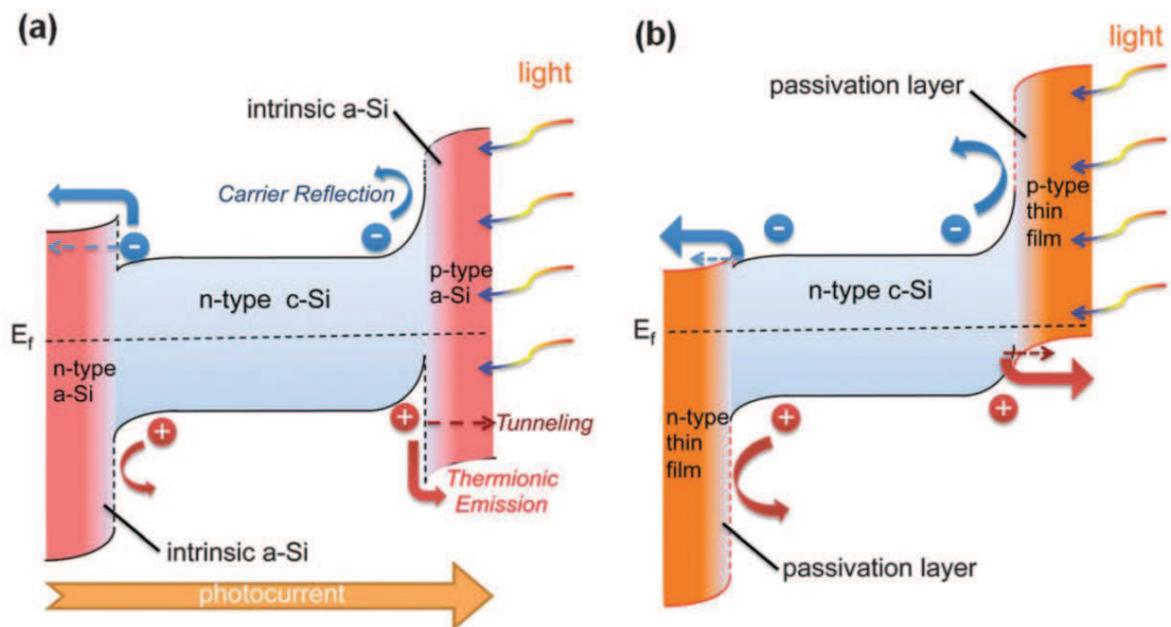


**Figure 7 - Bilan thermique du procédé de fabrication pour (a) une cellule c-Si à homojonction et (b) une hétérojonction a-Si:H/c-Si. Tirée de Sark et al.<sup>33</sup>**

2. Utilisation d'une base type n : expérimentalement, les meilleurs performances ont été obtenues sur des substrats type n<sup>8</sup>. La littérature fait aussi états de deux autres

paramètres très influents : la résistivité des substrats (généralement comprise entre 1 et 10 Ohm.cm), qui doit être inférieure au Ohm.cm<sup>24,29</sup> et l'épaisseur des substrats (généralement d'environ 200 μm) qui peut être diminuée jusqu'à 60 μm. Cette diminution de l'épaisseur permet une augmentation de la tension  $V_{oc}$  sans pour autant avoir un impact trop important sur le courant généré<sup>30,31</sup>.

3. L'utilisation d'un plasma  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  donc riche en hydrogène atomique pendant le dépôt du silicium amorphe par PECVD est aussi un avantage. Les matériaux amorphes sont caractérisés par une forte densité de défauts du fait de l'existence d'un grand nombre de liaisons non-satisfaites appelées liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes sont non seulement présentes dans le matériau amorphe mais aussi à l'interface amorphe/cristallin. Ces liaisons pendantes vont piéger les charges libres et se transformer ainsi en défauts chargés électriquement<sup>32</sup>. Ces défauts d'interface et de volume vont avoir une forte influence sur la tension  $V_{oc}$ . L'obtention d'un plasma riche en hydrogène atomique pendant la croissance des couches de silicium amorphes permet la passivation de la majorité de ces liaisons pendantes (dans le matériau amorphe et à l'interface amorphe/cristallin) par la formation de liaisons Si-H.



**Figure 8 - Représentation schématique du raccord de bande (a) pour une structure a-Si:H(p)/c-Si(n)/a-Si:H(n) et (b) pour une structure idéale. Tirée de Liu et al.<sup>39</sup>**

4. Matériaux grand gap : lors de la réalisation d'une hétérojonction, l'utilisation de deux matériaux différents (affinités électroniques et gap différents mais adaptés) pour la réalisation de l'émetteur et de la base entraîne l'obtention d'un contact sélectif à l'interface de la jonction, comme le montre la Figure 8. Ce phénomène est aussi réalisé lors de la formation du BSF en face arrière<sup>24</sup>. Dans le cas des hétérojonctions a-Si:H/c-Si/a-Si:H, les contacts sélectifs obtenus aux interfaces permettent une meilleure dissociation des paires électrons-trous créées, un

transport plus efficace des charges vers les contacts électriques et ainsi la génération d'une tension plus importante aux bornes de la cellule <sup>34</sup>. Par le biais de la simulation ou de l'utilisation d'alliage à base de silicium (a-SiC:H <sup>35</sup>, a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H <sup>36</sup>, a-SiO:H <sup>37</sup>), la littérature montre aussi que le gap de l'émetteur et la densité de défauts à l'interface émetteur/absorbeur sont deux paramètres cruciaux <sup>36</sup>.

5. Le TCO (Transparent Conductive Oxyde): l'épaisseur de la couche mince de TCO peut être définie de façon à obtenir une couche anti-réflexivité (~70 nm)<sup>38</sup>. Pour être un atout, ce TCO doit être faiblement dopé pour limiter les pertes dues à l'absorption par les porteurs libres et conserver une grande mobilité et une bonne conductivité électrique <sup>30</sup>.

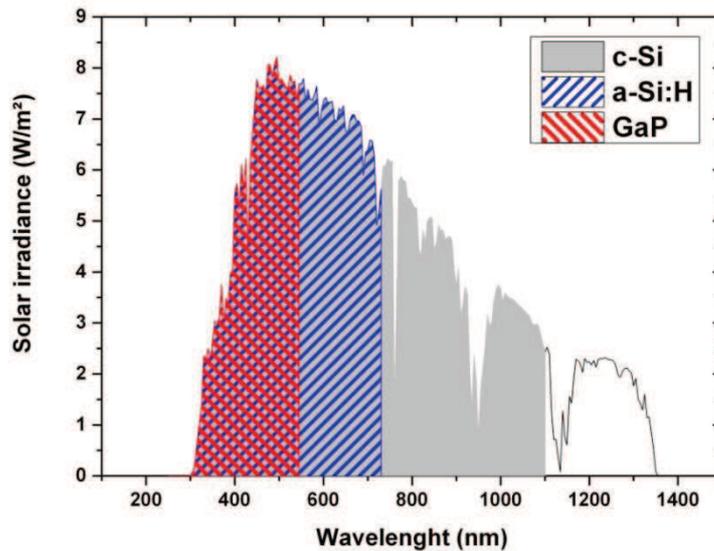
#### *b) Les limitations de la structure*

1. Limitation thermique : l'étude des structures HET a montré les limites de cette technologie. L'utilisation d'un matériau amorphe limite les traitements thermiques à une température maximale de 250 °C. Cet aspect est problématique pour la réalisation de contacts électriques de qualité, qui nécessitent généralement d'être recuit à des températures de l'ordre de 300 °C à 600 °C.
2. Propriétés électriques de a-Si:H : du fait de son caractère amorphe, a-Si:H possède des propriétés de conduction loin d'être optimales, elles rendent la réalisation des contacts électriques d'autant plus difficiles. Il faut alors avoir recours à l'utilisation d'une couche de TCO pour permettre d'extraire les charges photogénérées. Cette couche de TCO (généralement de l'oxyde d'indium dopée à l'étain avec un travail de sortie compris entre 3,6 et 5,3 eV) va permettre de faciliter l'extraction des porteurs de charges vers les contacts électriques. Les simulations réalisées à ce sujet dans la littérature font état de trois paramètres importants :
  - Le dopage du TCO doit être de même type que celui du matériau contacté<sup>24</sup>.
  - Son travail de sorti doit être supérieur à 5 eV pour une base de type n <sup>3</sup> (inférieur à 4,1 eV pour une base de type p <sup>24</sup>) pour éviter la formation d'une barrière de potentiel à l'interface TCO/émetteur provoquant une rétrodiffusions des porteurs de charge du TCO vers la couche de silicium amorphe.
  - Le TCO doit être le plus transparent et conducteur possible.

Autrement dit, l'utilisation de cette couche entraine des pertes optiques du fait de son absorption et si ses propriétés physiques ne sont pas adaptées, le transport des charges photogénérées est rendu moins efficace.

3. Absorption de l'émetteur : une forte photogénération de porteurs de charge libres a lieu dans l'émetteur. Or, il est établi que la majorité des paires électrons/trous photogénérées dans l'émetteur de a-Si:H se recombinent presque instantanément et ne participe donc pas au courant. La Figure 9 présente le

spectre solaire AM 1.5G<sup>a</sup> ainsi que les domaines d'absorption du a-Si:H et c-Si. Comme on peut le constater, le a-Si:H possède un domaine d'absorption qui représente plus de la moitié de celui du c-Si. Même si l'épaisseur de l'émetteur est faible (de l'ordre d'une dizaine de nanomètre), une part non négligeable du rayonnement incident est absorbée par celui-ci et ce rayonnement est perdu pour la cellule.



**Figure 9 - Spectre solaire AM 1.5G et parts absorbées par Si, a-Si :H et GaP.**

Malgré les améliorations apportées par l'utilisation d'une couche de a-Si:H : budget thermique réduit, passivation des surfaces et des interfaces, effet de champ exalté et faible nombre d'étapes de fabrication, la structure a-Si:H/c-Si n'est qu'une première étape de l'optimisation de simple jonction pour le PV. L'exploitation des études réalisées sur cette structure montrent que l'utilisation d'un matériau à grand gap permettrait un effet de champ encore plus intense à l'interface émetteur/absorbeur mais aussi une diminution de l'absorption parasite de l'émetteur. De plus, la réalisation d'un émetteur cristallin, dont les propriétés électriques sont supérieures à celle d'un matériau amorphe, est aussi une voie d'optimisation supplémentaire. Cette optimisation permettrait l'obtention d'une structure moins sensible au traitement thermique mais aussi d'obtenir une prise de contacts électriques simplifiée et de meilleure qualité en face avant de la cellule. L'utilisation d'un matériau cristallin comme émetteur permettrait peut-être aussi de récupérer une partie des charges photogénérées dans l'émetteur contrairement à la structure HET.

<sup>a</sup> Spectre solaire après traversée de l'atmosphère, le soleil faisant un angle de 48° environ par rapport à sa position au zénith.

### I.2.3 Voie d'amélioration : hétérojonction III-V/c-Si.

Sur la Figure 9 est également représentée la partie du spectre AM 1.5G qui serait absorbée par du phosphure de gallium (GaP) dont le gap est de 2,26 eV. On entrevoit ici l'intérêt de l'utilisation d'un émetteur à grand gap pour remplacer l'émetteur de a-Si:H de la structure HET et ainsi une amélioration possible des performances des hétérojonctions à base de c-Si.

**Tableau 2 – Paramètres physiques de semi-conducteurs compatibles avec c-Si, extrait de Liu et al. <sup>39</sup>. Pour chaque matériau le caractère direct (D) ou indirect (I) du gap est indiqué entre parenthèse.**

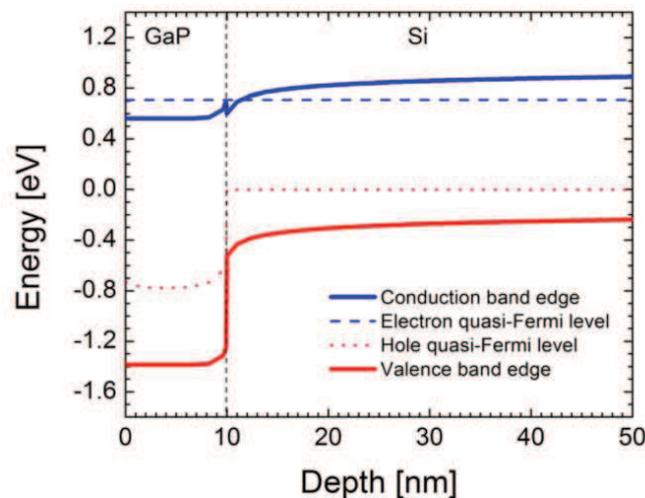
	Electron affinity (eV)	Lattice constant (Å)	Band gap (eV)
<b>c-Si</b>	<b>4,01</b>	<b>5,43</b>	<b>1,12 (I)</b>
<b>III-V</b>			
<b>GaP</b>	3,8	5,49	2,26 (I)
<b>AlP</b>	3,98	5,46	2,45 (I)
<b>GaAs</b>	4,07	5,65	1,42 (D)
<b>AlAs</b>	3,5	5,66	2,16 (I)
<b>InP</b>	4,5	5,87	1,35 (D)
<b>II-VI</b>			
<b>ZnS</b>	3,9	5,41	3,68 (D)
<b>ZnSe</b>	4,09	5,67	2,82 (D)
<b>CdS</b>	4,2	5,82	2,4 (D)
<b>Amorphe</b>			
<b>a-Si</b>	3,8	-	1,7 (D)
<b>a-Ge</b>	4,0	-	1,1 (D)

Une récente étude <sup>39</sup> a montré que plusieurs matériaux sont potentiellement utilisables pour la réalisation d'hétérojonctions sur c-Si. Parmi tous ces matériaux, présentés dans le Tableau 2, le phosphure de gallium présente des propriétés structurales, optiques et électriques très intéressantes. De nombreux groupes ont étudié le GaP comme matériau pour la réalisation d'hétérojonctions ou comme couche fenêtre sur des homojonctions de Si <sup>40-44</sup>. Huang *et al.*<sup>44</sup> ont réalisé des hétérojonctions GaP/Si par LPE et reportent l'obtention d'une tension  $V_{oc}$  de 503 mV et d'un rendement de 8%. Landis *et al.* <sup>41</sup> ont étudié des couches minces de GaP déposées par MOCVD comme couche fenêtre sur une homojonction de Si et comme émetteur pour une hétérojonction GaP/Si. La tension  $V_{oc}$  obtenue pour l'hétérojonction GaP/Si (603 mV) est moins importante que celle obtenue pour une homojonction de Si de référence. Ils observent que le GaP permet une très bonne passivation mais qu'il est très absorbant dans les faibles longueurs d'ondes.

H. Wagner *et al.* <sup>45</sup> ont étudié par simulation les performances des structures PERC (Passivized Emitter Rear Contacted cell) comprenant un émetteur de GaP. La Figure 10 représente le diagramme de bande de l'hétérostructure GaP/Si en circuit ouvert sous illumination. On constate une forte discontinuité de la bande de valence de l'interface n/p. Cette barrière permet de limiter la rétrodiffusion des trous de la base vers

l'émetteur. Cette spécificité de la structure PERC GaP/Si la rend peu sensible aux défauts d'interface.

L'utilisation de GaP pour la réalisation d'hétérostructure III-V/Si devrait ainsi permettre d'optimiser les performances de la structure HET. Le gap plus important du GaP devrait permettre une optimisation du courant (diminution l'absorption parasite) et de la tension (amplification de l'effet de champ à l'hétéro-interface) de la cellule <sup>45-47</sup>. Le faible désaccord de paramètre de maille entre le c-Si et le GaP permet d'obtenir des épitaxies GaP/Si avec une faible densité de dislocations <sup>48-52</sup>. La cristallinité du GaP devrait donc assurer une bonne passivation de l'hétéro-interface GaP/Si. Ses propriétés de conduction <sup>53,54</sup> supérieures à celle du a-Si:H, mais aussi sa bonne stabilité face aux traitements thermiques devrait permettre une meilleur prise de contacts électriques.



**Figure 10 - Diagramme de bande de l'hétérostructure GaP/Si en circuit ouvert sous illumination. Tirée de Wagner et al. <sup>45</sup>**

Toutefois, l'utilisation du GaP comme émetteur présente certaines difficultés d'un point de vue de la croissance <sup>55</sup>. L'intégration d'un matériau binaire (III-V) possédant une structure zinc-blinde sur un substrat de Si (IV) de structure diamant peut entraîner de nombreuses complications.

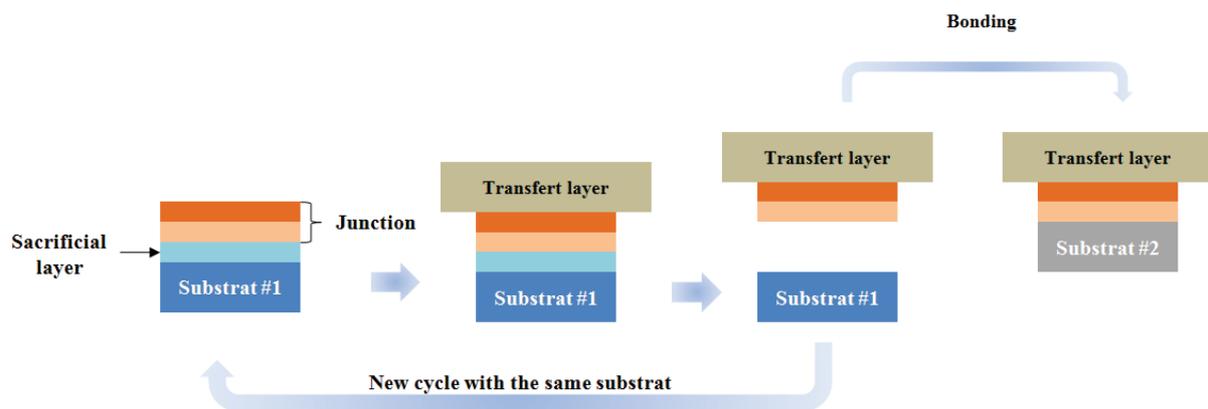
### **I.3. Intégration de matériaux III-V sur c-Si.**

#### **I.3.1 Approche hybride**

L'intégration de matériaux III-V sur Si est d'autant plus complexe qu'il existe peu de matériaux III-V dont la structure cristalline soit accordable avec celle du silicium. Un désaccord de structure, même faible peut entraîner la formation de dislocations lors de la croissance du matériau sur le substrat de Si. Or, une densité de dislocation trop importante ( $> 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) est rédhibitoire pour les performances électriques de la structure finale <sup>56</sup>. Il a donc fallu développer des solutions permettant de résoudre ce

problème. Ainsi, l'intégration de matériaux III-V sur Si peut se faire suivant deux approches : hybride et monolithique.

L'approche hybride <sup>57-60</sup>, schématisée par la Figure 11, consiste à faire croître la structure désirée en accord de maille sur un premier substrat hôte, en ajoutant une couche de matériau (appelée couche sacrificielle) entre le substrat et la structure. Après la réalisation de la structure souhaitée, une couche de stabilisation est ajoutée pour assurer une bonne tenue mécanique et la couche sacrificielle est gravée par traitement chimique, permettant ainsi de libérer le dispositif du substrat hôte. Celui-ci est alors reporté sur un autre substrat bas coûts par collage thermique lors duquel on utilise les forces de Van Der Waals pour lier la structure au substrat.



**Figure 11- Schématisation du procédé de fabrication hybride.**

Bien que cette voie d'intégration soit utilisée dans l'industrie pour certaines applications de microélectronique et parfois PV, elle n'est pas choisie préférentiellement du fait qu'elle permet une densité d'intégration de composants sur un substrat plus limitée que par l'approche monolithique. Toutefois, cet argument est de moins en moins vrai grâce au développement de nouveaux procédés hybrides <sup>61</sup>.

### I.3.2 Approche monolithique

L'approche monolithique consiste en la croissance directe de la structure désirée sur le substrat final. Elle se décline sous deux formes : l'intégration métamorphique et pseudomorphique.

Dans le cas d'une intégration métamorphique, les paramètres de maille du substrat et du matériau qui compose le dispositif souhaité sont différents. Il faut donc adapter la croissance pour éviter une relaxation trop brutale des contraintes dans le dispositif générant une densité de dislocations importante mais aussi pour éviter leur propagation au niveau des couches actives. Pour ce faire, plusieurs techniques ont été développées :

- On peut faire croître une couche tampon entre le substrat et le matériau à déposer. Cette couche tampon peut avoir une composition fixe ou graduelle. Dans le cas de l'utilisation d'une couche tampon à composition fixe, il a été montré que l'utilisation d'un matériau possédant un fort

désaccord de paramètre de maille avec le substrat permet d'obtenir une relaxation de contraintes contrôlée et localisée à l'interface substrat/couche tampon via des dislocations coin<sup>62</sup>.

- L'utilisation d'une couche tampon à composition graduelle permet d'accommoder la différence de paramètre de maille substrat/matériau de façon progressive, pour se rapprocher du paramètre de maille du matériau à déposer par-dessus<sup>63</sup>.
- Un super réseau de multicouches contraint (technique SLS de l'anglais « Strained Layer Superlattice »<sup>64,65</sup>) peut aussi être utilisé pour limiter la densité de dislocations traversantes dans les couches du dispositif visé.

De nombreuses autres techniques ont été développées pour permettre la croissance de matériau III-V sur substrat à fort désaccord de paramètre de maille. Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter à la référence<sup>56</sup>.

Dans le cas d'une intégration pseudomorphique, le matériau composant le dispositif possède un paramètre de maille très proche de celui du substrat. Ainsi, la croissance peut être réalisée sans risque de relaxation jusqu'à une certaine épaisseur de matériau déposée (appelée épaisseur critique). Plus la différence de paramètre de maille matériau/substrat est importante, plus l'épaisseur critique sera faible. C'est cette approche qui a été choisie dans le cadre de ce travail de thèse avec l'utilisation du GaP déposé en couches minces sur silicium par MBE et MOCVD. Le faible désaccord de maille entre GaP et Si ( $\Delta a/a = 0,37\%$  à 20 °C<sup>66</sup>) permet la croissance de GaP en quasi-accord de maille sur Si. L'épaisseur critique de GaP déposé sur Si (déterminée expérimentalement) est comprise entre 50 et 90 nm<sup>49,67,68</sup>. Dans la suite, nous nous intéresserons donc principalement aux propriétés du GaP épitaxié sur silicium par MBE ou MOCVD.

## ***1.4. Les spécificités de l'intégration pseudomorphique.***

### **I.4.1 Coefficient d'expansion thermique**

Malgré une faible différence de paramètres de maille, l'épitaxie de GaP sur silicium reste compliquée à mettre en œuvre. Dès lors que l'épaisseur de GaP déposée devient plus importante que l'épaisseur critique (estimée entre 40 et 90 nm<sup>49,69</sup>), l'énergie élastique générée par la présence de fortes contraintes dans le cristal de GaP va entraîner la formation de dislocations. De plus, la croissance de GaP sur Si par MBE est généralement réalisée à une température proche de 600 °C. Or, Si et GaP possèdent des coefficients d'expansion thermique différents ( $\alpha_{GaP} = 5,3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ;  $\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), entraînant une augmentation du désaccord de maille entre Si et GaP de 0,37% (20°C) à 0,48% (600°C)<sup>70</sup>. Pour des couches d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique, la forte variation des contraintes dans le cristal de GaP lors de la descente en température peut entraîner la formation de micro-craquelures, comme c'est le cas pour la croissance de couches épaisses de GaAs sur Si<sup>71</sup>. Toutefois, dans le cadre de ce travail

toutes les couches de GaP déposées sur Si ont une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, donc ce problème n'a pas été rencontré.

#### I.4.2 Croissance polaire/non-polaire

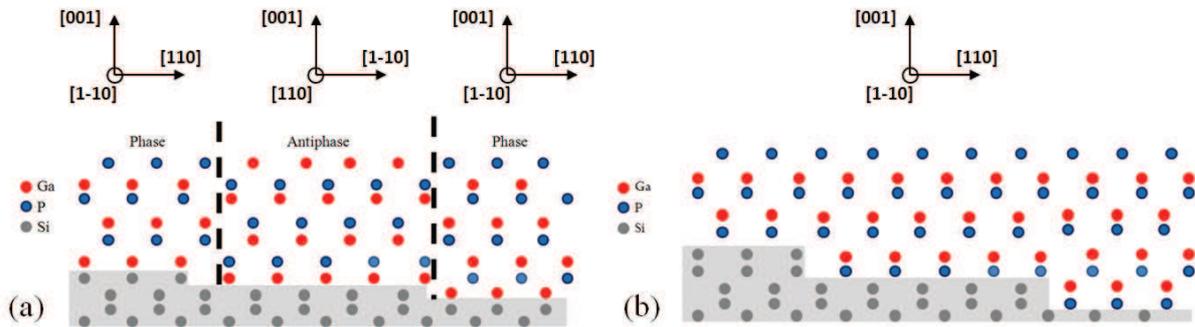
Une autre des spécificités de la croissance de GaP sur silicium est la croissance d'un matériau polaire (GaP) sur un matériau non-polaire (Si)<sup>72</sup>. Ce type de croissance peut avoir deux conséquences non désirables : la création à l'interface GaP/Si d'une zone dont la charge n'est pas neutre et la formation de domaines d'antiphase (APDs).

La création d'une zone chargée à l'interface vient du fait que le nombre d'électrons fournis par les atomes n'est pas exactement égal à deux électrons par liaison. Les liaisons Ga-Si et P-Si ne sont pas neutres, elles portent respectivement un déficit ou un excès d'électrons égale à  $\pm e/4$ . Ainsi, la première couche déposée sur Si (Ga ou P) va introduire des défauts chargés électriquement (respectivement de type accepteur ou donneur). Dans le cas d'une interface abrupte (un seul type de liaison), la densité de charge à l'interface, de l'ordre de  $e/a^2$ , va être égale à environ  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ <sup>73</sup>. La présence de cette importante densité de charges à l'interface va générer un champ électrique de  $4 \times 10^7 \text{ V/cm}$ . Un tel champ doit provoquer un réarrangement des atomes à l'interface durant la croissance pour tenter d'égaliser localement le nombre de liaisons Ga-Si et P-Si<sup>74</sup>. Cependant, ce réarrangement ne sera jamais complet et ceci doit entraîner localement une fluctuation de charges avec des conséquences qui peuvent être néfastes pour les performances du dispositif.

La formation d'APDs est due non seulement à la croissance polaire/non-polaire mais aussi à la structuration de la surface initiale des substrats de Si (étudiée plus en détail partie IV). Comme le montre la Figure 12-(a), les substrats de silicium possèdent une structuration de surface sous la forme de marches de hauteur monoatomique ( $a_{Si}/4$ ) ou diatomique ( $a_{Si}/2$ )<sup>75,76</sup>. Lorsque cette structuration de surface est majoritairement composée de marches monoatomiques, une inversion de polarité va avoir lieu à chaque bord de marches pendant la croissance du cristal de GaP. Cette inversion de polarité va se traduire par la formation d'APDs dont les parois (nommées APBs pour AntiPhase Boundaries) sont composées de dimères Ga-Ga ou P-P. Des APDs peuvent aussi se former sur les terrasses des marches lors de la croissance simultanée de deux îlots de GaP possédant des phases différentes. Toutefois, la croissance de GaP par épitaxie est censée limiter une telle croissance en favorisant la croissance 2D, c'est-à-dire monocouche par monocouche (MC).

Les APDs ne sont pas souhaités lors de la croissance de GaP sur Si du fait que leurs parois sont des défauts structuraux. Ces défauts augmentent la diffusion des porteurs majoritaires<sup>77</sup>. Ces parois (APBs) sont également connus pour former des niveaux profonds dans le gap qui agissent comme des centres de recombinaison<sup>73</sup> entraînant une réduction du temps de vie des porteurs minoritaires<sup>78</sup>. Par ailleurs, la présence d'APDs engendre une augmentation de la rugosité de surface du GaP<sup>79</sup>. Afin de limiter leur formation, plusieurs stratégies existent. Kromer *et al.* ont montré que l'utilisation de

substrats de Si(211) permet d'obtenir une croissance de GaAs sur Si sans APDs et sans problème de charge à l'interface de l'hétérostructure <sup>73</sup>.



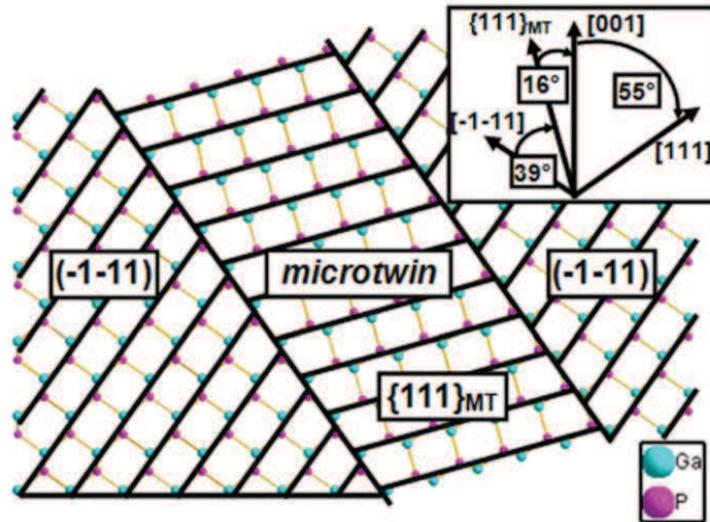
**Figure 12- Représentation schématique de l'interface d'une hétérostructure GaP/Si (a) dans le cas d'une surface de Si composée de marches monoatomique et (b) diatomique.**

D'autres équipes de recherche <sup>48,55,68,80</sup> ont montré que l'utilisation de substrats de Si(001), dont la surface est structurée majoritairement avec des marches diatomiques, permet aussi de limiter la formation d'APDs, comme le montre la Figure 12-(b). Enfin, la réalisation d'une croissance de GaP en deux temps a été étudiée afin de limiter la formation des APDs. Celle-ci consiste à faire croître une première couche de GaP de quelques nanomètres d'épaisseur ( $\sim 5 \text{ nm}$ ) à basse température ( $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Cette première couche est traitée thermiquement afin d'obtenir une auto-annihilation des APDs. Puis, la croissance de GaP est de nouveau effectuée sur cette première couche mais à plus haute température ( $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) <sup>49,81</sup>.

#### I.4.3 Fautes d'empilement (SFs) et micro-macles (MTs)

Lors de la croissance du cristal de GaP, d'autres défauts planaires peuvent être formés. Soit ABCABCABC la séquence idéale de la structure zinc-blende du GaP suivant le plan (111). Si un atome vient à être ajouté (ou retiré) dans cette séquence, on obtient alors la séquence ABCABACABC (ou ABCACABC). Cet ajout (ou retrait) de plan d'atomes est appelé faute d'empilement (SFs) extrinsèque (ou intrinsèque) et peut arriver pour de nombreuses raisons (conditions de croissance non-optimisées, surface de dépôt contaminée par d'autres espèces chimique et/ou fortement rugueuse...). Un autre type de faute d'empilement existe, les micro-macles <sup>82</sup> (MTs) représentés schématiquement Figure 13 .

Elles correspondent à une inversion symétrique de la séquence sans défaut (ABCABCCBACBAABCABC). Elles peuvent aussi être définies comme une rotation du cristal de  $60^\circ$  ou  $180^\circ$  autour de la direction  $\langle 111 \rangle$ . Ces fautes d'empilement particulières peuvent se prolonger sur toute l'épaisseur de la couche déposée et sont connues pour être des centres de recombinaison non-radiatifs et pour dégrader la durée de vie du dispositif <sup>83</sup>. Elles ne sont donc pas souhaitées.



**Figure 13 – Représentation schématique d’une MT dans une maille de GaP, tirée de Skibitzki et al. <sup>69</sup>.**

Les APDs, les SFs et les MTs sont donc trois types de défauts qui dépendent directement de la qualité de la nucléation du GaP sur la surface de Si dès les premières monocouches déposées. La préparation chimique de la surface du substrat (décontamination), le contrôle et l’optimisation de sa structuration de surface ainsi que les paramètres de dépôt de la couche de GaP sur les premiers nanomètres sont trois points critiques de l’intégration de GaP sur Si. Ces trois points sont aussi importants dans le cas de croissances GaP/Si par MBE que dans le cas de croissances par MOCVD <sup>51,52</sup>.

### **1.5. Croissances GaP/Si(100) par MOCVD et MBE.**

La croissance de GaP sur Si(100) par MOCVD ou MBE est soumise à plusieurs paramètres critiques. Les procédés de croissance d’hétérostructures GaP/Si(100) sont composés de plusieurs étapes de préparation de la surface du substrat afin de limiter la présence de contamination ou de résidus. Les différents aspects de la préparation chimique de surface des substrats sont présentés plus en détails au Chapitre IV. En plus de la préparation chimique, la surface des substrats doit posséder une structuration particulière afin d’éviter la formation de défauts de nucléation. L’obtention d’une surface de Si monodomaine constituée de marches diatomiques est essentiel pour limiter la formation d’APDs. Cette structuration de surface particulière est d’autant plus importante qu’elle influence aussi la formation des SFs et des MTs. Pour obtenir une surface de Si(100) monodomaine, les procédés de dépôt de GaP incluent l’utilisation de substrats désorientés ( $>4^\circ$ ) suivant la direction [110] ainsi qu’une étape préliminaire de traitement thermique du substrat ( $\approx 900$  à  $1000$  °C) sous flux de  $H_2$  <sup>66,84</sup>. La reconstruction de surface peut aussi être obtenue par la réalisation d’une couche tampon de Si à haute température <sup>48,66</sup>. La reconstruction de surface des substrats de Si(100) peut être contrôlée grâce à différents mécanismes qui sont étudiés plus en détail au chapitre IV.

Après l'obtention d'une surface de dépôt monodomaine, les procédés de croissance MBE et MOCVD vont principalement se différencier par la température à laquelle est réalisée la croissance. Dans les deux cas, l'initiation de la croissance de la couche de GaP par une première monocouche de gallium est préférable pour assurer une bonne neutralité de charge au niveau de l'interface GaP/Si et permettre une croissance 2D<sup>49,51,52,84,85</sup>. K. Yamane *et al.*<sup>49,85</sup> observent lors de la croissance MBE de GaP sur Si que la présence d'une précouche de phosphore inerte sur la surface de Si entraîne la formation d'îlots de gallium qui viennent graver la surface du substrat pendant la croissance de la couche. T.J. Grassman *et al.*<sup>51,52</sup> observent un phénomène similaire pour des croissances par MBE et MOCVD de GaP sur Si(100) monodomaine. Lorsque l'initiation de la croissance est réalisée par une précouche de Ga avec un taux de couverture trop grand (>1MC), les atomes de Ga en excès forment des agrégats ou microgouttelettes de Ga qui donnent lieu à la formation de défauts engendrés par une dissolution localisée du Si sous-jacent. Le contrôle des flux de Ga et de P est donc critique pour la réussite de la première phase de nucléation sur la surface de Si monodomaine. La température d'initiation de la croissance (les 5 à 10 premiers nm d'épaisseur de GaP) généralement utilisée est de 430 °C pour une croissance par MOVPE<sup>52,66,84</sup> et de 350 °C pour une croissance MBE<sup>51</sup>. Ces températures sont inférieures ou égales à 430 °C afin d'éviter la désorption du phosphore lors de la croissance alternée de GaP<sup>66,86</sup>. La désorption du phosphore peut aussi être compensée en augmentant le ratio de flux V/III injectés dans le réacteur de croissance<sup>72,84</sup>. Après avoir optimisé la température de dépôt et le rapport V/III pendant l'initiation de la croissance, un troisième paramètre important influence la longueur de diffusion des atomes adsorbés sur la surface en cours de formation : le temps alloué aux atomes de gallium et de phosphore pour diffuser sur la surface. La croissance de couches minces de GaP est donc généralement réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, la croissance est réalisée par alternance des flux de gallium et de phosphore à basse température ( $\leq 430$  °C). Une première monocouche de gallium est déposée, puis le flux de gallium est coupé pendant un certain temps. Une monocouche de phosphore est déposée sur la monocouche de gallium puis le flux de phosphore est coupé. Dans le cas d'une croissance par MOCVD cette séquence de croissance est nommée ALE (Atomic Layer Deposition) et dans le cas d'une croissance MBE elle est nommée MEE (Migration Enhanced Epitaxy)<sup>51,52</sup>. Dans un second temps la croissance est réalisée de façon classique par MOCVD ou MBE à plus haute température ( $\approx 500-600$  °C).

Ainsi, Grassman *et al.*<sup>51,52</sup> ont montré récemment que l'obtention d'une couche de GaP d'une épaisseur d'au moins 100 nm exempt de défauts de nucléation (APBs, MTs et SFs) et présentant une faible densité de dislocations est possible. Pour obtenir une croissance de qualité ils proposent un procédé de croissance valable pour la MBE et la MOCVD qui prend en compte les points critiques suivant :

- Élimination de tous les contaminants et résidus de la surface des substrats.
- Réalisation d'une première homoépitaxie de Si permettant d'enterrer les contaminations résiduelles et d'obtenir une surface de Si monodomaine.

- Première phase de croissance de GaP (25 MC) par ALE ou MEE à basse température avec une initiation de la croissance par le gallium.
- Deuxième phase de croissance par MOCVD ou MBE à haute température pour optimiser la vitesse de croissance.

Dès lors, seule l'épaisseur de la couche de GaP devient un paramètre limitant, si elle dépasse l'épaisseur critique (estimée entre 40 nm et 90 nm) des dislocations apparaissent pour relaxer les contraintes liées au désaccord de paramètre de maille entre les deux matériaux.

## *Conclusion chapitre I*

La filière des hétérojonctions à base de silicium amorphe et cristallin a permis de démontrer les optimisations apportées par l'utilisation d'un émetteur à grand gap. L'étude de la structure HET a cependant amenée à la conclusion que cette structure peut encore être optimisée. L'utilisation d'un matériau possédant un gap plus important que celui du a-Si:H pour réaliser l'émetteur permettrait une augmentation globale des performances de la structure. Une option envisagée est l'utilisation d'un matériau cristallin en accord de maille sur silicium. Le phosphure de gallium, composée binaire d'éléments III et V, possède les spécificités requises pour l'élaboration d'une hétérostructure se basant sur la structure HET a-Si:H/c-Si mais dont les performances devrait être supérieures. Malgré le faible désaccord de maille entre GaP et Si, la croissance d'hétérostructures GaP/Si possédant une faible densité de défauts de nucléation (APBs, SFs, MTs) et de dislocations nécessite de nombreuses précautions. L'absence de contamination et la structuration de la surface du substrat de silicium sont des paramètres critiques pour l'obtention d'une surface de dépôt permettant une nucléation 2D. La maîtrise des paramètres de croissance de GaP sur les 25 premières monocouches est le second point critique. La réalisation de séquences d'épitaxie durant lesquelles les flux d'éléments III et V sont alternés permet le contrôle de la croissance à l'échelle atomique. La réalisation de cette première phase de croissance avec un ratio de flux V/III correctement ajusté et à basse température permet l'obtention d'une nucléation 2D. Suite à cette première phase de nucléation, la température et la vitesse de croissance peuvent être augmentées pour retrouver des conditions standards de croissance.

Dans la suite, les différents outils (croissance, caractérisation et simulation) ayant permis la réalisation des échantillons et leur étude sont présentés.

## ***Bibliographies chapitre I***

1. Del Cañizo, C., del Coso, G. & Sinke, W. c. Crystalline silicon solar module technology: Towards the 1 € per watt-peak goal. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 199–209 (2009).
2. European Photovoltaic Industry Association. *EPIA* at <<http://www.epia.org/home/>>
3. Chen, A. & Zhu, K. Computer simulation of a-Si/c-Si heterojunction solar cell with high conversion efficiency. *Solar Energy* **86**, 393–397 (2012).
4. Wenham, S. R., Honsberg, C. B. & Green, M. A. Buried contact silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34**, 101–110 (1994).
5. Green, M. . *et al.* Present status of buried contact solar cells. in , *Conference Record of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1991* 46–53 vol.1 (1991). doi:10.1109/PVSC.1991.169180
6. Petermann, J. H. *et al.* 19%-efficient and 43 µm-thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 1–5 (2012).
7. Smith, D. D. *et al.* Generation III high efficiency lower cost technology: Transition to full scale manufacturing. in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 001594–001597 (2012). doi:10.1109/PVSC.2012.6317899
8. Maki, K. *et al.* High-efficiency HIT solar cells with a very thin structure enabling a high Voc. in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 000057 – 000061 (2011). doi:10.1109/PVSC.2011.6185845
9. Masuko, K. *et al.* Achievement of More Than 25 % Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1433–1435 (2014).

10. Tyagi, V. V., Rahim, N. A. A., Rahim, N. A. & Selvaraj, J. A. /L. Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **20**, 443–461 (2013).
11. Dimroth, F. *et al.* Development of high efficiency wafer bonded 4-junction solar cells for concentrator photovoltaic applications. in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th* 0006–0010 (2014). doi:10.1109/PVSC.2014.6924947
12. Dimroth, F. *et al.* Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22**, 277–282 (2014).
13. Britt, J. & Ferekides, C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters* **62**, 2851–2852 (1993).
14. Repins, I. *et al.* 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16**, 235–239 (2008).
15. Manna, T. K. & Mahajan, S. M. Nanotechnology in the Development of Photovoltaic Cells. in *International Conference on Clean Electrical Power, 2007. ICCEP '07* 379–386 (2007). doi:10.1109/ICCEP.2007.384240
16. Chen, J. *et al.* Directly assembled CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub> in aqueous solution by adjusting pH value for quantum dot sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications* **11**, 2265–2267 (2009).
17. Aroutiounian, V., Petrosyan, S. & Khachatryan, A. Studies of the photocurrent in quantum dot solar cells by the application of a new theoretical model. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **89**, 165–173 (2005).
18. Ross, R. T. & Nozik, A. Efficiency of hot carrier solar energy converters. *Journal of Applied Physics* **53**, 3813–3818 (1982).

19. Honsberg, C. B., Barnett, A. M. & Kirkpatrick, D. Nanostructured Solar Cells for High Efficiency Photovoltaics. in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* **2**, 2565–2568 (2006).
20. König, D. *et al.* Hot carrier solar cells: Principles, materials and design. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 2862–2866 (2010).
21. Service, R. F. Perovskite Solar Cells Keep On Surging. *Science* **344**, 458–458 (2014).
22. Even, J. *et al.* Density Functional Theory Simulations of Semiconductors for Photovoltaic Applications: Hybrid Organic-Inorganic Perovskites and III/V Heterostructures. *International Journal of Photoenergy* **2014**, e649408 (2014).
23. Fuhs, W., Niemann, K. & Stuke, J. Heterojunctions of Amorphous Silicon and Silicon Single Crystals. in *AIP Conference Proceedings* **20**, 345–350 (AIP Publishing, 1974).
24. Dao, V. A. *et al.* Simulation and study of the influence of the buffer intrinsic layer, back-surface field, densities of interface defects, resistivity of p-type silicon substrate and transparent conductive oxide on heterojunction with intrinsic thin-layer (HIT) solar cell. *Solar Energy* **84**, 777–783 (2010).
25. Sahai, R. & Milnes, A. G. Heterojunction solar cell calculations. *Solid-State Electronics* **13**, 1289–1299 (1970).
26. Wang, Q. High-efficiency hydrogenated amorphous/crystalline Si heterojunction solar cells. *Philosophical Magazine* **89**, 2587–2598 (2009).
27. Elstner, L., Conrad, E., Eschrich, H., Füssel, W. & Flietner, H. Heterojunctions in photovoltaic applications. *phys. stat. sol. (b)* **194**, 79–90 (1996).
28. Feucht, D. L. Heterojunctions in photovoltaic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology* **14**, 57–64 (1977).

29. Zhao, L., Li, H. L., Zhou, C. L., Diao, H. W. & Wang, W. J. Optimized resistivity of p-type Si substrate for HIT solar cell with Al back surface field by computer simulation. *Solar Energy* **83**, 812–816 (2009).
30. Tohoda, S. *et al.* Future directions for higher-efficiency HIT solar cells using a Thin Silicon Wafer. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 2219–2222 (2012).
31. Mikolášek, M., Racko, J., Harmatha, L., Gašpírik, P. & Šutta, P. Influence of the broken symmetry of defect state distribution at the a-Si:H/c-Si interface on the performance of hetero-junction solar cells. *Applied Surface Science* **256**, 5662–5666 (2010).
32. Damon-Lacoste, J. *et al.* About the efficiency limits of heterojunction solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 1928–1932 (2006).
33. Sark, W. van, Korte, L. & Roca, F. *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. (Springer Berlin Heidelberg, 2011). at [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7\\_1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_1)
34. Crandall, R. S., Iwaniczko, E., Li, J. V. & Page, M. R. A comprehensive study of hole collection in heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics* **112**, 093713–093713–9 (2012).
35. Miyajima, S., Irikawa, J., Yamada, A. & Konagai, M. Modeling and simulation of heterojunction crystalline silicon solar cells with a nanocrystalline cubic silicon carbide emitter. *Journal of Applied Physics* **109**, 054507–054507–6 (2011).
36. Brinkmann, N., Sommer, D., Micard, G., Hahn, G. & Terheiden, B. Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **108**, 180–188 (2013).

37. Mueller, T., Wong, J. & Aberle, A. G. Heterojunction Silicon Wafer Solar Cells using Amorphous Silicon Suboxides for Interface Passivation\}. *Energy Procedia* **15**, 97–106 (2012).
38. Hernández-Como, N. & Morales-Acevedo, A. Simulation of hetero-junction silicon solar cells with AMPS-1D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 62–67 (2010).
39. Liu, Y., Sun, Y., Liu, W. & Yao, J. Novel high-efficiency crystalline-silicon-based compound heterojunction solar cells: HCT (heterojunction with compound thin-layer). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 15400–15410 (2014).
40. Katoda, T. & Kishi, M. Heteroepitaxial growth of gallium phosphide on silicon. *JEM* **9**, 783–796 (1980).
41. Landis, G. . *et al.* Wide-bandgap epitaxial heterojunction windows for silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices* **37**, 372–381 (1990).
42. Feucht, D. L. Heterojunctions in photovoltaic devices. *Journal of Vacuum Science and Technology* **14**, 57–64 (1977).
43. Sahai, R. & Milnes, A. G. Heterojunction solar cell calculations. *Solid-State Electronics* **13**, 1289–1299 (1970).
44. Huang, S. R., Lu, X., Barnett, A. & Opila, R. L. Gallium phosphide epitaxial films for silicon-based multi-junction solar cells grown by liquid phase epitaxy. in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 003343–003346 (2010). doi:10.1109/PVSC.2010.5617118
45. Wagner, H. *et al.* A numerical simulation study of gallium-phosphide/silicon heterojunction passivated emitter and rear solar cells. *Journal of Applied Physics* **115**, 044508 (2014).

46. Stephen Fonash. *Solar Cell Device Physics*. (Elsevier Science, 2010). at <http://www.barnesandnoble.com/w/solar-cell-device-physics-stephen-fonash/1101053445>>
47. Seif, J. P. *et al.* Amorphous silicon oxide window layers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics* **115**, 024502 (2014).
48. Nemeth, Kunert, B., Stolz, W. & Volz, K. Heteroepitaxy of GaP on Si: Correlation of morphology, anti-phase-domain structure and MOVPE growth conditions. *Journal of Crystal Growth* **310**, 1595–1601 (2008).
49. Yamane, K., Kawai, T., Furukawa, Y., Okada, H. & Wakahara, A. Growth of low defect density GaP layers on Si substrates within the critical thickness by optimized shutter sequence and post-growth annealing. *Journal of Crystal Growth* **312**, 2179–2184 (2010).
50. Volz, K. *et al.* GaP-nucleation on exact Si (001) substrates for III/V device integration. *Journal of Crystal Growth* **315**, 37–47 (2011).
51. Grassman, T. J. *et al.* Control and elimination of nucleation-related defects in GaP/Si(001) heteroepitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 232106 (2009).
52. Grassman, T. J. *et al.* Nucleation-related defect-free GaP/Si(100) heteroepitaxy via metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **102**, 142102–142102–4 (2013).
53. Montgomery, H. C. & Feldmann, W. L. Hall Effect Measurements of n-Type Gallium Phosphide. *Journal of Applied Physics* **36**, 3228–3232 (1965).
54. Pal, A. *et al.* Electrical Characterization of GaP-Silicon Interface for Memory and Transistor Applications. *IEEE Transactions on Electron Devices* **60**, 2238–2245 (2013).

55. Quinci, T. *et al.* Defects limitation in epitaxial GaP on birstepped Si surface using UHV-CVD-MBE growth cluster. *Journal of Crystal Growth* **380**, 157–162 (2013).
56. Ayers, J. E. *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization*. (CRC Press, 2007).
57. Antypas, G. A. & Edgecumbe, J. Glass-sealed GaAs-AlGaAs transmission photocathode. *Applied Physics Letters* **26**, 371–372 (1975).
58. Di Cioccio, L., Jalaguier, E. & Letertre, F. III–V layer transfer onto silicon and applications. *physica status solidi (a)* **202**, 509 – 515 (2005).
59. Fleming, J. G., Roherty-Osmun, E. & Godshall, N. A. Low Temperature, High Strength, Wafer-to-Wafer Bonding. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3300–3302 (1992).
60. Pasquariello, D. & Hjort, K. Plasma-assisted InP-to-Si low temperature wafer bonding. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **8**, 118–131 (2002).
61. Kyriakis-Bitzaros, E. D. & Halkias, G. in *Wafer Bonding* (eds. Alexe, D. M. & Gösele, P. D. U.) 359–376 (Springer Berlin Heidelberg, 2004). at [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-10827-7\\_10](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-10827-7_10)
62. Huang, S. H., Balakrishnan, G., Khoshakhlagh, A., Dawson, L. R. & Huffaker, D. L. Simultaneous interfacial misfit array formation and antiphase domain suppression on miscut silicon substrate. *Applied Physics Letters* **93**, 071102–071102–3 (2008).
63. Saul, R. H. Effect of a GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Transition Zone on the Perfection of GaP Crystals Grown by Deposition onto GaAs Substrates. *Journal of Applied Physics* **40**, 3273–3279 (1969).
64. Chang, S. J. *et al.* Study of ultra-thin Ge/Si strained layer superlattice. *Journal of Crystal Growth* **95**, 451–454 (1989).

65. Hayashi, S., Sakamoto, T., Fujita, S. & Fujita, S. Strained-layer superlattice buffers for high-quality heteroepilayers of ZnSe on GaAs. *Applied Surface Science* **41–42**, 534–538 (1989).
66. Dixit, V. K. *et al.* Effect of two-step growth process on structural, optical and electrical properties of MOVPE-grown GaP/Si. *Journal of Crystal Growth* **310**, 3428–3435 (2008).
67. Soga, T., Jimbo, T. & Umeno, M. Growth and characterization of two-dimensional GaP on Si by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth* **146**, 554–557 (1995).
68. Takagi, Y., Furukawa, Y., Wakahara, A. & Kan, H. Lattice relaxation process and crystallographic tilt in GaP layers grown on misoriented Si(001) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics* **107**, 063506 (2010).
69. Skibitzki, O. *et al.* GaP collector development for SiGe heterojunction bipolar transistor performance increase: A heterostructure growth study. *Journal of Applied Physics* **111**, 073515–073515–9 (2012).
70. Nguyen, T. T. *Silicon photonics based on monolithic integration of III-V nanostructures on silicon*. (Rennes, INSA, 2013). at <<http://www.theses.fr/2013ISAR0021>>
71. Hayafuji, N. *et al.* Crack Propagation and Mechanical Fracture in GaAs-on-Si. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 459 (1991).
72. Beyer, A. *et al.* Influence of crystal polarity on crystal defects in GaP grown on exact Si (001). *Journal of Applied Physics* **109**, 083529–083529–6 (2011).
73. Kroemer, H. Polar-on-nonpolar epitaxy. *J. Cryst. Growth* **81**, 193–204 (1987).
74. Harrison, W. A., Kraut, E. A., Waldrop, J. R. & Grant, R. W. Polar heterojunction interfaces. *Phys. Rev. B* **18**, 4402–4410 (1978).

75. Chadi, D. J. Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691–1694 (1987).
76. Aspnes, D. E. & Ihm, J. Biatomic Steps on (001) Silicon Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3054–3057 (1986).
77. Holt, D. B. Antiphase boundaries in semiconducting compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **30**, 1297–1308 (1969).
78. Li, Y. *et al.* On the formation of antiphase domains in the system of GaAs on Ge. *Journal of Crystal Growth* **163**, 195–202 (1996).
79. Takano, Y., Takagi, T., Matsuo, Y. & Fuke, S. Surface Evolution of GaP Grown on Si Substrates Using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 035502 (2010).
80. Narayanan, V., Mahajan, S., Bachmann, K. J., Woods, V. & Dietz, N. Antiphase boundaries in GaP layers grown on (001) Si by chemical beam epitaxy. *Acta Materialia* **50**, 1275–1287 (2002).
81. Dixit, V. K. *et al.* Effect of two-step growth process on structural, optical and electrical properties of MOVPE-grown GaP/Si. *Journal of Crystal Growth* **310**, 3428–3435 (2008).
82. Nguyen Thanh, T. *et al.* Quantitative study of microtwins in GaP/Si thin film and GaAsPN quantum wells grown on silicon substrates. *Journal of Crystal Growth* doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.11.046
83. Bafleur, M., Munoz-Yague, A. & Rocher, A. Microtwinning and growth defects in GaAs MBE layers. *Journal of Crystal Growth* **59**, 531–538 (1982).
84. Volz, K. *et al.* GaP-nucleation on exact Si (0 0 1) substrates for III/V device integration. *Journal of Crystal Growth* **315**, 37–47 (2011).

85. Yamane, K. *et al.* Growth of pit-free GaP on Si by suppression of a surface reaction at an initial growth stage. *Journal of Crystal Growth* **311**, 794–797 (2009).
86. Berar, J.-F. *et al.* XPAD3 hybrid pixel detector applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **607**, 233–235 (2009).

# Chapitre II

## Méthodes de croissance, techniques de caractérisation et outil de simulation

Ce deuxième chapitre présente les différents outils qui ont permis de réaliser cette étude. La stratégie de réalisation d'hétérostructures GaP/Si mise en place au laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes prévoit de réaliser une première couche tampon de Si sur le substrat de Si par UHV-CVD. Après l'homoépitaxie de Si, le substrat est transféré sous ultravide vers un réacteur MBE pour la réalisation de l'hétérostructure. Ces deux méthodes de dépôts sont abordées et le bâti du laboratoire FOTON, spécialement conçu pour effectuer des hétérostructures III-V/Si est présenté. Le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) de Grenoble, qui s'est aussi lancé dans la course à l'intégration de III-V sur Si avec l'acquisition d'un réacteur de croissance MOCVD, a aussi fourni des hétérostructures GaP/Si pour cette étude. La technique de croissance par MOCVD qui se base sur les mêmes principes que la croissance par UHV-CVD, est donc aussi abordée. La technique de croissance PE-CVD utilisée pour la réalisation de structures HET a-Si:H/c-Si au CEA-INES est aussi brièvement présentée. Dans un second temps, une description des différentes méthodes de caractérisations structurales, optiques et électriques, utilisées pour l'étude et l'optimisation des hétérostructures est donnée. Enfin, le logiciel AFORS-HET et les différents modèles que ce programme de simulation utilise pour la simulation de cellules solaires sont présentés.

## ***II.1.Elaboration des matériaux***

### **II.1.1. Dépôt en phase vapeur**

#### *a) Epitaxie d'éléments IV et III-V par CVD.*

La CVD est une méthode de dépôt très versatile qui permet le dépôt ou l'épitaxie d'une large gamme de matériaux. L'utilisation de sources ultra-pures et de réacteurs dont la géométrie est adaptée permet d'obtenir des couches minces dont la qualité et la pureté cristalline concurrencent celles obtenues avec d'autres méthodes. Elle est très utilisée du fait qu'elle permet d'obtenir une uniformité de croissance avec une bonne reproductibilité et une bonne adhésion à des vitesses de croissance relativement élevées (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ). L'ajustement des paramètres de croissance permet un bon contrôle de la morphologie de la sa surface, de la structure cristalline et de son orientation.

Lors de croissances réalisées en phase vapeur, le réactif est envoyé dans le réacteur sous la forme d'un gaz appelé gaz précurseur. La croissance de la couche est généralement assistée. L'apport d'énergie peut être obtenu thermiquement ou induit électriquement. Le gaz précurseur est composé de l'élément chimique à déposer et d'un radical. Le type de radical va dépendre du matériau à déposer mais aussi de l'énergie pouvant être allouée au gaz précurseur pour permettre sa décomposition sur le substrat. Le dépôt de couches minces par CVD peut être décomposé en plusieurs étapes <sup>1-3</sup> :

- Transport et distribution du gaz précurseur de la valve d'injection de gaz jusqu'à la surface du substrat. Lors de cette étape, des réactions en phase vapeur peuvent avoir lieu, elles sont dépendantes de la température de l'enceinte de réaction et plus localement de la température du substrat :
  - A une température d'enceinte supérieure à la température de décomposition du précurseur, une réaction homogène peut se mettre en place en phase gazeuse et entraîner la décomposition du précurseur et la formation d'espèces intermédiaires, de poudre et de sous-produits. La poudre est collectée sur le substrat et forme des centres de cristallisation. La couche mince formée adhère faiblement au substrat.
  - A une température d'enceinte inférieure à la température de décomposition du précurseur, la réaction de décomposition en phase vapeur est limitée dans l'enceinte mais active proche du substrat (si sa température est suffisante). Les molécules de gaz et les rares espèces intermédiaires diffusent jusqu'à la surface du substrat et suivent la réaction suivante :
    - Adsorption sur un site libre de la surface (physisorption).
    - Diffusion de la molécule vers un site stable et décomposition chimique.

- Incorporation de l'élément à déposer dans le réseau cristallin de la couche en cours de formation (chimisorption).
- Diffusion sur la surface et désorption des produits secondaires.
- Diffusion des produits de la réaction loin de la surface.

Ces différentes étapes peuvent être séparées en deux catégories : l'apport de matière et la réaction chimique de surface permettant l'incorporation de l'élément principal. C'est donc l'énergie apportée au système et le flux de réactif introduit dans le réacteur qui vont définir le mécanisme dominant la croissance de la couche mince et ses spécificités : croissance limitée par la cinétique des réactions de surface ou par le transfert de matière. Ces deux mécanismes sont étudiés plus en détails chapitre IV dans le cas de croissance Si/Si(100) par UHV-CVD (Ultra High Vacuum CVD).

Le système permettant l'apport d'énergie à la croissance, la géométrie du réacteur et du système de contrôle de la pression de travail ainsi que le type de précurseur, sont des points critiques définis par les spécificités d'utilisations du composant à réaliser. Plusieurs types de réacteurs ont donc été développés afin d'optimiser les conditions de dépôt en fonction des spécificités et du type de matériaux développés ainsi que du type de substrats utilisés<sup>1-8</sup>. Certains types de réacteurs sont développés pour la croissance spécifique de matériaux cristallins (UHV-CVD, Metal Organic CVD)<sup>9-11</sup> ou amorphes (Plasma Enhanced-CVD)<sup>3,12</sup> à des températures qui définissent le type de précurseur utilisé (halogéné, hydrogéné ou organométallique). L'utilisation de précurseurs toxiques, corrosifs, inflammables et/ou explosifs, a aussi entraîné le développement de réacteurs spécifiques tels que les réacteurs ESA-CVD (Electrostatique Spray Assisted CVD) ou C-CVD (Combustion-CVD)<sup>1</sup>. Le coût de production est aussi un élément déterminant dans le choix du réacteur, celui générée par l'utilisation d'un réacteur CVD conventionnel est relativement faible. Toutefois certaines applications imposent des contraintes qui nécessitent l'utilisation de réacteurs plus perfectionnés. L'utilisation de ces réacteurs, parmi lesquels les réacteurs LP-CVD (Low Pressure CVD), UHV-CVD, PE-CVD ou PA-CVD (Photon Assisted CVD)<sup>13</sup>, entraîne une augmentation des coûts de production. Pour contourner cette limitation des réacteurs plus simples tels que les réacteurs AA-CVD (Aerosol Assisted CVD) ou FA-CVD (Flame Assisted CVD) ont été développés pour certaines applications<sup>1</sup>. Les différents types de réacteurs utilisés lors de ce travail de thèse sont abordés ci-dessous :

- Un réacteur UHV-CVD (présenté dans la suite) a été utilisé pour l'étude et la réalisation de couches minces de c-Si sur Si(100). Ce type de réacteur CVD permet une croissance sous ultravide. Le substrat est chauffé par un four à filament. La température est mesurée via un thermocouple et un pyromètre. De nombreux groupes de recherche ont étudié la croissance de Si par UHV-CVD sur substrats de c-Si(100)<sup>14-16</sup>.
- Un réacteur MO-CVD (présenté chapitre V) a été utilisé pour la réalisation d'hétérostructure GaP/Si(100). Ces réacteurs sont dédiés à la croissance de matériaux par décomposition de précurseurs organométalliques. La croissance est réalisée à pression atmosphérique ou réduite (~ 0,1 atm). La température du

substrat est mesurée grâce à un thermocouple. De nombreux groupes de recherche ont étudié la croissance de GaP par MOVPE sur substrats de c-Si(100)<sup>17-20</sup>.

#### *b) Dépôt de silicium amorphe hydrogéné par PE-CVD*

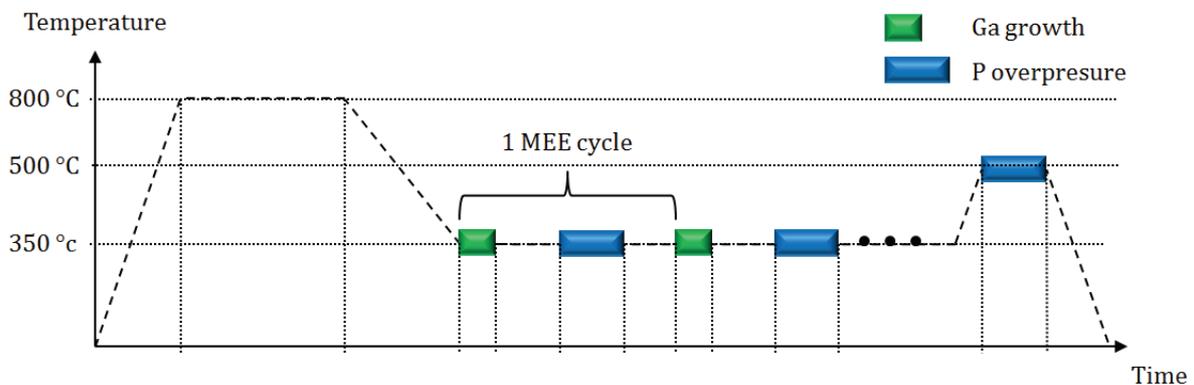
Un réacteur RF-PECVD a été utilisé pour le dépôt de couches minces de a-Si:H. Cette méthode est particulièrement utilisée pour le dépôt de ce matériau car elle permet d'obtenir des structures d'une grande qualité avec une bonne vitesse de croissance (0,1 nm/s) et un faible budget thermique<sup>3</sup>. La RF-PECVD fonctionne sur le même principe que la CVD classique. Le dépôt est réalisé en phase vapeur et le gaz précurseur généralement utilisé est le silane (SiH<sub>4</sub>). Le substrat est placé entre deux électrodes, l'établissement d'un champ électrique entre ces électrodes entraîne l'accélération des électrons et permet d'entamer la dissociation du silane lors du lancement du flux. Le champ électrique est modulé par un signal radiofréquence (13,56 MHz) pour éviter le phénomène de gravure de la surface du dépôt en cours de formation par les ions fortement énergétiques accélérés entre les électrodes. Mais surtout, la modulation du champ permet d'éviter les phénomènes de charges qui peuvent survenir et provoquer la création de décharges électriques entre le substrat et l'électrode qui lui fait face (généralement la cathode). Ces décharges peuvent fortement endommager la surface de l'échantillon. Lorsque les conditions de dépôt le permettent (pression < 1,6 kPa et haute puissance du champ entre les électrodes) un plasma composé d'électrons, d'ions et d'espèces ionisées s'établit<sup>3,21</sup>. Ces espèces vont venir percuter la surface et ainsi permettre la formation de la couche mince par adsorption. De plus, les chocs générés lors de la collision de ces espèces avec la surface permettent aussi d'apporter de l'énergie supplémentaire au dépôt en cours de formation. On dilue généralement le précurseur dans un gaz appelé gaz porteur, qui permet de faire varier la quantité de réactif introduite dans le réacteur en conservant un plasma dense. Du fait de l'utilisation de silane parfois complété de dihydrogène, le plasma généré lors du dépôt de la couche de a-Si:H est très riche en hydrogène atomique. Cette spécificité confère à la PE-CVD un fort pouvoir de passivation des surfaces lors des dépôts. Pour plus de détails sur la technique le lecteur pourra se reporter aux références<sup>1-3</sup>.

### II.1.2. Croissance par MBE (Molecular Beam Epitaxy)

La précision permise par la technique de croissance MBE (contrôle des dépôts et de la composition du matériau à la monocouche près) l'a rendu très célèbre et très utilisée par la communauté scientifique. Lors d'une croissance réalisée par MBE, les réactifs peuvent être obtenus à partir de sources solides ou gazeuses. Le réacteur est maintenu sous ultravide (environ 10<sup>-10</sup> Torr). Dès lors, les espèces atomiques évaporées (sources solides) ou décomposées (sources gazeuses) en direction du substrat possèdent une longueur moyenne de diffusion de l'ordre de plusieurs mètres, dans la direction du substrat. La distance source/substrat étant de quelques dizaines de centimètres, on peut alors considérer que le flux incident de matériau à déposer est un

jet de matière puisque les atomes et les molécules ne subissent quasiment pas de collision jusqu'à leur arrivée sur le substrat. La méthode de croissance généralement utilisée pour faire croître des alliages III-V est appelée méthode « des trois températures »<sup>22</sup>. Cette méthode est basée sur le fait que les éléments III (Ga, In, Al) ont une température d'évaporation supérieure aux éléments V (As, P). Ainsi, en imposant une température au substrat comprise entre ces deux températures de sublimation, les éléments III se condensent en arrivant sur la surface du substrat avec une faible ré-évaporation (coefficient de collage proche de 1). Les éléments V, quant à eux, ne peuvent s'incorporer sur le substrat qu'en présence d'éléments III.

Afin de mieux contrôler la croissance et d'optimiser la qualité cristalline de la couche épitaxiée, différentes séquences de croissance peuvent être utilisées<sup>23-25</sup> telle que la MEE<sup>26</sup> (Migration Enhanced Epitaxy). Un arrêt de croissance entre le dépôt d'atomes d'éléments III et V est effectué. Cet arrêt de croissance permet de donner le temps aux atomes de diffuser sur la surface du substrat, favorisant ainsi une croissance 2D.



**Figure 14- Séquence de croissance MEE.**

Pour cette étude, une séquence de croissance MEE a été développée et est présentée Figure 14. Avant la croissance, un traitement thermique est effectué afin de désorber l'hydrogène atomique généralement présent sur la surface du substrat. La croissance de GaP est initiée par le dépôt de gallium (Ga) (épaisseur  $\leq 1$  MonoCouche) suivi d'un arrêt de croissance de quelques secondes. Une phase de dépôt de phosphore est réalisée pour finaliser la monocouche de GaP. Cette séquence de croissance est réalisée plusieurs fois jusqu'à obtenir l'épaisseur de GaP visée (40 cycles MEE correspondent à une épaisseur de 10 nm de GaP). En fin de croissance, un recuit sous suppression de phosphore permet de finaliser la couche mince en lissant la surface.

Lors d'une croissance MBE conventionnelle de GaP, l'incorporation d'éléments dopant se fait de façon constante tout au long de la croissance. Le flux de dopant est assuré par une cellule contrôlable en température et un cache mécanique permet d'obtenir un arrêt net du dopage (temps de réponse du cache  $< 0,2$  s). Les cellules sont généralement préchauffées avant la croissance afin d'atteindre une température suffisamment élevée pour obtenir le dopage visé. Ainsi, lorsque la croissance commence le cache est ouvert et le dopage est effectif. Le niveau de dopage pouvant être atteint via l'incorporation de Si (dopage type n) ou Be (dopage type p) est difficilement supérieur à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans nos

conditions de croissance MBE conventionnelle. Afin de contourner cette limitation, une technique appelée «  $\delta$ -doping »<sup>27</sup> permet d'atteindre des niveaux de dopages beaucoup plus importants. Cette technique consiste à venir doper localement chaque monocouche de GaP. Ainsi, la croissance est "découpée" en plusieurs phases comme pour le cas d'une croissance MEE. On peut alors contrôler le dopage de la couche déposée via l'équation (1):

$$N = \frac{N^{2D}}{\tau \cdot v_g} \quad (1)$$

Avec  $\tau$  le temps d'évaporation de dopant pour une température de cellule de dopant donné,  $N^{2D}$  est le dopage d'une monocouche,  $N$  est le dopage total de la couche déposée et  $v_g$  la vitesse de croissance.

En fixant le temps d'évaporation de dopant et la vitesse de croissance on pourra connaître le dopage d'une monocouche devant être visée pour obtenir le dopage totale de la couche souhaité. Le dopage de la monocouche est alors ajusté en faisant varier la température de la cellule de dopant (autrement dit le flux d'atomes de dopant envoyé sur le substrat). Toutefois, une étude portant sur l'incorporation du dopant dans GaP nous a permis de montrer que lorsque celle-ci était effectuée pendant la phase de dépôt de Ga, de meilleures propriétés structurales sont obtenues (pour plus de détails voir le Chapitre V). Les croissances réalisées au laboratoire FOTON ont donc été réalisées avec cette variante du «  $\delta$ -Doping », le dopage n'étant pas effectué pendant la phase d'arrêt de croissance mais seulement pendant la phase de dépôt de gallium de la séquence MEE.

### II.1.3. Le bâti de croissance du laboratoire FOTON

Une partie des hétérostructures GaP/Si étudiées ont été réalisées grâce à un bâti de croissance particulier composé de deux réacteurs de croissance reliés entre eux par un tunnel de transfert sous ultravide (voir la Figure 15).

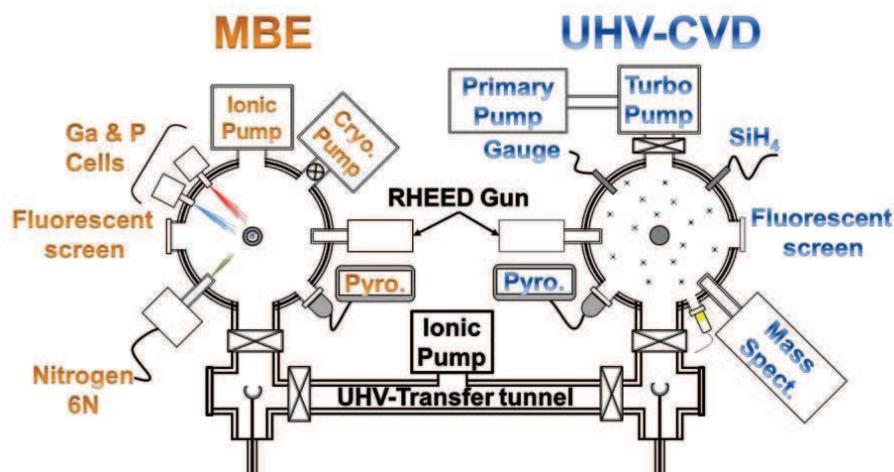


Figure 15- Représentation schématique du bâti de croissance UHV-CVD / MBE du laboratoire FOTON.

L'un des objectifs de ce bâti est de réaliser la croissance de couches tampon de silicium sur substrat de Si afin d'enterrer les contaminations de surface et d'agir sur la structuration et la passivation de leur surface. Après cette étape, les substrats sont transférés sous ultravide au bâti MBE pour une reprise III-V.

#### *a) Réacteur UHV-CVD*

Le premier réacteur, un bâti UHV-CVD de la marque RIBER, permet la croissance de silicium par décomposition du Silane ( $\text{SiH}_4$ ) sur la surface du substrat sous ultravide. Ce réacteur dispose d'un four permettant de chauffer le substrat par effet Joules et de faire des recuits *in-situ*. La température du substrat, contrôlée par un pyromètre et un thermocouple, peut être variée de 50 °C à 1000 °C. Le porte échantillon est monté sur un moteur permettant ainsi la rotation du substrat (meilleure homogénéité des croissances et des traitements thermiques). Afin d'assurer un vide optimal, le bâti est connecté à un système de pompes (voir la Figure 15) permettant d'atteindre une pression de base de  $10^{-10}$  Torr et une pression de travail comprise entre  $10^{-6}$  Torr et  $10^{-4}$  Torr. Un système de « by-pass » permet de passer en régime LP-CVD (de  $10^{-4}$  Torr à  $10^{-2}$  Torr). Ce réacteur dispose de cinq lignes d'injection de gaz actifs ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{AsH}_4$  dilué,  $\text{B}_2\text{H}_6$  dilué et  $\text{H}_2$ ) contrôlées par des débitmètres massiques. La pression est mesurée par des jauges de type Baratrons. La surface de croissance du silicium peut être caractérisée par RHEED. Les homoépitaxies de silicium sont en général effectuées à une température de substrat de l'ordre de 800 °C<sup>14-28</sup>. A une telle température, les espèces adsorbées sur les parois du bâti sont susceptibles de désorber et d'être incorporées dans le dépôt en cours de croissance. Ainsi, un spectromètre de masse est installé sur le réacteur afin de pouvoir identifier les espèces présentes dans l'enceinte de croissance et de s'assurer de la « propreté » de celle-ci.

#### *b) Réacteur MBE*

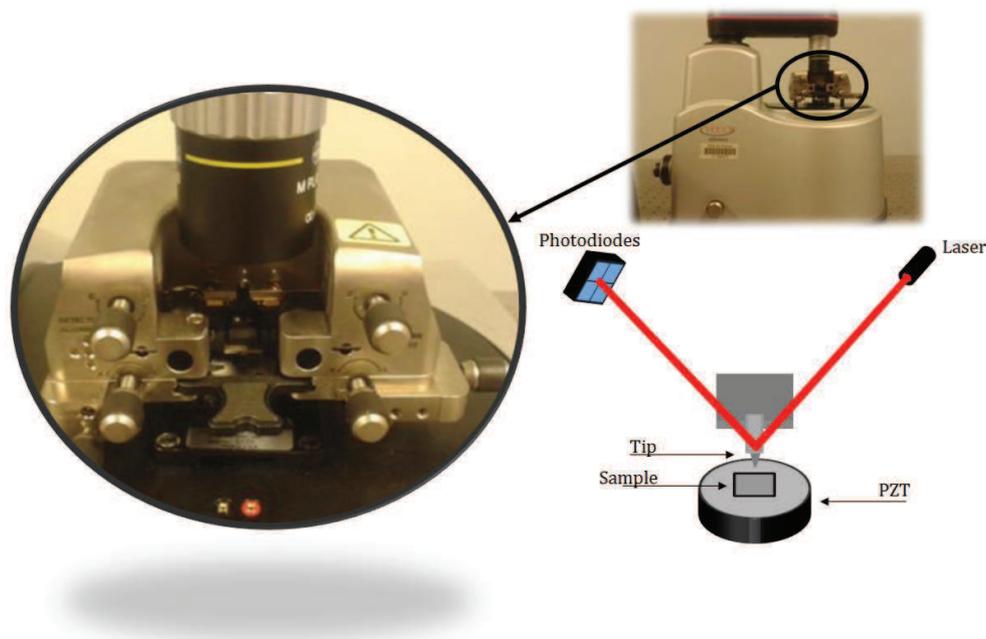
Le réacteur UHV-CVD est raccordé à un réacteur MBE via un tunnel de transfert sous ultravide ( $10^{-9}$  Torr) assuré par une pompe ionique. Ce tunnel de transfert permet de limiter la contamination de la surface du substrat pendant le transfert entre les deux réacteurs. Le réacteur MBE est connecté à un système de pompage (voir Figure 15) permettant un vide de base de  $10^{-10}$  Torr et une pression de travail comprise entre  $10^{-5}$  Torr et  $10^{-7}$  Torr. Le réacteur dispose de quatre cellules à sources solides pour les éléments III, de deux cellules de dopants : silicium pour le dopage de type n et béryllium pour celui de type p. Il dispose aussi de cellules à sources solides qui assurent la décomposition thermique des molécules tétramère  $\text{AsH}_3$  et  $\text{PH}_3$  en dimères  $\text{As}_2$  et  $\text{P}_2$ . Les flux sont contrôlés par des débitmètres massiques. Ce réacteur dispose aussi d'un RHEED permettant la caractérisation *in-situ* des premières monocouches déposées.

## II.2. Techniques de caractérisations.

### II.2.1. Caractérisations structurales

#### a) Microscopie à Force Atomique

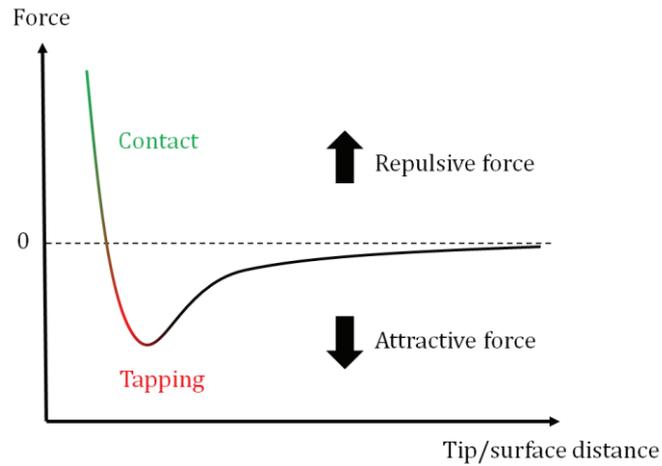
La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation permettant d'obtenir la topographie de la surface d'un échantillon. Cette technique peut être réalisée à l'ambient ou sous vide et est très simple d'utilisation du fait qu'aucune préparation particulière de l'échantillon n'est nécessaire. L'AFM utilisé lors de ce travail de thèse est un AFM Veeco di Innova 2007, présenté sur la Figure 16, permettant de réaliser des images à l'ambiante jusqu'à  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  avec une résolution latérale de 15 nm et une résolution verticale de 0,2 nm.



**Figure 16 – Photo de l'AFM utilisé dans le cadre de ce travail et représentation schématique de son fonctionnement.**

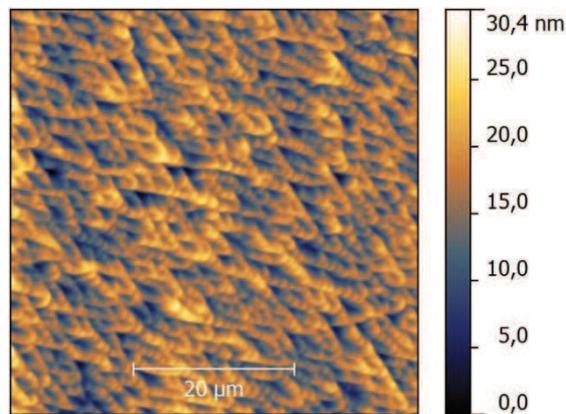
Le principe de fonctionnement de l'AFM consiste à utiliser une pointe ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou Si) fixée à un levier déformable pour sonder la surface de l'échantillon par le biais de l'interaction pointe/surface. En fonction du type d'échantillon analysé, cette interaction peut être de différentes natures : force de Van Der Waals, capillarité, électrostatique ou magnétique. La pointe utilisée possède un rayon de courbure de l'ordre de quelques nanomètres et permet ainsi de caractériser la surface de l'échantillon avec une grande précision. Afin de pouvoir obtenir les variations de hauteur de la pointe (correspondant aux variations de hauteur sur la surface observée), un faisceau laser est focalisé sur le levier. La réflexion de ce laser est envoyée sur un détecteur composé de 4 photodiodes. Ces photodiodes permettent d'enregistrer les variations spatiales et l'intensité du faisceau laser réfléchi sur le levier. Pour effectuer le balayage de la surface, l'échantillon est placé

sur un support fixé à un tube cylindrique piézoélectrique qui permet de contrôler très précisément son déplacement suivant les axes X, Y et Z. Un système de rétroaction permet de maintenir la distance pointe/surface fixe pendant le balayage. L'AFM peut être utilisé suivant deux modes de fonctionnement dépendant de la force d'interaction entre la pointe et la surface (voir la Figure 17): le mode contact et le mode non-contact (mode « tapping »).



**Figure 17- Profil de force de l'interaction pointe/surface rencontré dans les différents modes d'utilisation d'un AFM.**

Dans le cas du mode contact, la pointe et la surface de l'échantillon sont en quasi contact permanent pendant le balayage. Ce mode se base sur le principe de répulsion interatomique de Van Der Waals. La distance entre la pointe et l'échantillon est fixée et c'est l'interaction répulsive qui permet d'obtenir la topographie de la surface observée. Dans le cas du mode non-contact, le levier vibre à haute fréquence. La pointe et la surface ne sont pas en contact constant, les interactions de répulsion et d'attraction pointe/surface sont alors utilisées pour sonder la surface. Le mode non-contact est principalement utilisé pour sonder des surfaces fragiles qui pourraient être endommagées par la réalisation d'un balayage en mode contact.

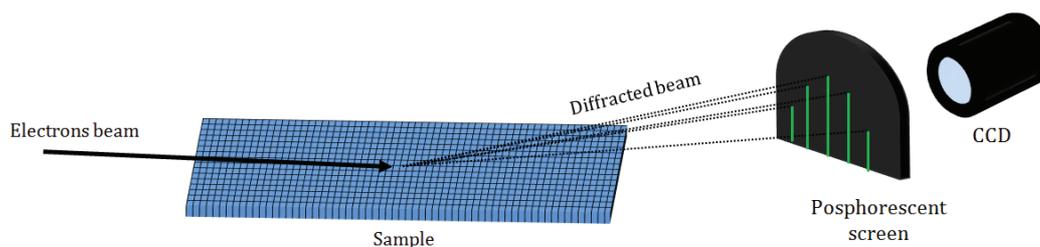


**Figure 18 - Image AFM 50x50 µm<sup>2</sup> d'une surface de silicium après une homoépitaxie par UHV-CVD.**

La Figure 18 présente un exemple d'image AFM obtenue par caractérisation d'une surface de silicium. Le programme de traitement d'image permet de calculer la rugosité de surface RMS (Root Mean Square) mais aussi d'obtenir le profil d'amplitude de la structuration de surface observée. Lorsque la surface présente une structuration de surface 3D avec par exemple la formation d'ilots, la géométrie moyenne et la densité surfacique des ilots peuvent être obtenues.

*b) Réflexion d'électrons de haute énergie.*

La technique de caractérisation RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) permet de sonder la surface de l'échantillon in-situ, pendant la croissance de la couche épitaxiée. Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons accéléré sous haute tension (10 à 30 kV), en incidence rasante (0,3-0,5°) sur la surface de l'échantillon. Comme le montre la Figure 19, le faisceau diffracté est projeté sur un écran phosphorescent, permettant ainsi d'observer la figure de diffraction correspondant à la surface en cours de croissance. Une caméra CCD placée face à cet écran permet d'enregistrer la figure de diffraction obtenue.



**Figure 19 – Représentation schématique du fonctionnement d'un RHEED**

Du fait de la faible pénétration du faisceau dans la structure, on peut considérer que le faisceau est diffracté par les premières monocouches de surface uniquement. L'image obtenue correspond à la surface observée dans l'espace réciproque, elle est représentée par une série de lignes passant par les nœuds de la maille réciproque et perpendiculaire à la surface observée. L'intersection de ces lignes avec la sphère d'Ewald permet d'obtenir les différentes zones de Laue, représentées sur la Figure 20. La diffraction est effective lorsque la condition de Laue est vérifiée (le vecteur de diffraction ( $k'-k$ ) est un vecteur du réseau réciproque), autrement dit quand les lignes interceptent une sphère d'Ewald dont le rayon est de  $2\pi/\lambda$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau d'électrons pouvant être calculé par l'équation (2) :

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot V}} = \sqrt{\frac{150,4}{E(eV)}}$$

(2)

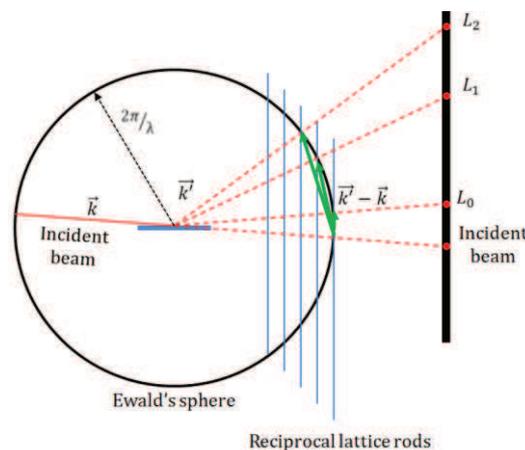
Avec :

h la constante de Boltzmann ;

m et e, respectivement, la masse et la charge de l'électron ;

V, la tension appliquée.

Dans le cas d'une surface monocristalline parfaitement plane, le motif de diffraction obtenu est un ensemble de points plus ou moins allongés suivant leur position sur la sphère d'Ewald, comme le montre la Figure 21-(a). Toutefois, du fait que la sphère d'Ewald possède une épaisseur finie, que la surface n'est pas parfaitement plane et que le diamètre de la sphère d'Ewald est plus important que l'espacement entre lignes du motif de diffraction, on obtient généralement une figure de diffraction composée de lignes allongées possédant une certaine largeur (Figure 21-(b)). La technique de caractérisation RHEED permet d'obtenir différents types d'informations sur l'état de surface de la couche mince en cours de croissance. La forme du motif de diffraction va permettre une identification de l'état de surface mais va aussi permettre de caractériser le mode de croissance rencontré lors du dépôt. Dans le cas d'un mode de croissance Frank-Van Der Merwe (2D) le motif de diffraction est composé de lignes verticales, périodiques et parallèles les unes par rapport aux autres (cf. Figure 21-(a-e)). Dans le cas d'une croissance Volmer-Weber (3D), la présence d'amas d'atomes sur la surface entraîne une diffraction par le volume et la formation de tache de Bragg, le motif est alors composé de taches arrondies (cf. Figure 21-(f)). Dans le cas d'une croissance Stranski-Krastanov (2D-3D) le motif sera au départ 2D puis 3D au-delà de l'épaisseur critique.

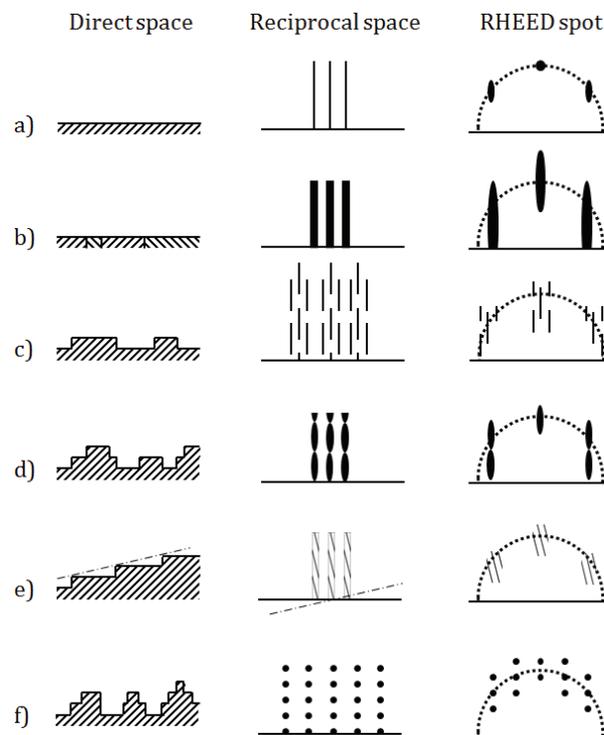


**Figure 20 – Représentation schématique de la formation d'une figure de diffraction obtenue grâce au RHEED.  $L_0$  correspond à l'ordre zéro de la zone de Laue,  $L_1$  et  $L_2$  représentent le premier et second ordre respectivement.**

Le RHEED permet aussi de caractériser la reconstruction de surface de la couche déposée. Les atomes de surfaces possèdent des liaisons non satisfaites appelées liaisons pendantes. La présence de ces liaisons pendantes entraîne une augmentation de l'énergie de surface. Pour diminuer cette énergie, les atomes de surface vont créer des liaisons entre eux, induisant une structuration de la surface différente de la structure cristalline du matériau. Dans le cas du Si(001), la reconstruction de surface généralement observée est une 2x1 représentative de la formation de dimère de Si en surface. Cette reconstruction se nomme (2x1) car la périodicité du motif est deux fois plus grande dans une direction azimutale donnée (dans ce cas [110]) que dans la

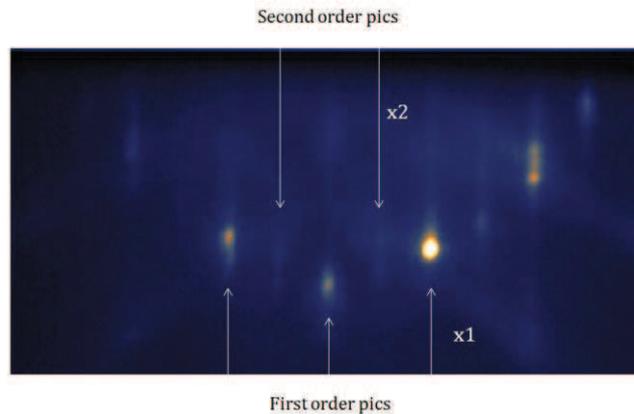
direction qui lui est perpendiculaire ([1-10]) (pour plus de détails voir le chapitre IV). Ainsi, le motif de diffraction est composé de lignes verticales, parallèles entre elles et distantes de  $2\pi/a_{Si}$ , mais dont l'intensité est différente d'une ligne à l'autre. On distingue ainsi des réflexions intenses et des réflexions faibles, correspondant à la périodicité anisotrope du motif comme le montre la Figure 22.

En s'intéressant aux oscillations d'intensité du faisceau d'électrons on peut obtenir la vitesse de croissance de la couche en cours de dépôt (pour une croissance 2D). La complétion progressive de la monocouche s'accompagne d'une variation de l'intensité du faisceau réfléchi. Lorsque la monocouche est complète, la surface est faiblement rugueuse et l'intensité du faisceau est maximum. Lorsque la monocouche suivante commence à se former, l'intensité du faisceau diminue du fait de l'augmentation de la rugosité de surface. Arrivé à mi-parcours de la croissance de la monocouche, l'intensité augmente progressivement avec la complétion de la monocouche en cours jusqu'à obtenir de nouveau l'intensité maximum lorsque celle-ci est entièrement formée.



**Figure 21 – Représentation schématique des figures de diffractions obtenues par RHEED pour différents types de surfaces : (a) Surface plane monocristalline, (b) surface plane poly-cristalline, (c) surface à deux niveaux, (d) surface multi-niveaux, (e) surface vicinal, (f) surface 3D. Tirée et modifiée de S. Hasegawa <sup>29</sup>.**

Les substrats utilisés comme support de croissance ne sont pas parfaitement plans mais possèdent généralement un angle de désorientation qui se traduit par une structuration de la surface sous forme de marche comme le montre la Figure 21-(e). Si l'angle d'incidence du faisceau d'électron est suffisamment petit, on peut caractériser cette structuration de surface, comme le montre J. Zhu *et al.*<sup>30</sup>. On peut alors calculer la largeur moyenne des marches. Ce dernier point sera abordé plus en détails le Chapitre IV.



**Figure 22- Figure de diffraction obtenue pour une surface de Si(001) 2x1/1x2 observée par RHEED.**

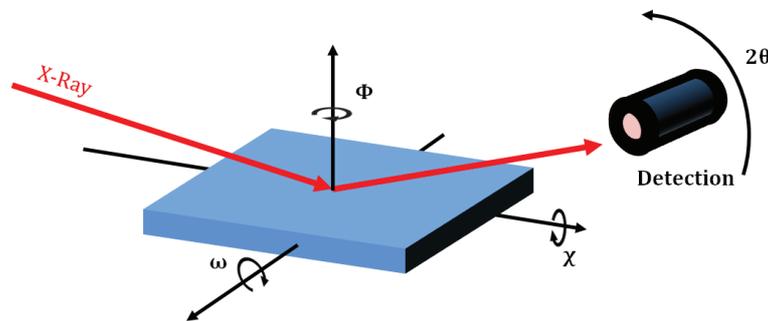
*c) Diffraction de Rayons X – Figure de pôles*

La diffraction de rayon X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive très utilisée pour la caractérisation de couches minces. Elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur la structure de la couche mince étudiée (épaisseur de la couche, état de contrainte, structure cristalline, densité de défauts, identification des défauts ...). Cette technique est basée sur le fait que l'état cristallin est caractérisé par une répartition ordonnée d'atomes. Le cristal est constitué de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires  $\{h,k,l\}$ . Les distances inter-réticulaires, notée  $d$ , dépendent de la disposition et du paramètre de maille du réseau cristallin. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est satisfaite ( $n\lambda = 2d \sin \theta_n$ ).

Pour que la diffraction soit effective, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier  $n$ . Dans ce cas le faisceau de rayons X est dévié suivant un angle égal à l'angle d'incidence  $\theta_n$  et est caractéristique de la distance inter-réticulaire. Ainsi, la méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X et à mesurer l'intensité diffractée selon l'orientation de l'échantillon dans l'espace et l'angle de diffraction. Les différentes orientations sont présentées sur la Figure 23. Les rayons X diffractés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions de l'espace. On enregistre alors l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau.

Différentes méthodes utilisant la diffraction des rayons X ont été développées suivant les besoins (haute résolution, forte sensibilité, résolution en énergie, résolution temporelle...) et la nature des échantillons (couches minces, poudres...) : scan  $\omega$ - $2\theta$ , scan transverse, RSM. Pour plus de renseignements sur ces différentes techniques, le lecteur pourra se reporter aux références <sup>31,32</sup>. Dans le cadre de ce travail, la DRX a été utilisée

pour caractériser la présence d'un type de défaut particulier (les micro-macles, notées MTs) dans les couches minces étudiées via la réalisation de figures de pôles.



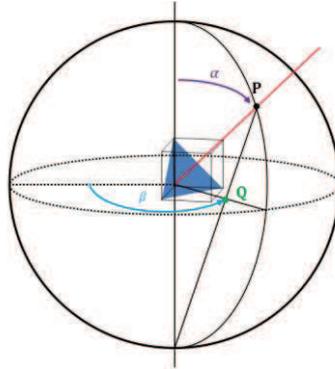
**Figure 23 – Représentation schématique des différentes rotations permises par l'utilisation du goniomètre Bruker D8.**

Pour réaliser ces caractérisations, un diffractomètre Bruker D8, équipé d'un miroir de Gobel multicouches permettant de rendre le faisceau parallèle dans la direction horizontale, a été utilisé. Il comporte des fentes Sollers ( $2,5^\circ$ ) pour limiter la divergence verticale. Le faisceau habituellement utilisé est d'environ 12 mm dans la direction verticale et de 1 mm dans la direction horizontale. Nous avons rajouté un jeu de fentes limitant sa hauteur à 2 mm afin d'obtenir un faisceau quasi-ponctuel et de limiter le bruit de fond. Un détecteur Lynx Eye disposant d'une ouverture ajustable d'au plus 12 mm dans la direction horizontale ( $2\theta$ ) et de 15 mm dans la direction verticale, est utilisé en mode détection de point avec une ouverture horizontale de 8 mm. Un filtre de nickel est utilisé pour diminuer la contribution de la raie  $K_\beta$  et garder la raie  $K_\alpha$  du cuivre à une longueur d'onde de 0,154184 nm. Une seconde fente Sollers est ajoutée entre le filtre Ni et le détecteur afin d'optimiser le rapport signal/bruit. Le goniomètre sur lequel est placé l'échantillon permet d'effectuer les trois translations basiques X, Y et Z ainsi que les rotations en  $\omega$ ,  $2\theta$  (détecteur),  $\phi$  et  $\chi$  (voir la Figure 23). L'angle  $\omega$  correspond à l'angle d'incidence du faisceau sur la surface de l'échantillon lorsque  $\chi$  est nul, et  $2\theta$  est l'angle entre le faisceau diffracté sur la surface de l'échantillon et le détecteur. Les angles  $\phi$  et  $\chi$  correspondent respectivement aux rotations polaire et azimutale.

La figure de pôles est une projection stéréographique qui permet d'obtenir la distribution d'orientations d'une famille de plans du cristal. On place l'échantillon et le détecteur de rayons X dans la position de diffraction avec l'angle de Bragg  $\omega$  correspondant aux conditions de diffraction du rayonnement utilisé sur les plans à observer. Pendant la mesure, le détecteur ( $2\theta$ ) et l'angle  $\omega$  restent fixes et l'échantillon est soumis à un balayage  $\phi$  avec une inclinaison en  $\chi$  croissante.

En projection stéréographique, le plan diffractant est représenté par le pôle de sa normale (voir la Figure 24). La projection stéréographique peut être décrite de la façon

suivante : soit une sphère entourant le cristal à caractériser, le point P est l'intersection de la normale à un plan (hkl) du cristal avec la sphère.

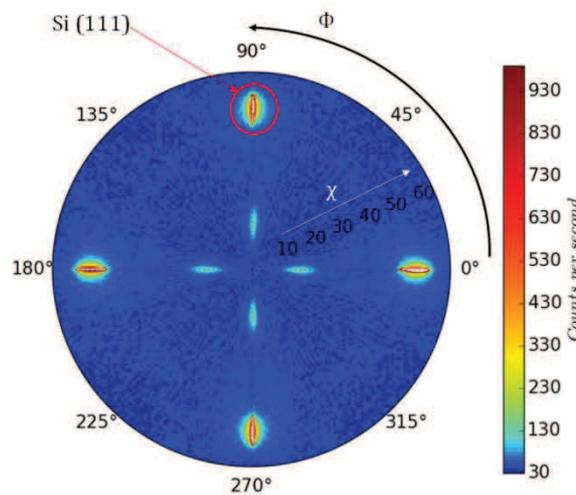


**Figure 24 – Exemple de la projection stéréographique d'un point appartenant à un plan (111) d'un cristal cubique.**

Ce point, appelé pôle est repéré par l'angle  $\alpha$  entre le plan de mesure et la normale à l'échantillon, et par l'angle  $\beta$  de rotation autour de la normale à l'échantillon. Ces angles sont reliés aux angles de mesure  $\chi$  et  $\phi$  par les relations (3) ; (4).

$$\chi = \frac{\pi}{2} - \alpha ; \Phi = \beta \quad (3) ; (4)$$

Le point Q est la projection du point P sur le plan équatorial, appelé projection stéréographique. La Figure 25 présente une figure de pole réalisée pour une couche de GaP déposée sur Si(001) nominal.



**Figure 25 – Figure de pôles obtenues pour une hétérostructure GaP/Si(001). Le substrat utilisé est nominal et la figure de pôles a été réalisée pour les plans (111) du Si et du GaP.**

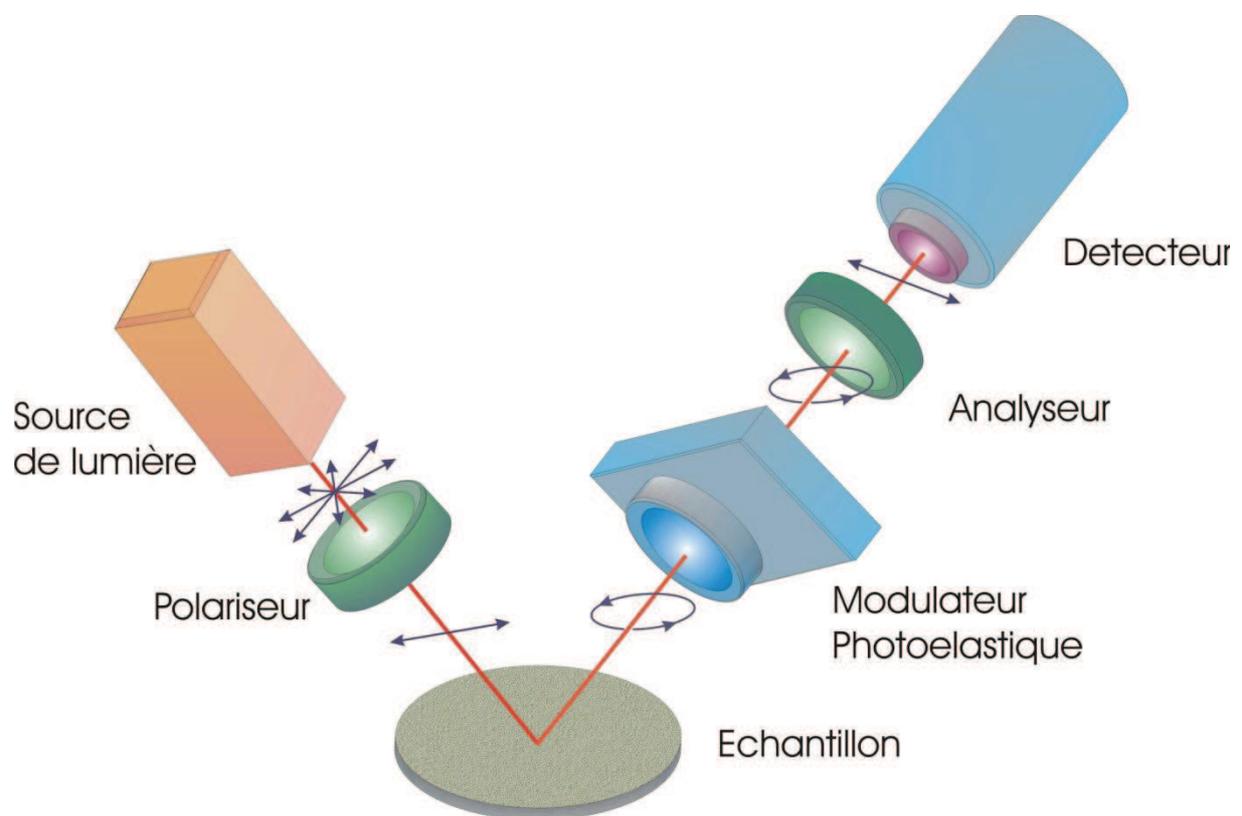
Les quatre pics de diffractions intenses représentent les projections stéréographiques des quatre orientations de plans Si{111}. Les réflexions GaP(111) de phase nominale et Si(111) sont considérées comme confondues dans ces conditions de travail. Les quatre

pics de diffraction au centre de la projection représentent les contributions dues à la présence de micro-macles dans le GaP.

## II.2.2. Caractérisations optiques et électriques.

### a) Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique dédiée à la caractérisation des couches minces qui a de nombreuses applications. Cette technique utilise une gamme plus ou moins large du spectre électromagnétique et permet de sonder à différentes échelles et à différentes énergies les propriétés intrinsèques (indice, constante diélectrique, densité de charges, énergie et force d'une liaison) ainsi que certaines propriétés topographique (épaisseur, porosité, composition d'un mélange, rugosité) d'un échantillon.



**Figure 26 - Ellipsomètre à modulation de phase <sup>33</sup>.**

Lors d'une mesure ellipsométrique, on analyse le changement de polarisation du rayonnement électromagnétique après sa réflexion sur la surface polie de l'échantillon. Lors de ce travail de thèse un ellipsomètre Horiba-Jovin Yvon UVISEL à module de phase a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des couches minces étudiées. La Figure 26 présente une représentation schématique du fonctionnement d'un ellipsomètre. Un rayonnement poly-chromatique généré par une lampe Xénon est polarisé et envoyé sur l'échantillon. Les réflexions du faisceau passent ensuite à travers un modulateur photoélastique qui permet d'introduire un temps de pause dans le signal lumineux et de changer son état de polarisation. Le signal est ensuite analysé par un autre polariseur

avant d'arriver sur le détecteur composé d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur. Les changements d'état de polarisation du faisceau réfléchi sont déterminés par les deux angles  $\Delta$  et  $\Psi$  qui sont directement reliés aux propriétés physiques du matériau étudié via différents modèles. Dans le cas de l'analyse de couches minces de GaP/c-Si, le modèle utilisé est le modèle ellipsométrique Jellison et Modine <sup>34</sup>.

### *b) Spectrométrie*

Un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 1050, présenté sur la Figure 27, a permis de mesurer la réflectivité et la transmission des couches minces étudiées. L'analyse spectrométrique a été réalisée sur la plage de longueur d'onde UV-Visible-IR (250-1200nm) avec un pas de 10 nm pour tous les échantillons mesurés.



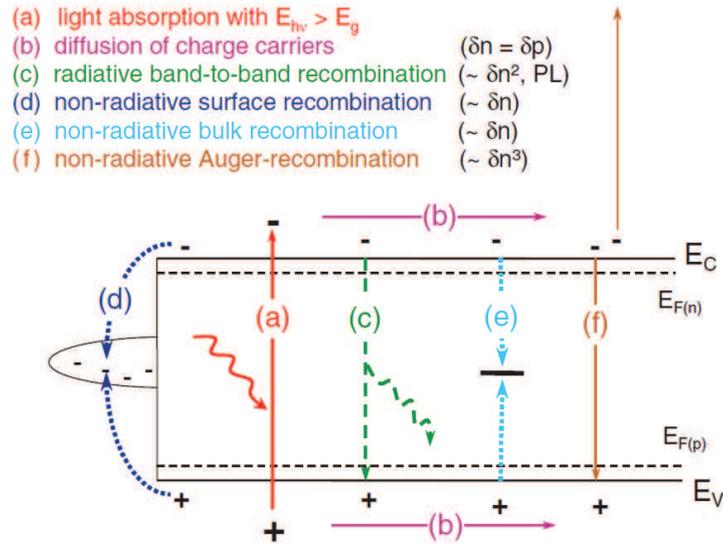
**Figure 27 - Spectromètre Perkin-Elmer Lambda 1050.**

### *c) Mesure de temps de vie effectif*

Lorsqu'une cellule PV est placée sous illumination, l'excitation induite entraîne la génération de porteurs de charges libres qui vont pouvoir se déplacer et participer au courant. Toutefois, une forte densité de défauts dans le volume du substrat ou une mauvaise passivation des interfaces (présence d'une forte densité de liaisons pendantes) de la structure peuvent entraîner des pertes de courant dues aux recombinaisons des paires électrons/trous. Plusieurs phénomènes de recombinaisons ont été identifiés et sont présentés sur la Figure 28.

Les recombinaisons de volume <sup>35</sup>:

- Les recombinaisons radiatives, qui correspondent à la transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence par émission d'un photon.
- Les recombinaisons *Auger*, qui correspondent à des recombinaisons bande à bande qui fait intervenir trois porteurs de charges. Contribution importante à fort courant et fort dopage.
- Les recombinaisons *Shockley-Read-Hall (SRH)*, qui correspondent aux recombinaisons faisant participer un niveau d'énergie placé dans la bande interdite. Ce niveau d'énergie correspond à la présence de défauts ou d'impuretés dans la structure cristalline du semi-conducteur. Lors de ce phénomène, l'énergie en excès est dispersée sous forme vibratoire (génération d'un phonon).



**Figure 28 – Schématisation des différents mécanismes de recombinaisons dans un semi-conducteur sous forte illumination : (a) excitation d'un porteur de charge, (b) diffusion d'un porteur de charge, (c) recombinaison bande à bande, (d-e) recombinaison SRH de surface et de volume, et (f) recombinaison Auger. Tirée de Sark et al.<sup>36</sup>.**

Ces différents types de recombinaisons forment les recombinaisons de volume, la quantité de porteurs minoritaires en excès qui se recombinent en fonction du temps et du volume peut donc s'écrire:

$$U_{bulk} = \frac{\Delta n}{\tau_{bulk}} = \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Aug}} + \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}} \quad (5)$$

Avec

$U$  le taux de recombinaison

$\Delta n$  la densité de porteurs minoritaires en excès

$\tau$  le temps de vie

Les recombinaisons de surface :

La surface d'un semi-conducteur comporte généralement de nombreux défauts (liaisons pendantes et/ou défauts de volume émergeant) et éléments contaminants qui sont responsable de recombinaisons. Ces recombinaisons de surfaces assistées par les défauts sont définies de la même manière que les recombinaisons de volume de type *Shockley-Read-Hall*. Le taux de recombinaisons de surface est défini selon l'équation (6)<sup>37</sup>:

$$U_{surf} = \frac{(n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_i}{s_{p0}} + \frac{p_s + p_i}{s_{n0}}} \quad (6)$$

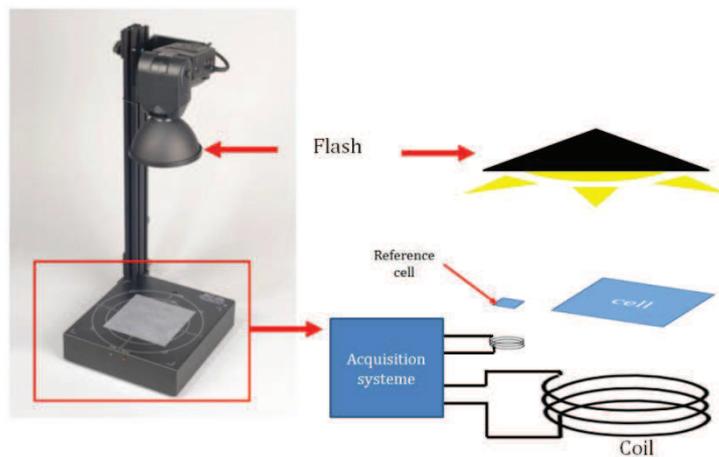
Avec :

$n_s$  et  $p_s$  les densités surfaciques d'électrons et de trous.

$S_{n_0}$  et  $S_{p_0}$  les vitesses de recombinaison de surface fondamentales des électrons et des trous.

$n_i = \frac{N_i}{W}$  avec  $N_i$  la concentration de porteurs de charge volumique du semi-conducteur et  $W$  l'épaisseur de l'échantillon.

Toutes ces contributions permettent de définir le temps de vie effectif  $\tau_{eff}$ , qui représente ainsi la durée de vie moyenne d'un porteur de charge libre généré sous illumination dans le semi-conducteur. Afin de d'obtenir ce temps de vie effectif expérimentalement, une technique de caractérisation sans contact a été développée dans les années 90 par R. A. Sinton, A. Cuevas et M. Stuckings<sup>38</sup>: la technique de caractérisation QSSPC (Quasi Steady-State PhotoConductance) qui est présentée schématiquement sur la Figure 29. Grâce à une bobine placée sous l'échantillon et reliée à un pont RF, un champ magnétique est imposé à l'échantillon. Un pulse lumineux est envoyé sur l'échantillon et permet de faire varier sa conductivité par photogénération de porteurs de charge. La variation de la conductivité de l'échantillon entraîne une variation du champ magnétique de la bobine induisant une variation de courant dans le pont RF.



**Figure 29 – Appareillage de mesure du temps de vie effectif SINTON.**

On peut ainsi déterminer la conductance  $\sigma_L$  de l'échantillon, correspondant à la variation de la densité de porteurs de charges tels que :

$$\sigma_L = q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p)W = q\Delta n(\mu_n + \mu_p)W \quad (7)$$

Avec :

$q$  la charge élémentaire,

$\Delta n$  et  $\Delta p$  les électrons et trou photogénérés ( $\Delta n = \Delta p$ ),

$\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous,

$W$  l'épaisseur de l'échantillon.

La génération d'électrons et de trous dans la structure doit être balancée, c'est-à-dire que le courant photogénéré doit être égale au courant de recombinaison. On peut donc exprimer le courant total  $J_{ph}$  en fonction du temps de vie des porteurs minoritaires  $\tau_{eff}$  tels que :

$$J_{ph} = \Delta n q W / \tau_{eff} \quad (8)$$

Grâce aux deux équations précédentes on peut ainsi remonter à  $\tau_{eff}$  :

$$\tau_{eff} = \sigma_L / (J_{ph}(\mu_n + \mu_p)) \quad (9)$$

La conductance de l'échantillon étant déjà connue grâce à la variation de courant dans le pont RF et la densité de courant photogénéré pouvant être obtenue grâce à une cellule étalon, on peut donc obtenir  $\tau_{eff}$ .

### II.2.3. Caractérisations des dispositifs

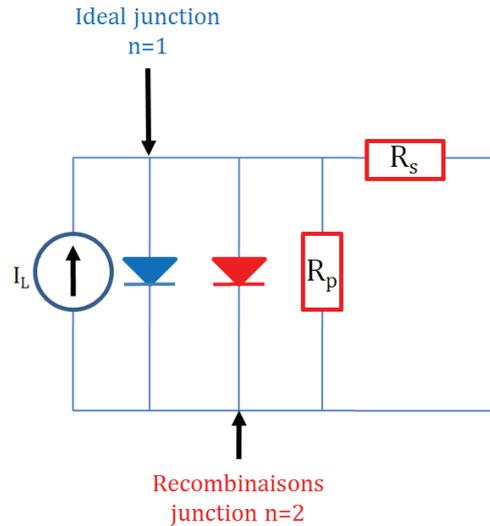
#### a) Caractéristique courant-tension

Afin de décrire le comportement d'une hétérojonction hors équilibre thermodynamique (soumis à une tension extérieure), il est nécessaire d'étudier les courants résultants du déplacement des porteurs de charge. Ce déplacement de charges se fait sous l'action d'une force dont l'origine peut être un champ électrique (courant de conduction) ou une excitation électromagnétique (courant de diffusion).

La réalisation de plots métalliques sur chaque face de la structure permet d'extraire les porteurs de charge en mouvement et de tracer la caractéristique courant-tension  $I(V)$ . En divisant le courant obtenu par la surface d'extraction des porteurs de charge on peut ainsi obtenir la densité de courant en fonction de la tension appliquée, notée  $J(V)$ .

La caractéristique courant-tension d'une cellule PV peut être décrite suivant un modèle à une ou deux diodes<sup>39-41</sup>. Ces modèles sont composés de deux équations : caractéristique  $J(V)$  sous obscurité et sous illumination. Les équations (10) et (11) présentent le modèle à deux diodes. Le modèle à une diode prend pour hypothèse un facteur d'idéalité de diode  $n$  constant. En Réalité, la mesure du facteur d'idéalité va dépendre de la tension qui traverse la cellule.

La Figure 30 présente le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire en prenant en compte la seconde diode représentant les recombinaisons. A forte tension, la contribution des recombinaisons aux pertes de courant n'est pas suffisante pour avoir un impact visible.



**Figure 30 – Schéma équivalent d'une cellule solaire sous illumination suivant le modèle à deux diodes.**

A faible tension, ces contributions deviennent aussi importantes que le courant qui traverse la cellule, leur impact devient important sur les variations de la caractéristique  $J(V)$ . En générale, la première diode représente une diode idéale ( $n_1 = 1$ ) dont le courant est dominé par la conduction et la deuxième diode représente le courant de génération/recombinaisons ( $n_2 \approx 2$ ). Le terme représentant la densité de courant photogénérée est pris en compte uniquement sous illumination.

$$J = J_{01} \left( e^{\frac{V - R_s J}{n_1 k_b T}} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\frac{V - R_s J}{n_2 k_b T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_p} \quad (10)$$

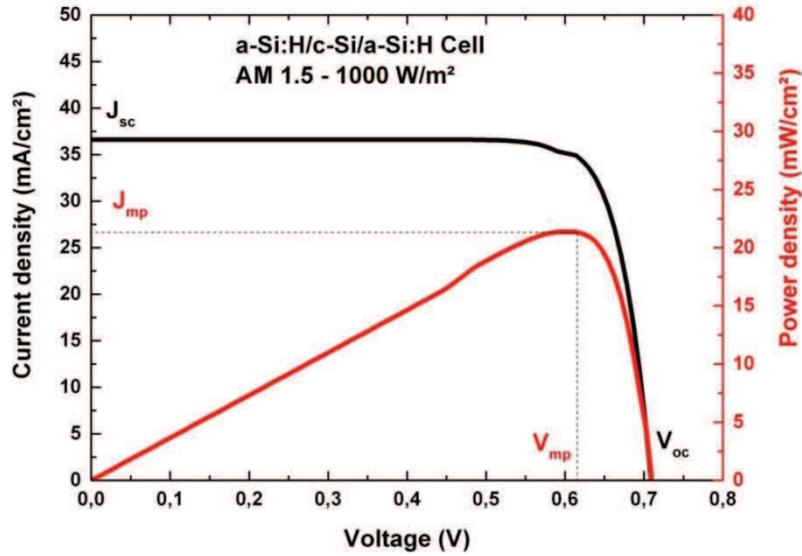
$$J = J_{01} \left( e^{\frac{V - R_s J}{n_1 k_b T}} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\frac{V - R_s J}{n_2 k_b T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{ph} \quad (11)$$

Avec:

$J_{01}$  et  $J_{02}$  les courants de saturation des deux diodes,  
 $n_1$  et  $n_2$  les facteurs d'idéalité des deux diodes,  
 $R_s$  et  $R_p$  respectivement les résistances série et parallèle,  
 $J_{ph}$  le courant photogénéré.

A partir de la caractéristique  $J(V)$  sous obscurité (courant de conduction), on peut connaître la qualité de la structure étudiée mais aussi la qualité de la prise de contacts électriques. Les courants de saturation  $J_{01}$  et  $J_{02}$  peuvent être obtenus à partir d'un ajustement linéaire à faible et forte tension respectivement. Toutefois, lors de ce travail de thèse, le modèle à une diode a été utilisé pour déterminer le facteur d'idéalité des diodes. Ce modèle plus simple permet de mesurer un  $n$  moyen normalement compris

entre un et deux et ne tiens pas compte de la pondération allouée à chaque régime de courant générée par l'application d'une tension.



**Figure 31 – Densité de courant (courbe noire) et de puissance (courbe rouge) en fonction de la tension appliquée à la une cellule a-Si:H/c-Si/a-Si:H simulée sous AFORS-HET.**

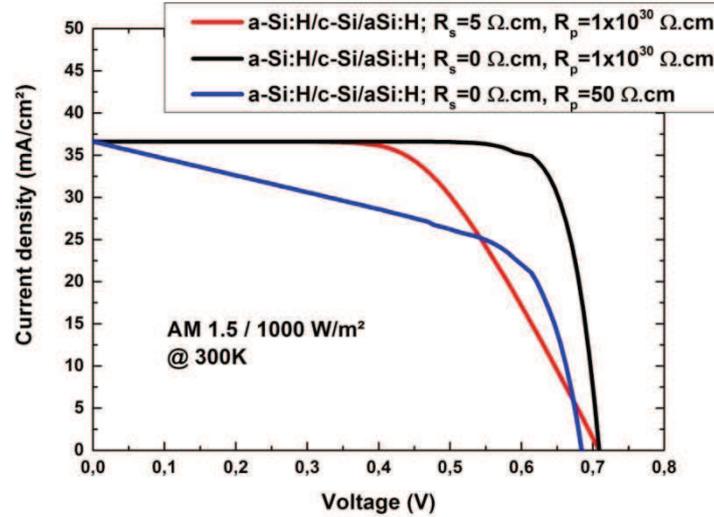
Plus le facteur d'idéalité est proche de un, plus l'hétérojonction étudiée se comporte comme une diode ; le courant de conduction domine le courant total. Plus le facteur d'idéalité est proche de deux et plus l'hétérojonction étudiée se comporte comme un générateur, l'excitation électrique permet la mise en place d'un courant de génération recombinaison. L'obtention d'un  $n$  moyen permet de voir la transition entre les différents régimes de courant dominant. En polarisation directe, la pente de la courbe  $J(V)$  pour des tensions moyennes permet de calculer le facteur d'idéalité  $n$  via la relation (12):

$$n \approx \frac{q}{k_B T} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (12)$$

Sous illumination, la caractéristique  $J(V)$  permet d'obtenir les caractéristiques de la cellule solaire en fonctionnement. Ainsi, la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , le courant de court-circuit  $J_{sc}$  et le facteur de forme  $FF$  (équation (13)) sont déduit de la courbe  $J(V)$  et permettent de calculer le rendement de la cellule (équation (14)):

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (13)$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (14)$$



**Figure 32 - Courbe  $J(V)$  sous illumination pour trois cellules identiques mais possédant des résistances série et parallèle différentes, simulées sous AFORS-HET.**

Avec  $J_{mp}$  et  $V_{mp}$  la densité de courant et la tension au maximum de puissance (voir la Figure 31). A forte tension la pente de la courbe  $J(V)$  est inversement proportionnelle à la résistance série ( $R_s$ ) des contacts électriques (voir la Figure 32). A faible tension, (proche de 0 V) la pente de la courbe est inversement proportionnelle à la résistance parallèle ( $R_p$ ).

### b) Réponse spectrale

La réponse spectrale (RS) d'une cellule PV permet de connaître le courant photogénéré et collecté en fonction de la longueur d'onde du rayonnement d'excitation incident. Un monochromateur est généralement utilisé pour sélectionner la longueur d'onde du rayonnement envoyé sur la cellule. Un miroir semi-réfléchissant permet ensuite de diviser le faisceau en deux, une partie du rayonnement est directement envoyé à un détecteur pour permettre de connaître la puissance lumineuse arrivant sur la cellule. L'autre partie du rayonnement est envoyé sur la cellule. Grâce aux contacts électriques de la cellule, on peut alors enregistrer le courant de court-circuit généré aux bornes de la cellule en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. On détermine ainsi la sensibilité  $S(\lambda)$  de la cellule, donnée par l'équation (15):

$$S(\lambda) = \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} \quad (15)$$

Avec  $I_{cc}(\lambda)$  et  $P_{inc}(\lambda)$  respectivement, le courant de court-circuit et la puissance du rayonnement incident en fonction de la longueur d'onde.

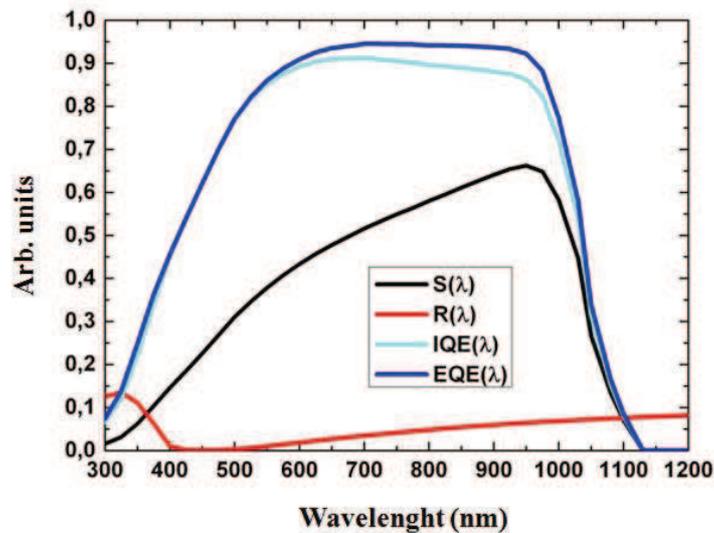
La sensibilité de la cellule permet de remonter au rendement quantique externe (EQE) de la cellule, donné par l'équation (16). De plus, un capteur placé entre le miroir semi-réfléchissant et la cellule permet de connaître la quantité de flux réfléchi par la face

avant de celle-ci et d'obtenir le rendement quantique interne (IQE), donné par l'équation (17).

$$EQE = \frac{hc}{\lambda q} \cdot S(\lambda) \quad (16)$$

$$IQE = \frac{EQE}{(1 - R(\lambda))} \quad (17)$$

Un exemple de réponse spectrale est présenté Figure 33. L'obtention de la réponse spectrale permet d'obtenir l'efficacité de conversion de la structure étudiée à une longueur d'onde donnée. A faible longueurs d'onde, l'efficacité de conversion de la face avant de la structure (surface éclairée) peut être obtenue. Les efficacités de conversion du volume et de la face arrière de la structure peuvent être obtenues à partir de la réponse spectrale aux moyennes et grandes longueurs d'onde.



**Figure 33- Exemple de réponse spectrale obtenue par simulation sous AFORS-HET pour une hétérojonction ITO(70nm)/a-Si:H(15nm)/c-Si(280μm)/a-Si:H(15nm).**

### **II.3. Introduction au logiciel AFORS-HET.**

Le logiciel AFORS-HET <sup>42-48</sup> (de l'anglais « Automat FOR simulation of HETerostructures ») est un programme de simulation à une dimension développé par le laboratoire Allemand HZB (Helmoltz-Zentrum Berlin). Ce programme, en libre-service sur internet, permet de simuler des homo ou hétérostructures multicouches ainsi que certaines techniques de caractérisations usuelles utilisées dans le domaine du PV (J(V), RS...). La simulation des caractéristiques d'une cellule solaire est effectuée en deux étapes.

Dans un premier temps, le taux de génération  $G(x, t)$  dû à l'absorption optique est calculé. Ce taux représente le nombre de porteurs de charge en excès générés en fonction de la position  $x$  dans la cellule et du temps  $t$ . Pour ce faire, le modèle utilise l'absorption de Beer-Lambert, des fichiers d'absorption et de réflectivité de la face avant de la cellule peuvent être ajoutés à la structure simulée.  $G(x, t)$  est calculé à partir de l'équation (18).  $G(x, t)$  correspond à l'intégration du produit de deux termes : le flux de photons arrivant à l'absorbeur  $\Phi_0(\lambda, t)R(\lambda)A(\lambda)$  et un terme optique qui rend compte de l'absorption dans l'absorbeur en fonction du chemin optique parcourus par le rayonnement incident dans la structure.

$$G(x, t) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda. \Phi_0(\lambda, t). R(\lambda). A(\lambda). \alpha_x(\lambda). e^{\frac{-\alpha_x(\lambda)x}{\cos(\gamma)}} \quad (18)$$

$[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$  : plage spectral observée.

$\Phi_0(\lambda, t)$  : flux de photons incident.

$R(\lambda)$  et  $A(\lambda)$  : réflectivité et absorption de la face avant.

$\alpha_x(\lambda)$  : coefficient d'absorption du semiconducteur.

$\gamma$  : angle suivant lequel le rayonnement incident traverse la structure, déterminé par la loi de Snell-Descartes explicitée par l'équation (19) :

$$\gamma(\lambda) = \arcsin \left\{ \sin \delta \cdot \frac{1}{n(\lambda)} \right\} \quad (19)$$

$\delta$  : angle d'incidence du rayonnement sur la structure.

$n(\lambda)$  : indice réfraction de l'émetteur.

Les mécanismes de capture du rayonnement incident (réflexions internes) peuvent aussi être simulés pour les deux faces de la cellule. Les réflexions internes peuvent être fixées à valeurs constantes ou dépendantes de la longueur d'onde. Toutefois, les réflexions multiples dans la structure ne peuvent pas être prises en compte.

Dans un second temps, une simulation des paramètres électriques de la structure est réalisée. La statistique de Maxwell-Boltzmann est utilisée pour obtenir les densités locales d'électrons et de trous  $n(x, t)$  et  $p(x, t)$  ainsi que le potentiel électrostatique local  $\varphi(x, t)$  dans des conditions spécifiques de fonctionnement (à l'équilibre, sous illumination, en circuit ouvert ou avec application d'une tension). A partir de ces trois paramètres, les caractéristiques de la structure telle que le diagramme de bandes, la vitesse de recombinaison locale et la densité de courant générée peuvent être déterminées par la résolution des équations de Poisson (20), de continuité et de transport (21)(22) pour chaque couche de semi-conducteur.

$$\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{q} \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} = p(x, t) - n(x, t) + N_D(x) - N_A(x) + \sum_{trap} \rho_{trap}(x, t) \quad (20)$$

Avec :

$q$  la charge de l'électron.

$\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  les constantes diélectriques absolue et relative.

$N_D(x)$  et  $N_A(x)$  les densités de donneurs/accepteur à la position  $x$ .  
 $\Sigma_{trap} \rho_{trap}(x, t)$  la densité de défauts chargés

$$-\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial^2 j_n(x, t)}{\partial x} = G_n(x, t) - R_n(x, t) - \frac{\partial}{\partial t} n(x, t) \quad (21)$$

$$+\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial^2 j_p(x, t)}{\partial x} = G_p(x, t) - R_p(x, t) - \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) \quad (22)$$

Avec :

$j_{n/p}(x, t)$  la densité de courant d'électrons/de trous

$G_{n/p}(x, t)$  le taux de génération d'électrons/de trous

$R_{n/p}(x, t)$  le taux de recombinaison des électrons/des trous

Les taux de génération  $G_{n/p}(x, t)$  sont déterminés à partir de la modélisation optique. Les termes  $R_{n/p}(x, t)$  prennent en compte les différents types de recombinaisons connus (bande à bande, Auger, Shockley-Read-Hall et les recombinaisons dues aux liaisons pendantes). L'utilisation de l'approximation de Maxwell-Boltzmann pour une distribution de Fermi-Dirac permet de remonter au courant locale d'électrons (25) et de trous (26)  $j_{n/p}(x, t)$  à partir de l'obtention des énergies de Fermi explicitées par le équations (23) et (24).

$$\begin{aligned} E_{Fn}(x, t) &= E_C(x) + k_B \cdot T \cdot \ln \frac{n(x, t)}{N_C(x)} \\ &= -q \cdot \chi(x) + q \cdot \varphi(x, t) + k_B \cdot T \cdot \ln \frac{n(x, t)}{N_C(x)} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} E_{Fp}(x, t) &= E_V(x) - k_B \cdot T \cdot \ln \frac{p(x, t)}{N_V(x)} \\ &= -q \cdot \chi(x) + q \cdot \varphi(x, t) - E_g(x) - k_B \cdot T \cdot \ln \frac{p(x, t)}{N_V(x)} \end{aligned} \quad (24)$$

$$j_n(x, t) = q \cdot \mu_n \cdot n(x, t) \cdot \frac{\partial E_{Fn}(x, t)}{\partial x} \quad (25)$$

$$j_p(x, t) = q \cdot \mu_p \cdot p(x, t) \cdot \frac{\partial E_{Fp}(x, t)}{\partial x}$$

Avec :

$k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. (26)

$\chi(x)$  l'affinité électronique et  $E_g(x)$  le gap du semi-conducteur.

$\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des porteurs de charge.

$j_{n/p}(x, t)$  les densités locale de courant d'électrons/de trous.  
 $E_{F n/p}(x, t)$  les énergies de Fermi des électrons/des trous.  
 $E_{C/V}(x)$  les énergies des bandes de valence et de conduction.  
 $N_{C/V}(x)$  les densités d'états électroniques des bandes de valence et de conduction.

Le transport de porteurs de charge entre chaque couche de semi-conducteurs peut être paramétré pour utiliser le modèle de diffusion ou d'émission thermo-ionique. Le modèle de diffusion traite le transport des porteurs de charge à l'interface de la même manière que dans une couche classique, en attribuant à l'interface une épaisseur. Les propriétés de cette couche varient linéairement, partant des propriétés du semi-conducteur 1 à celle du semi-conducteur 2. La densité de défauts dans cette couche d'interface est distribuée de manière homogène sur toute son épaisseur. Le modèle d'émission thermo-ionique traite une interface réelle qui interagit avec les deux semi-conducteurs adjacents. Les décalages des bandes de valence  $\Delta E_V$  et de conduction  $\Delta E_C$  sont pris en compte afin de calculer la barrière énergétique formée par la mise en contact des deux semiconducteurs de la structure. Le transport de charges est alors effectif lorsque l'énergie des électrons (ou trous) est supérieur à cette barrière. Ce modèle prend en compte les recombinaisons dues aux défauts d'interface, elles sont traitées comme des recombinaisons de Shockley-Read-Hall. Dans les dernières versions du programme, le transport de charge par effet tunnel peut aussi être activé pour les deux modèles présentés précédemment.

Enfin, la prise de contacts électriques est modélisée en fonction du contact souhaité : contact métal/semi-conducteur parfait ou Schottky, contact métal/isolant/semi-conducteur et contact isolant. Des résistances (série et parallèle) et des capacitances externes peuvent être ajoutées afin d'obtenir un modèle plus proche de la réalité.

## ***Conclusion chapitre II***

Les différents outils ayant permis cette étude ont été présentés. Les différentes méthodes de croissances utilisées ont été abordées et les spécificités techniques des différents réacteurs de dépôt qui leurs sont affiliées ont été données. La compréhension des mécanismes physico-chimiques qui régissent la croissance de matériaux via ces différentes méthodes de dépôt de couches minces est d'autant plus importante qu'elle permet de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus. Les différentes techniques de caractérisation structurale, optique et électrique qui ont permis d'étudier et d'optimiser la qualité cristalline des croissances réalisées et les performances électriques et optiques des hétérostructures étudiées ont été présentées. Les grandeurs physiques que ces différentes techniques permettent d'obtenir sont d'une importance capitale car elles sont directement ou indirectement liées aux procédés de réalisation des différents types de structures étudiées. De plus, ces grandeurs sont aussi importantes pour la mise en place d'un modèle de simulation et permettent d'augmenter la précision des résultats obtenus. La description du modèle utilisé pour la simulation d'hétérojonctions sous AFORS-HET permet une meilleure compréhension de l'étude théorique réalisée sur les hétérojonctions GaP/Si. La simulation d'une hétérostructure permet d'anticiper l'étude des paramètres de cette structure (épaisseur des couches déposées, dopage, densité de défauts...). Ces paramètres définis, elle permet aussi de d'observer leur influence sur les caractéristiques optiques et électriques de la cellule finale. Enfin, la corrélation des résultats obtenus par la simulation avec les résultats expérimentaux permet d'identifier les différentes voies d'optimisation envisageables.

## ***Bibliographies Chapitre II***

1. Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* **48**, 57–170 (2003).
2. Nakajima, Kazuo & Usami, Noritaka. *Crystal Growth of Silicon for Solar Cells*. **14**, (2009).
3. Cabarrocas, P. R. i. in *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells* (eds. Sark, W. G. J. H. M. van, Korte, L. & Roca, F.) 131–160 (Springer Berlin Heidelberg, 2012). at [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7\\_5](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_5)
4. Kroll, U. *et al.* Potential of VHF-plasmas for low-cost production of a-Si: H solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **48**, 343–350 (1997).
5. Sanden, M. C. M. van de, Severens, R. J., Kessels, W. M. M., Meulenbroeks, R. F. G. & Schram, D. C. Plasma chemistry aspects of a-Si:H deposition using an expanding thermal plasma. *Journal of Applied Physics* **84**, 2426–2435 (1998).
6. Matsumura, H. Study on catalytic chemical vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Applied Physics* **65**, 4396–4402 (1989).
7. Gueunier-Farret, M. E. *et al.* Device quality a-Si:H deposited from electron cyclotron resonance at very high deposition rates. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 1913–1916 (2006).
8. Kakiuchi, H. *et al.* Characterization of intrinsic amorphous silicon layers for solar cells prepared at extremely high rates by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 741–747 (2005).

9. Kobayashi, N. In-situ monitoring and control of surface processes in metalorganic vapor phase epitaxy by surface photo-absorption. *Journal of Crystal Growth* **145**, 1–11 (1994).
10. Duchemin, J. P. Low pressure CVD of III–V compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology* **18**, 753–755 (1981).
11. Ludowise, M. J. Metalorganic chemical vapor deposition of III-V semiconductors. *Journal of Applied Physics* **58**, R31–R55 (1985).
12. Dennis W. Hess & David B. Graves. in *Microelectronics Processing* **221**, 377–440 (American Chemical Society, 1989).
13. D Glocker & S Shah. *Handbook of Thin Film Process Technology, CD-ROM*. at <<http://www.crcpress.com/product/isbn/9780750304092>>
14. Nayak, S., Savage, D. E., Chu, H.-N., Lagally, M. G. & Kuech, T. F. In situ RHEED and AFM investigation of growth front morphology evolution of Si(001) grown by UHV-CVD. *Journal of Crystal Growth* **157**, 168–171 (1995).
15. Chollet, F., André, E., Vandervorst, W. & Caymax, M. Si(100) epitaxy by low-temperature UHV-CVD: AFM study of the initial stages of growth. *Journal of Crystal Growth* **157**, 161–167 (1995).
16. Clarke, S., Wilby, M. R. & Vvedensky, D. D. Theory of homoepitaxy on Si(001): I. Kinetics during growth. *Surface Science* **255**, 91–110 (1991).
17. Jussila, H. *et al.* Structural study of GaP layers on misoriented silicon (001) substrates by transverse scan analysis. *Journal of Applied Physics* **111**, 043518–043518–6 (2012).
18. Beyer, A. *et al.* Influence of crystal polarity on crystal defects in GaP grown on exact Si (001). *Journal of Applied Physics* **109**, 083529–083529–6 (2011).

19. Takagi, Y., Furukawa, Y., Wakahara, A. & Kan, H. Lattice relaxation process and crystallographic tilt in GaP layers grown on misoriented Si(001) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics* **107**, 063506 (2010).
20. Grassman, T. J. *et al.* Nucleation-related defect-free GaP/Si(100) heteroepitaxy via metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **102**, 142102–142102–4 (2013).
21. Sherman, A. Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology and Applications Sherman Arthur (Noyes Publications, 1987). *MRS Bulletin* **13**, 78–78 (1988).
22. Freller, H. & Günther, K. G. Three-temperature method as an origin of molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films* **88**, 291–307 (1982).
23. Ayers, J. E. *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization*. (CRC Press, 2007).
24. Lee, J. W., Shichijo, H., Tsai, H. L. & Matyi, R. J. Defect reduction by thermal annealing of GaAs layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrates. *Applied Physics Letters* **50**, 31–33 (1987).
25. Bi, W. G., Mei, X. B. & Tu, C. W. Growth studies of GaP on Si by gas-source molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth* **164**, 256–262 (1996).
26. Yu. B. Bolkhovityanov, O. P. P. III-V Compounds-on-Si: Heterostructure Fabrication, Application and Prospects. *The Open Nanoscience Journal* **3**, 20–33 (2009).
27. Schubert, E. F. Delta doping of III–V compound semiconductors: Fundamentals and device applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8**, 2980–2996 (1990).
28. Meyerson, B. S. Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **48**, 797–799 (1986).

29. Hasegawa, S. in *Characterization of Materials* (John Wiley & Sons, Inc., 2002). at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471266965.com139/abstract>
30. Zhu, J., Brunner, K. & Abstreiter, G. Step characterization on vicinal Si surfaces by reflection high-energy electron diffraction at arbitrary azimuths. *Applied Surface Science* **137**, 191–196 (1999).
31. Nguyen, T. T. *Silicon photonics based on monolithic integration of III-V nanostructures on silicon*. (Rennes, INSA, 2013). at <http://www.theses.fr/2013ISAR0021>
32. Fewster, P. F. *X-Ray Scattering from Semiconductors* (2n. (Imperial College Press, 2003).
33. Wikimedia. Ellipsomètre modulation phase. at [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7e/Ellipsom%C3%A8tre\\_modulation\\_phase\\_FR.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7e/Ellipsom%C3%A8tre_modulation_phase_FR.jpg)
34. Jellison, G. E. & Modine, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters* **69**, 371–373 (1996).
35. Goetzberger, A., Knobloch, J. & Voss, B. *Crystalline Silicon Solar Cells*. (1998). at <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471971448.html>
36. van Sark *et al.* *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. (Springer, 2011). at <http://www.springer.com/materials/optical+%26+electronic+materials/book/978-3-642-22274-0>
37. Favre, W. Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations. (Université Paris Sud - Paris XI, 2011). at <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00635222>
38. Sinton, R. A., Cuevas, A. & Stuckings, M. Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. in , *Conference Record of*

*the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996* 457–460 (1996).

doi:10.1109/PVSC.1996.564042

39. Green, M. A. *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. (Prentice Hall, 1981).
40. Lu, X. *et al.* Wide Band Gap Gallium Phosphide Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* **2**, 214–220 (2012).
41. Araujo, G. L., Sánchez, E. & Martí, M. Determination of the two-exponential solar cell equation parameters from empirical data. *Solar Cells* **5**, 199–204 (1982).
42. Stangl, R., Leendertz, C. & Haschke, J. Numerical Simulation of Solar Cells and Solar Cell Characterization Methods: the Open-Source on Demand Program AFORS-HET. (2010). at <<http://www.intechopen.com/books/solar>>
43. Lisheng, W., Fengxiang, C. & Yu, A. Simulation of High Efficiency Heterojunction Solar Cells with AFORS-HET. *J. Phys.: Conf. Ser.* **276**, 012177 (2011).
44. Wang, J. Q., Meng, F. Y., Fang, Z. D. & Ye, Q. H. Investigation of a-Si (N+)/c-Si (P) hetero-junction solar cell through AFORS-HET simulation. *Surf. Interface Anal.* **43**, 1211–1217 (2011).
45. Stangl, R., Froitzheim, A., Schmidt, M. & Fuhs, W. Design criteria for amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells - a simulation study. in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003* **2**, 1005–1008 Vol.2 (2003).
46. Varache, R., Kleider, J. P., Gueunier-Farret, M. E. & Korte, L. Silicon heterojunction solar cells: Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation. *Materials Science and Engineering: B* **178**, 593–598 (2013).

47. Varache, R. Développement, caractérisation et modélisation d'interfaces pour cellules solaires à haut rendement à base d'hétérojonctions de silicium. (Université Paris Sud - Paris XI, université technique de Berlin, 2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00781937>>
48. Leendertz, C. & Stangl, R. in *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells* (eds. Sark, W. G. J. H. M. van, Korte, L. & Roca, F.) 459–482 (Springer Berlin Heidelberg, 2012). at <[http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7\\_14](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_14)>

# Chapitre III

## Simulation 1D : Potentiel des hétérostructures GaP/c-Si

Afin d'étudier le potentiel d'un nouveau concept, l'utilisation d'outils de simulation est un moyen efficace et peu coûteux. Le programme de simulation AFORS-HET permet de simuler de nombreuses structures et techniques de caractérisation souvent utilisées pour la caractérisation de cellules solaires. Ce programme est utilisé par de nombreuses équipes de recherche afin de simuler les performances d'hétérostructures HET et d'étudier certains phénomènes propres aux cellules solaires. De plus, l'obtention des indices  $n$  et  $k$  de la face avant de structures GaP/c-Si et a-Si:H/c-Si par ellipsométrie a permis de simuler la réflectivité et l'absorption de la face avant de ces structures avec le programme OPAL. L'étude des propriétés optiques des couches minces de GaP a ainsi permis d'obtenir de premières informations sur les gains (en termes de courant) potentiels pouvant être obtenus par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par un émetteur de GaP. Ce troisième chapitre présente donc dans un premier temps la caractérisation et l'étude des propriétés optiques des couches minces de a-Si:H et GaP déposées sur des substrats de c-Si. Ces données sont ensuite utilisées pour la mise en place d'un premier modèle d'hétérostructure a-Si:H/c-Si sur AFORS-HET. Ce modèle est par la suite repris et modifié pour la simulation d'hétérojonctions GaP/c-Si. L'influence de l'épaisseur et du dopage de l'émetteur ainsi que celle de l'interface émetteur/c-Si sur les performances PV des deux structures sont étudiées. Enfin, les performances des deux structures sont comparées et l'optimisation permise par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par un émetteur de GaP dans la structure HET est discutée.

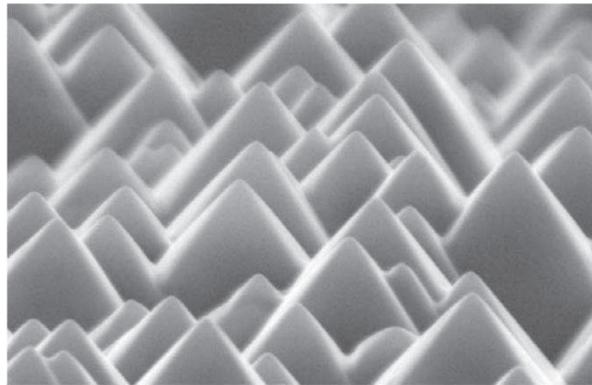
### **III.1. Propriétés optiques de GaP et a-Si:H.**

#### III.1.1. Propriétés optiques de la face avant de la structure HET.

Le courant photogénéré par une cellule est fortement dépendant du flux incident de photons absorbé dans le silicium cristallin. L'optimisation du confinement optique de la cellule est donc essentielle et passe par plusieurs points critiques.

##### *c) Les pertes dues à la réflectivité*

Les pertes dues à la réflectivité de la face avant de la cellule représentent près de 3% du courant total qu'elle génère<sup>1</sup>. Elles peuvent être diminuées par l'ajout de couches antireflet, utilisées en complément d'une texturation de la surface du substrat. En générale, la texturation se fait directement sur le substrat de c-Si que l'on traite par une solution alcaline (NaOH ou KOH)<sup>2,3</sup> afin d'obtenir une structuration sous forme de pyramides<sup>4</sup> comme le montre la Figure 34. Cette texturation permet d'améliorer la capture du rayonnement solaire<sup>5,6</sup>. L'épaisseur du TCO de la structure HET est généralement définie de façon à obtenir une couche antireflet ( $\lambda/4n$  soit environ 70 nm)<sup>7</sup>.



**Figure 34 - Image d'une surface de c-Si texturée observée par microscopie électronique à balayage, tirée de Stuart R. Wenham et al.<sup>4</sup>.**

##### *d) Limitation des pertes par masquages*

La prise de contacts électriques sur la face avant de la cellule a aussi une influence directe sur le courant et représente plus de 4% de pertes par masquage, pour une géométrie de grille basique<sup>8</sup>. La géométrie de la grille de contact, le matériau utilisé pour sa réalisation et les propriétés électriques du TCO vont impacter la collecte des porteurs de charge par le biais des résistances série et parallèle. Si la géométrie de la grille de contact n'est pas adaptée<sup>b</sup>, certaines zones peuvent se retrouver hors de portée des contacts métalliques et le courant n'est alors pas collecté uniformément sur la surface de la cellule.

---

<sup>b</sup> Longueur de diffusion des porteurs de charge dans le silicium < espacement entre doigts de collection.

#### *e) Limitation des pertes par absorption.*

La couche mince de a-Si:H déposée en face avant de la structure HET absorbe une partie non négligeable du rayonnement incident malgré sa faible épaisseur. La forte densité de porteurs de charge libres photogénérées dans cette zone ne participe cependant pas au courant car cette zone est aussi connue pour être très recombinante<sup>9,10</sup>. Afin de diminuer cette absorption certains auteurs ont proposé l'incorporation de carbone ou d'oxygène dans a-Si:H afin de permettre une diminution de l'absorption parasite de l'émetteur en augmentant la valeur de son gap<sup>1,11,12</sup>. L'absorption parasite de la couche de TCO est aussi une contribution importante des pertes optiques qui impactent la densité de courant photogénéré<sup>13</sup>.

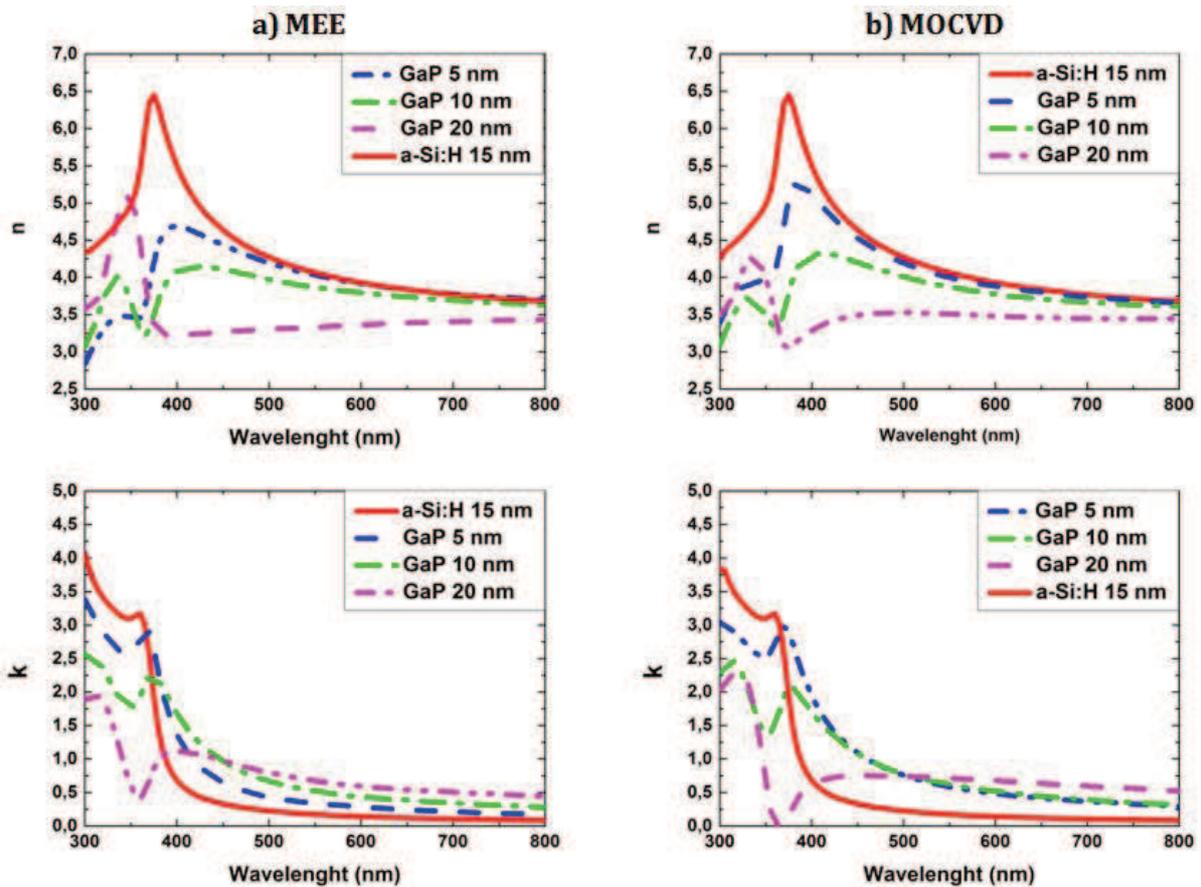
### III.1.2. Etude des propriétés optiques de couches minces de GaP.

Des couches minces de GaP ont été réalisées par MEE (au laboratoire FOTON) et MOCVD (au laboratoire LTM) et caractérisées par ellipsométrie et spectrométrie afin d'étudier leurs propriétés optiques. Les procédés de réalisation des échantillons faits par MEE et MOCVD sont présentés au chapitre V. Les couches minces de GaP possèdent différentes épaisseurs : 5 nm, 10 nm et 20 nm. Les résultats obtenues pour une couche mince de 15 nm d'épaisseur de a-Si:H (10 nm dopée et 5 nm intrinsèque) déposée sur c-Si a été ajoutée comme référence sur chaque spectre.

#### *a) Caractérisation de couches minces par ellipsométrie.*

La Figure 35 présente les indices de réfraction  $n$  et les coefficients d'extinction  $k$  pour différentes épaisseurs de GaP déposées sur c-Si ainsi que ceux de la référence a-Si:H/c-Si. Les  $n$  et  $k$  ont été obtenus par ajustement linéaire des données ellipsométriques. La Figure 35-(a) présente les échantillons réalisés par MEE au (5 nm - S1359 ; 10 nm - S1345 ; 20 nm - S1358) et la Figure 35-(b) présente les spectres obtenus pour les échantillons réalisés par MOCVD. L'indice de réfraction mesuré du GaP varie fortement avec l'épaisseur de la couche pour des longueurs d'ondes comprises entre 300 et 450 nm pour les deux types de croissance. Les résultats montrent une évolution de  $n$  et  $k$  qui semble corrélée avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de GaP de 5 à 20 nm. Les perturbations observées entre 300 et 450 nm sont donc attribuées à la formation d'interférences optiques qui modifient la réponse optique de la couche mince étudiée à une longueur d'onde donnée. La modification de la réponse optique du matériau est directement liée à l'épaisseur de la couche. On peut ainsi observer une évolution corrélée des  $n$  et des  $k$  des différentes couches minces de GaP en fonction de l'épaisseur de la couche.

Pour tous les échantillons,  $n(\text{GaP})$  est inférieur à  $n(\text{a-Si:H})$  entre 300 et 1200 nm et  $k(\text{GaP})$  est inférieur à  $k(\text{a-Si:H})$  entre 300 nm et 365 nm pour les trois épaisseurs de GaP. Le GaP présente donc de meilleures propriétés optiques que le a-Si:H à faibles longueurs d'ondes. Pour de longueurs d'ondes supérieures à 365 nm seul l'indice de réfraction du GaP est plus faible que celui de a-Si:H.



**Figure 35 - Indices de réfractions  $n$  et les coefficients d'extinctions  $k$  obtenues pour différentes épaisseurs de GaP déposées sur c-Si ainsi que ceux de la référence a-Si:H/c-Si. a) Échantillons réalisés par MEE (5 nm - S1359 ; 10 nm - S1345 ; 20 nm - S1358) et b) échantillons réalisés par MOCVD.**

b) Réflectivité des couches minces de GaP et a-Si:H sur c-Si.

La Figure 36 présente la réflectivité de la face avant des six échantillons GaP/Si présentés précédemment. Pour les deux méthodes de croissance, la réflectivité des couches de GaP (les trois épaisseurs) est inférieure à celle de la référence. La réflectivité la plus faible obtenue sur le domaine spectral [300 nm - 1200 nm] est celle de la couche de GaP de 20 nm épaisseur. Toutefois, les réflectivités entre 700 et 1200 nm sont presque identiques pour les quatre échantillons dans les deux cas (MEE et MOCVD). De plus, on constate aussi que les échantillons MOCVD possèdent une réflectivité plus importante que celle des échantillons MEE pour les faibles longueurs d'ondes (<350 nm). Ce phénomène pourrait être expliqué par une rugosité de surface plus importante pour les couches de GaP réalisées par MOCVD, toutefois dans ce cas la réflectivité serait plus importante sur tout le spectre observé. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour conclure sur cette observation.

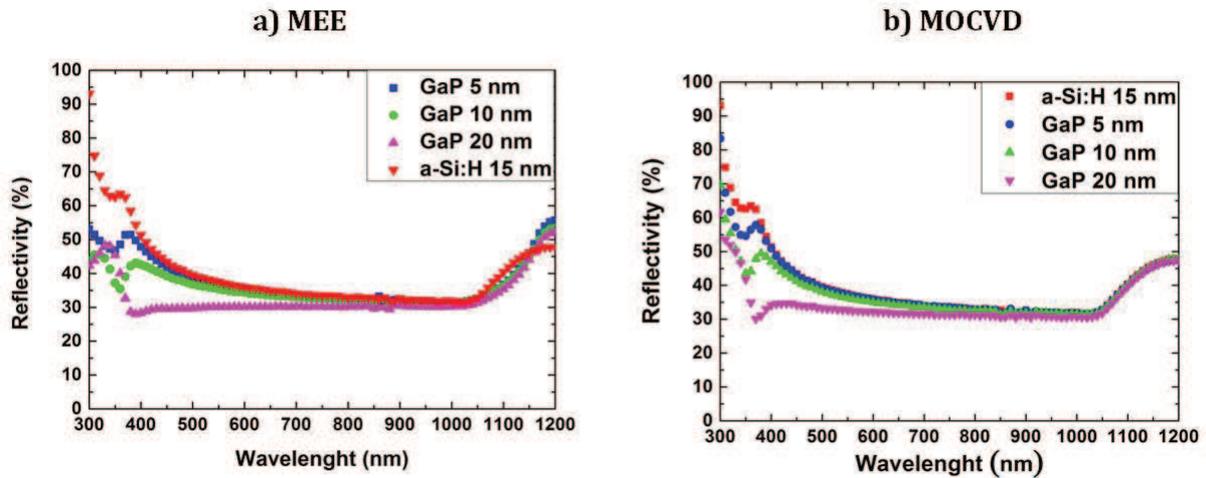


Figure 36 - Réflectivités obtenues pour différentes épaisseurs de GaP déposées sur c-Si ainsi que ceux de la référence a-Si:H/c-Si. a) échantillons réalisés par MOCVD et b) échantillons réalisés par MEE (5 nm - S1359 ; 10 nm - S1345 ; 20 nm - S1358).

### III.1.3. Gain optique.

#### a) Simulation de l'absorption optique.

L'utilisation du programme OPAL<sup>14,15</sup> a permis de calculer, à partir des données ellipsométriques, l'absorption optique de structures possédant un émetteur de GaP ou de a-Si:H de 10 nm d'épaisseur sur un substrat de c-Si de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces deux structures ont aussi été simulées avec et sans couche d'ITO (70 nm d'épaisseur) déposée sur l'émetteur.

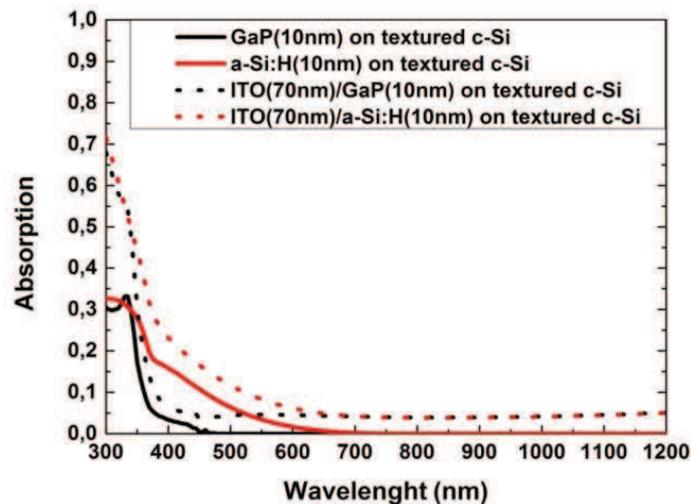


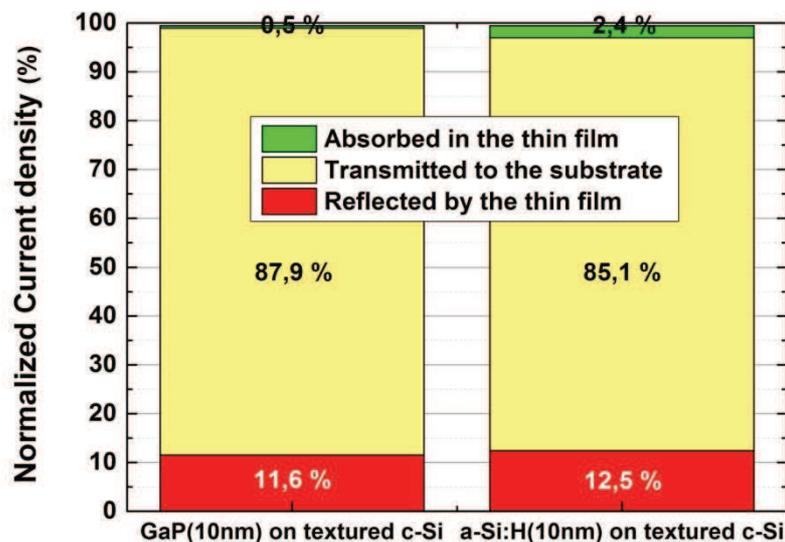
Figure 37 - Absorptions optiques dans l'émetteur des structures GaP(10nm)/c-Si(300 $\mu\text{m}$ ), a-Si:H(10nm)/c-Si(300 $\mu\text{m}$ ), ITO(70nm)/GaP(10nm)/c-Si(300 $\mu\text{m}$ ), et ITO(70nm)/a-Si:H(10nm)/c-Si(300 $\mu\text{m}$ ) entre 300 nm et 1200 nm obtenues par simulation OPAL.

L'observation de la Figure 37 permet de voir rapidement le gain permis par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par un émetteur GaP dans la structure HET. Pour

des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 650 nm, l'absorption optique du GaP est moins grande que celle du a-Si:H. L'ajout d'une couche d'ITO n'entraîne pas une inversion de la tendance mais entraîne tout de même une absorption supplémentaire non négligeable sur tout le domaine spectral considéré. L'utilisation d'une couche mince de GaP comme émetteur d'une structure HET permet donc théoriquement d'obtenir une absorption parasite moins importante. La densité de photon qui n'est pas absorbée devrait permettre un courant photogénéré plus important.

*b) Simulation des pertes en courant.*

La Figure 38 présente la densité de courant équivalente perdu par absorption optique de l'émetteur, la densité de courant équivalente aux flux de photons transmis vers le substrat et la densité de courant équivalente perdue par réflexion sur la face avant de la structure. Ces densités de courant sont données pour des structures possédant soit un émetteur de 10 nm d'épaisseur de GaP, soit un émetteur de 10 nm de a-Si:H, sur un substrat de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de c-Si. L'utilisation d'un émetteur de GaP permet d'obtenir un gain théorique d'environ 2,8 % par rapport au courant obtenu avec un émetteur a-Si:H. En plus de posséder une absorption beaucoup plus faible que le a-Si:H, le GaP possède aussi une réflectivité moins grande, cela entraîne des pertes par réflexion plus faibles de 11,1 % pour GaP contre 12 % pour a-Si:H.



**Figure 38 - Densité de courant équivalente perdue par absorption optique de l'émetteur, la densité de courant équivalente aux flux de photons transmis vers le substrat et la densité de courant équivalente perdue par réflexion sur la face avant de la structure obtenues par simulation OPAL pour des structures GaP(10nm)/c-Si(300 $\mu\text{m}$ ) et a-Si:H(10 nm)/c-Si(300 $\mu\text{m}$ ).**

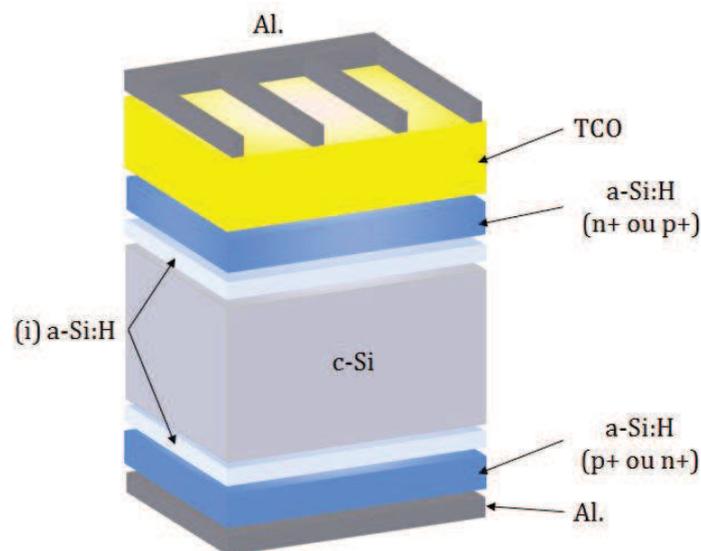
Les caractérisations et les simulations optiques permettent de montrer que l'utilisation d'un émetteur de GaP pour la structure HET devrait permettre une réduction non négligeable de l'absorption parasite et de la réflectivité de l'émetteur avec un gain théorique en courant estimé à 2,8 % en comparaison d'une structure HET classique

a-Si:H/c-Si. En plus du gain optique, le grand gap du GaP devrait aussi permettre un effet de champ plus important à l'interface émetteur/absorbeur. Pour observer ce phénomène, l'étude des diagrammes de bandes des deux structures est nécessaire et à été réalisé via le programme AFORS-HET.

## III.2. Définition du modèle de simulation.

### III.2.1. La structure HET a-Si:H/c-Si

La Figure 39 présente une schématisation de la structure HET qui a servi de base à cette étude. Les propriétés physico-chimiques des différentes parties de la structure sont rassemblées dans le Tableau 3. La face avant de la structure est composée d'une grille métallique et d'une couche mince de TCO (ici, de l'oxyde d'indium dopée à l'étain) pour améliorer la collection des charges en face avant.



**Figure 39 – Représentation schématique de la structure HET prise comme modèle pour la réalisation de la simulation.**

AFORS-HET prend en compte pour la simulation l'absorption optique de la couche de TCO, la réflectivité de la face avant (TCO + émetteur + texturation de surface du substrat) ainsi que le travail de sortie du TCO. Ici, toutes les simulations ont été réalisées avec des contacts électriques ohmiques en face avant et arrière de la structure. L'émetteur est modélisé à partir de deux couches de a-Si:H, la couche en contact avec le substrat est une couche intrinsèque qui possède une densité de défaut plus faible que les couches de a-Si:H dopées. La couche en contact avec le TCO est fortement dopée ( $> 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) pour permettre la formation de la jonction. Ces deux couches ont été définies avec deux défauts (donneur et accepteur) de types Gaussien et de deux queues de bandes (valence et conduction) de types exponentiels.

**Tableau 3 – Paramètres utilisés pour la simulation des structures HET avec AFORS-HET. 8,18–21**

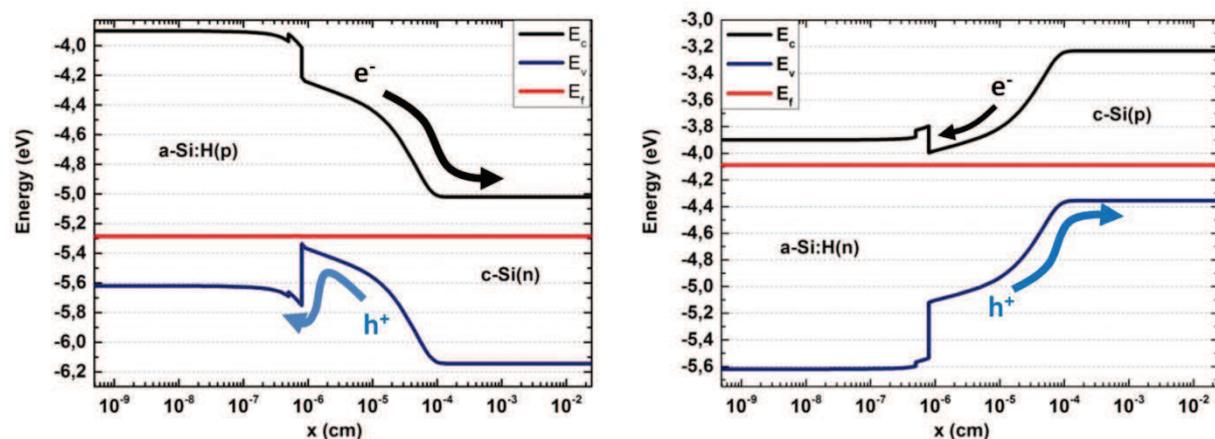
	a-Si:H n/p	a-Si:H (i) n/p	c-Si Def. Layer n/p	c-Si n/p	a-Si:H BSF n/p
Thickness (nm)	5	3	1	280x10 <sup>3</sup>	20
Electron affinity (eV)	3,9	3,85	4,05	4,05	3,9
Dielectric constant	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
Band gap (eV)	1,72	1,74	1,12	1,12	1,72
Optical band gap (eV)	1,72	1,74	1,12	1,12	1,72
Effective conduction band density (cm <sup>-3</sup> )	1x10 <sup>20</sup>	1x10 <sup>20</sup>	2,84x10 <sup>19</sup>	2,84x10 <sup>19</sup>	1x10 <sup>20</sup>
Effective valence band density (cm <sup>-3</sup> )	1x10 <sup>20</sup>	1x10 <sup>20</sup>	3,1x10 <sup>19</sup>	3,1x10 <sup>19</sup>	1x10 <sup>20</sup>
Electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	1	1	1430	1430	1
Hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	0,5	0,5	480	480	0,5
Doping concentration of acceptor (cm <sup>-3</sup> )	0/8,5x10 <sup>19</sup>	0 / 1x10 <sup>15</sup>	0/1x10 <sup>15</sup>	0/1x10 <sup>15</sup>	0/1x10 <sup>20</sup>
Doping concentration of donor (cm <sup>-3</sup> )	8x10 <sup>19</sup> /0	1x10 <sup>15</sup> /0	1x10 <sup>15</sup> /0	1x10 <sup>15</sup> /0	1x10 <sup>20</sup> /0
Thermal velocity of electrons (cm/s)	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>
Thermal velocity of holes (cm/s)	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2,328	2,328	2,328	2,328	2,328
Auger Recomb. of electrons(cm <sup>6</sup> /s)	0	0	2,2x10 <sup>-31</sup>	2,2x10 <sup>-31</sup>	0
Auger Recomb. of holes(cm <sup>6</sup> /s)	0	0	9,9x10 <sup>-32</sup>	9,9x10 <sup>-32</sup>	0
Recomb. band to band (cm <sup>3</sup> /s)	0	0	1x10 <sup>-14</sup>	1x10 <sup>-14</sup>	0
Total Band tail density of states(cm <sup>-3</sup> ) donors ; acceptors	1,88x10 <sup>20</sup> ; 1,36x10 <sup>20</sup> / 2,4x10 <sup>20</sup> ; 1,6x10 <sup>20</sup>	9,4x10 <sup>19</sup> ; 6,4x10 <sup>19</sup>	-	-	1,88x10 <sup>20</sup> ; 1,36x10 <sup>20</sup> / 2,4x10 <sup>20</sup> ; 1,6x10 <sup>20</sup>
Characteristic energy (eV) donors ; acceptors	0,094 ; 0,068	0,05 ; 0,035	-	-	0,094 ; 0,068
Standard deviation (eV) donors ; acceptors	0,21 / 0,21 ; 0,08	0,21	-	-	0,21 / 0,21 ; 0,08
Capture cross section for donor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	7x10 <sup>-16</sup> ; 7x10 <sup>-16</sup>	7x10 <sup>-16</sup> ; 7x10 <sup>-16</sup>	-	-	7x10 <sup>-16</sup> ; 7x10 <sup>-16</sup>
Capture cross section for acceptor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	7x10 <sup>-16</sup> ; 7x10 <sup>-16</sup>	7x10 <sup>-16</sup> ; 7x10 <sup>-16</sup>	-	-	7x10 <sup>-16</sup> ; 7x10 <sup>-16</sup>
Total Gaussian density of states N <sub>it</sub> (cm <sup>-3</sup> )	6,9x10 <sup>19</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>17</sup>	-	6,9x10 <sup>19</sup>
Gaussian peak energy (eV) donors ; acceptors	0,5;0,6 / 1,1 ; 1,2	0,89 ; 1,09	0,5612;0,7 612	-	0,5;0,6 / 1,1 ; 1,2
Standard deviation (eV)	0,21	0,144	0,2	-	0,21
Capture cross section for donor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	3x10 <sup>-14</sup> ; 3x10 <sup>-15</sup>	3x10 <sup>-14</sup> ; 3x10 <sup>-15</sup>	3x10 <sup>-15</sup> ; 3x10 <sup>-14</sup>	-	3x10 <sup>-14</sup> ; 3x10 <sup>-15</sup>
Capture cross section for acceptor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	3x10 <sup>-15</sup> ; 3x10 <sup>-14</sup>	3x10 <sup>-15</sup> ; 3x10 <sup>-14</sup>	3x10 <sup>-14</sup> ; 3x10 <sup>-15</sup>	-	3x10 <sup>-15</sup> ; 3x10 <sup>-14</sup>
Total midgap density of states (cm <sup>-3</sup> )	-	-	-	1x10 <sup>9</sup>	-
Switch over energy (eV)	-	-	-	0,5612	-
Standard deviation (eV)	-	-	-	0,15	-
Capture cross section for donor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	-	-	-	-	-
Capture cross section for acceptor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	-	-	-	1x10 <sup>-14</sup> ; 1x10 <sup>-14</sup>	-

Les hétéro-interfaces a-Si:H/c-Si (émetteur et BSF) sont définies par le modèle thermo-ionique prenant en compte l'effet tunnel bande-à-bande. Les interfaces entre couche de a-Si:H (dopée et intrinsèque) est définie par le modèle « drift-diffusion » <sup>16</sup>. Une couche mince de 1 nm d'épaisseur de c-Si, située entre l'émetteur et le substrat, permet de simuler la densité d'états  $N_{it}$  à l'interface a-Si:H/c-Si. Le dopage des substrats a été fixé à  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  afin d'obtenir une résistivité de l'ordre de  $5 \Omega \cdot \text{cm}$  pour le dopage n et  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  pour le dopage p. Les recombinaisons Auger sont prises en compte avec les valeurs standards données par le modèle de A. Richter et al. <sup>17</sup>.

**Tableau 4 – Performances PV obtenues expérimentalement ou par simulation des caractéristiques  $J(V)$  sous illumination ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) pour les structures HET a-Si:H/c-Si de polarité np et pn. Toutes les cellules possèdent la même structure que la représentation schématique de la Figure 39.**

		$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
From Ref. 18	a-Si:H(p)/c-Si(n)	718	38,5	79	21,8
Simulation	a-Si:H(p)/c-Si(n)	708,9	34,2	78,2	19
From Ref. 22	a-Si:H(n)/c-Si(p)	677,7	36	78,6	19,1
Simulation	a-Si:H(n)/c-Si(p)	676,9	34	76,9	17,7

En face arrière, un empilement de deux couches minces de a-Si:H (intrinsèque et fortement dopée) de même polarité que le substrat permet de passiver la face arrière du substrat et de former le BSF. Le contact électrique en face arrière est simulé par une couche d'Al pleine plaque, AFORS-HET prend en compte l'indice de réfraction et l'épaisseur de cette couche. Les simulations sous illumination ont été effectuées à une puissance de  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (spectre AM 1.5G) pour les courbes courant/tension et un flux de photon incident de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les réponses spectrales.



**Figure 40 – Diagrammes de bandes obtenus par simulation pour les structures HET de polarité pn (à droite) et np (à gauche) sous obscurité.**

Le Tableau 4 présente les performances PV des structures HET a-Si:H/c-Si de polarité n/p et p/n, obtenues expérimentalement <sup>18,22</sup> ou par simulation des caractéristiques  $J(V)$  sous illumination. Les performances des structures simulées sont proches des performances obtenues expérimentalement. Nous verrons dans la suite que la différence

entre les performances expérimentales et simulées peut être fortement réduite en ajustant le dopage et l'épaisseur de l'émetteur de a-Si:H.

La Figure 40 présente les diagrammes de bandes des deux structures HET (n/p et p/n). La différence d'affinité électronique et de gap entre a-Si:H et c-Si entraîne la formation d'un fort effet de champ à l'interface amorphe/cristallin. Le désaccord des bandes de valence entre a-Si:H et c-Si définie dans le modèle de simulation est  $\Delta E_V \sim 0,41 \text{ eV}$ , cette valeur est proche des valeurs obtenues expérimentalement <sup>18,23</sup>. Même si cette valeur est la même pour les deux structures, son influence sur le transport des porteurs de charge est différente. Si le désaccord de bandes est trop important, la barrière énergétique qui en résulte peut favoriser la recombinaison des charges photogénérées.

### III.2.2 La structure HET GaP/c-Si.

Le Tableau 5 présente les différents paramètres utilisés pour la simulation des couches minces de GaP. L'affinité électronique et le gap du GaP donnés dans la littérature sont respectivement de 3,8 eV et 2,26 eV <sup>24</sup>.

**Tableau 5 - Paramètres utilisés pour la simulation des structures GaP/c-Si avec AFORS-HET.** <sup>24</sup>

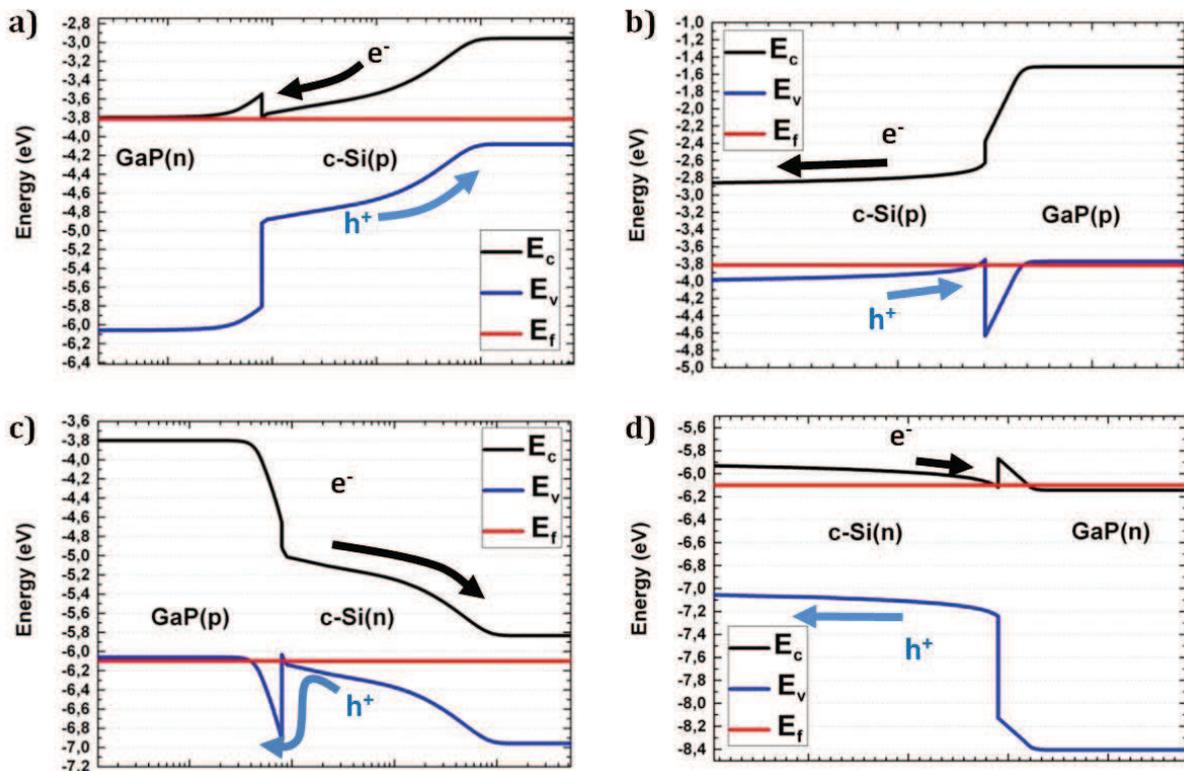
	GaP n/p	GaP (i) n/p	GaP BSF n/p
Thickness (nm)	5	3	20
Electron affinity (eV)	3,8	3,8	3,8
Dielectric constant	11,1	11,1	11,1
Band gap (eV)	2,26	2,26	2,26
Optical band gap (eV)	2,26	2,26	2,26
Effective conduction band density (cm <sup>-3</sup> )	1,8x10 <sup>19</sup>	1,8x10 <sup>19</sup>	1,8x10 <sup>19</sup>
Effective valence band density (cm <sup>-3</sup> )	1,9x10 <sup>19</sup>	1,9x10 <sup>19</sup>	1,9x10 <sup>19</sup>
Electron mobility(cm <sup>2</sup> /Vs)	250	250	250
Hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	130	130	130
Doping concentration of acceptor (cm <sup>-3</sup> )	0/9x10 <sup>19</sup>	0 / 1x10 <sup>15</sup>	0/9x10 <sup>19</sup>
Doping concentration of donor (cm <sup>-3</sup> )	1x10 <sup>19</sup> /0	1x10 <sup>15</sup> / 0	1x10 <sup>20</sup> /0
Thermal velocity of electrons (cm/s)	2x10 <sup>7</sup>	2x10 <sup>7</sup>	2x10 <sup>7</sup>
Thermal velocity of holes (cm/s)	1,3x10 <sup>7</sup>	1,3x10 <sup>7</sup>	1,3x10 <sup>7</sup>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4,14	4,14	4,14
Auger Recomb. of electrons(cm <sup>6</sup> /s)	1x10 <sup>-30</sup>	1x10 <sup>-30</sup>	1x10 <sup>-30</sup>
Auger Recomb. of holes(cm <sup>6</sup> /s)	1x10 <sup>-30</sup>	1x10 <sup>-30</sup>	1x10 <sup>-30</sup>
Recomb. band to band (cm <sup>3</sup> /s)	1x10 <sup>-13</sup>	1x10 <sup>-13</sup>	1x10 <sup>-13</sup>

Ces valeurs permettent de retrouver un désaccord de bandes de valence entre GaP et c-Si proche des valeurs données par la littérature :

- Fixé dans la simulation :  $\Delta E_V \approx 0,88 \text{ eV}$ ;

- Obtenu expérimentalement :  $\Delta E_v \approx 0,8 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  <sup>25-27</sup>.

Le désaccord de bande de conduction correspondant est  $\Delta E_c \approx 0,25 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ . Les couches minces de GaP (dopée et intrinsèque) ont été simulées en supposant que ces couches possèdent une structure cristalline parfaite, c'est-à-dire avec une densité de défauts volumique nulle. Toutefois, les recombinaisons Auger et bande-à-bande sont prises en compte. Le dopage des couches minces de GaP en face avant des structures (émetteur) a été fixé à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le type n,  $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le type p et  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour la couche intrinsèque. Malgré le fort dopage de la couche de GaP type p, les différentes structures utilisant du GaP type p ne permettent pas d'obtenir un transport de charge optimisé. Cette spécificité des structures utilisant une couche mince de GaP(p) trouve une explication dans l'examen de son raccord de bande avec c-Si. La Figure 41 présente les raccords de bande à l'équilibre entre GaP et c-Si pour différentes polarités ((a) np, (b) pp, (c) pn, (d) nn), ainsi que le trajet souhaité des porteurs de charge.

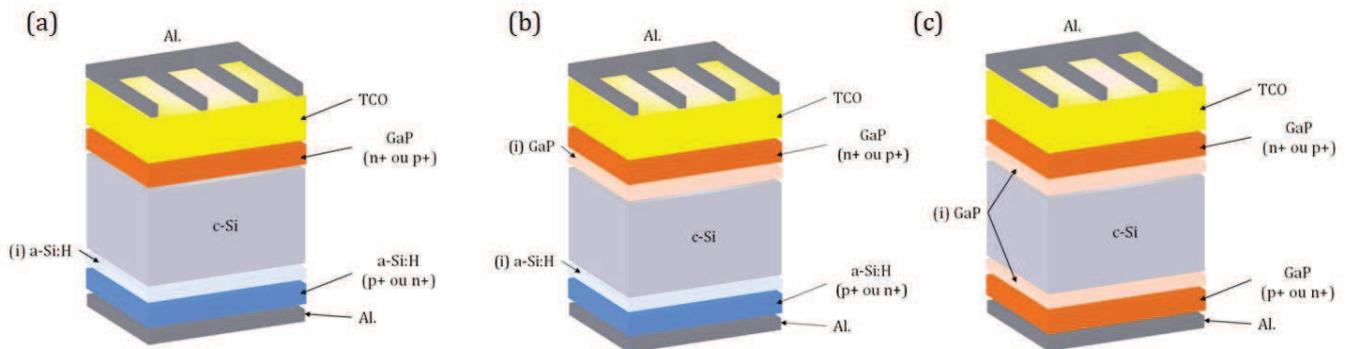


**Figure 41 - Diagrammes de bandes obtenus par simulation pour les structures GaP/c-Si de polarité : (a) np, (b) pp, (c) pn (d) nn.**

Pour les cas GaP(p)/c-Si(n) et c-Si(p)/GaP(P) (Figure 41 - (b) et (c)), le raccord des bandes de valence entre GaP et c-Si entraîne la formation d'un contact sélectif qui limite le transport des trous. Lorsque la barrière formée par ce contact sélectif diminue ( $\Delta E_v$  diminue<sup>c</sup>), le transport est de moins en moins limité par cette barrière. Dans les cas

<sup>c</sup> La diminution de cette barrière peut être permise par une diminution de l'affinité électronique ou du gap du GaP. Toutefois l'affinité électronique d'un matériau ne peut pas être modifiée, et pour diminuer le gap du GaP, l'incorporation d'azote de l'ordre de 1 à 2% est nécessaire, ce n'est donc plus du GaP mais du GaPN.

GaP(n)/c-Si(p) et c-Si(n)/GaP(n) (Figure 41 - (a) et (d)), cette barrière est toujours présente mais dans ces cas, sa présence devient un avantage puisque elle va favoriser l'extraction des trous en augmentant leur diffusion vers les contacts.



**Figure 42 – les différentes structures GaP/c-Si simulées.**

Afin de réaliser l'étude des hétérojonctions à base de GaP et c-Si, la structure précédemment utilisée pour l'étude des hétérojonctions a-Si:H/c-Si a été réutilisée comme base. Ces structures modifiées sont schématiquement représentées Figure 42. Les mêmes paramètres ont été utilisés pour définir les prises de contacts en face avant et en face arrière (contact ohmique), les types d'interfaces entre chaque couche et les densités de défauts volumique et d'interface de l'absorbeur. Les propriétés optiques de la face avant ont été remplacées par celles obtenues avec un émetteur de GaP. Dans le cas des structures (a) et (b) l'émetteur de a-Si:H a été remplacé par un émetteur de GaP (avec et sans couche intrinsèque). Dans le cas de la structure (c), l'émetteur et le BSF de a-Si:H ont été remplacés par du GaP. Le Tableau 6 présente les performances PV de ces trois structures obtenues par simulation de leurs caractéristiques courant-tension  $J(V)$  sous illumination ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

**Tableau 6 – Performances des structures GaP/c-Si obtenues par simulation de leurs caractéristiques  $J(V)$  sous illumination.**

	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<b>(a) GaP(n+)/Si(p)/a-Si:H(i+p+)</b>	731,1	35,8	75,2	19,7
<b>(b) GaP(n++i)/Si(p)/a-Si:H(i+p+)</b>	723,4	35,8	77,6	20,1
<b>(c) GaP(n++i)/Si(p)/GaP (i+p+)</b>	-	-	-	-

Comme cela a été abordé précédemment, seules les structures utilisant uniquement du GaP type n permettent d'obtenir des performances acceptables. De plus, la structure (c) de polarité n<sup>++p</sup> n'a pas permis la convergence du programme de simulation. Cela est probablement dû au fait que cette structure présente une forte barrière d'énergie pour les trous à l'interface GaP(p)/c-Si(n) qui limite le transport des charges vers les contacts électriques. Les performances des structures utilisant du GaP(p), présentées Tableau 6, sont donc données à titre indicatif mais ces structures ne seront pas étudiées. Les

structures qui présentent un intérêt pour cette étude sont les structures (a) et (b) de polarité n/p et possédant un BSF de silicium amorphe. Si on s'intéresse aux performances de ces deux structures, on constate que l'ajout d'une couche de GaP intrinsèque entre l'émetteur de GaP dopé et le substrat de c-Si entraîne une diminution de la  $V_{oc}$  et une augmentation du FF. Si on se réfère aux études expérimentales sur l'effet de l'ajout d'une couche intrinsèque pour les structures HET a-Si:H/c-Si, l'ajout d'une de cette couche permet une augmentation de la tension de la cellule <sup>18,28</sup>. Toutefois, dans le cas de structures HET simulées ici, l'ajout d'une couche intrinsèque entraîne une perte en tension. Cette différence entre la simulation et l'observation expérimentale peut être expliquée par le fait que l'implémentation de la densité de défauts d'interface et de l'émetteur sont découplées. Ainsi, l'effet de passivation de surface permis par cette couche intrinsèque ne peut pas être observé directement après l'ajout d'une couche intrinsèque. La diminution de la  $V_{oc}$ , après l'ajout de la couche de GaP(i) peut donc être expliquée par le fait que cette couche agit comme une couche semi-isolante et entraîne une diminution de l'effet de champ à l'interface émetteur/substrat du fait de son faible dopage. Afin d'atténuer la limitation entraînée par l'ajout de cette couche, elle doit donc être suffisamment fine pour permettre aux charges d'atteindre la couche de GaP dopée par effet tunnel <sup>16</sup>. Dans la suite, la structure GaP/c-Si avec une couche intrinsèque de GaP (structures (a) npp) sera étudiée afin de comparer ses performances avec celles obtenues avec la structure a-Si:H/c-Si de même polarité.

### III.2.3. Comparaison des structures a-Si:H/c-Si et GaP/c-Si.

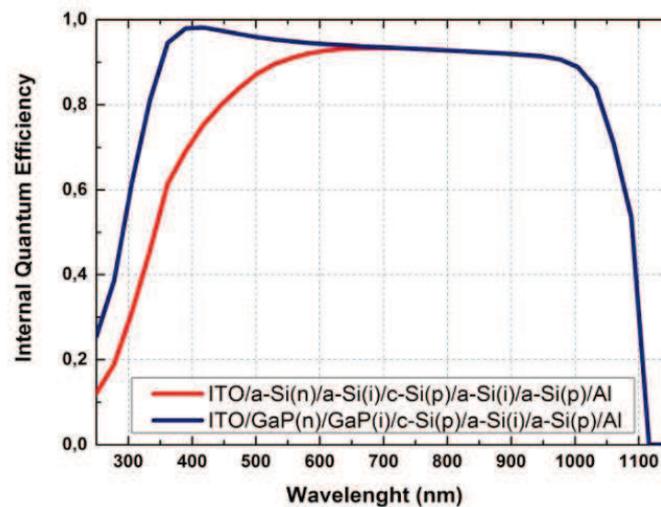
Le Tableau 7 regroupe les performances PV des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) obtenues par simulation sous illumination de 100 mW/cm<sup>2</sup> (spectre AM 1.5G). En remplaçant l'émetteur de a-Si:H (dopée + intrinsèque) par un émetteur de GaP, la  $J_{sc}$  et la  $V_{oc}$  de la cellule augmente de 1,8 mA/cm<sup>2</sup> et 56 mV respectivement. L'augmentation de la densité de courant  $J_{sc}$  peut être directement reliée à la diminution de l'absorption parasite de l'émetteur et due au fait que le GaP possède un gap plus grand et un coefficient d'absorption plus faible que celui de a-Si:H.

**Tableau 7 – Comparaison des performances de deux structures similaires avec un émetteur de a-Si:H ou de GaP.**

	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$
<b>a-Si:H(n)/c-Si(p)</b>	<b>676,9</b>	<b>34</b>	<b>76,9</b>	<b>17,7</b>
<b>GaP(n)/c-Si(p)</b>	<b>723,4</b>	<b>35,8</b>	<b>77,6</b>	<b>20,1</b>

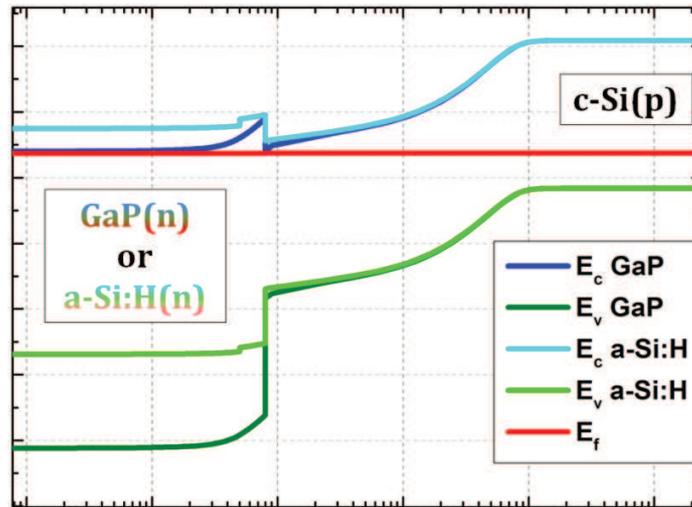
De plus, l'étude des propriétés optiques des couches minces de GaP nous a permis de montrer que pour des épaisseurs équivalentes, la réflectivité d'une couche de GaP est plus faible que celle d'une couche de a-Si:H sur le domaine spectral d'absorption du c-Si. Les propriétés optiques plus avantageuses du GaP que celles d'un émetteur de a-Si:H sur

le domaine spectral considéré permettent une augmentation du courant photogénéré. Les valeurs simulées du rendement quantique interne (IQE) de ces deux structures (flux de photon incident de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont présentés Figure 43. Elles confirment que l'utilisation d'un émetteur de GaP permet bien une augmentation significative de la densité de charges photogénérées sur le domaine spectral 250-700 nm, donc une absorption parasite plus faible.



**Figure 43 – Rendement quantique interne des structures GaP/c-Si et a-Si:H/c-Si.**

De plus, la forte efficacité quantique de la structure GaP/c-Si à une longueur d'onde de 400 nm permet de penser qu'une partie non-négligeable des charges photogénérées dans le GaP participent au courant total délivré par la cellule. Afin de s'assurer de l'origine de ce phénomène, une structure HET GaP(n)/c-Si(p), pour laquelle l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de l'émetteur (couches de GaP dopée et intrinsèque) ont été fixés à  $n=1$  et  $k=0$ , a été simulée. La comparaison des IQE obtenus pour cette structure modifiée et la structure initial démontre une perte sur le courant totale 0.2 % lorsque les indices  $n$  et  $k$  de l'émetteur sont fixés à 1 et 0 respectivement. La contribution de l'émetteur au courant totale photogénéré est donc bien présente mais reste trop faible pour expliquer le phénomène observé. Pour expliquer l'augmentation de la  $V_{oc}$ , plusieurs facteurs sont à prendre en compte et la Figure 44 qui présente la superposition des diagrammes de bandes des deux structures permet de mieux comprendre une telle augmentation. Le grand gap du GaP entraîne un effet de champ plus important à l'interface émetteur/absorbeur, permettant une meilleure dissociation des charges photogénérées. Le contact sélectif formé au niveau du raccord des bandes de valence entre GaP(n) et c-Si(p) ( $\Delta E_v \approx 0,88 \text{ eV}$ ) est deux fois plus important que celui de la structure a-Si:H/c-Si ( $\Delta E_v \approx 0,41 \text{ eV}$ ), il bloque donc plus efficacement les trous.



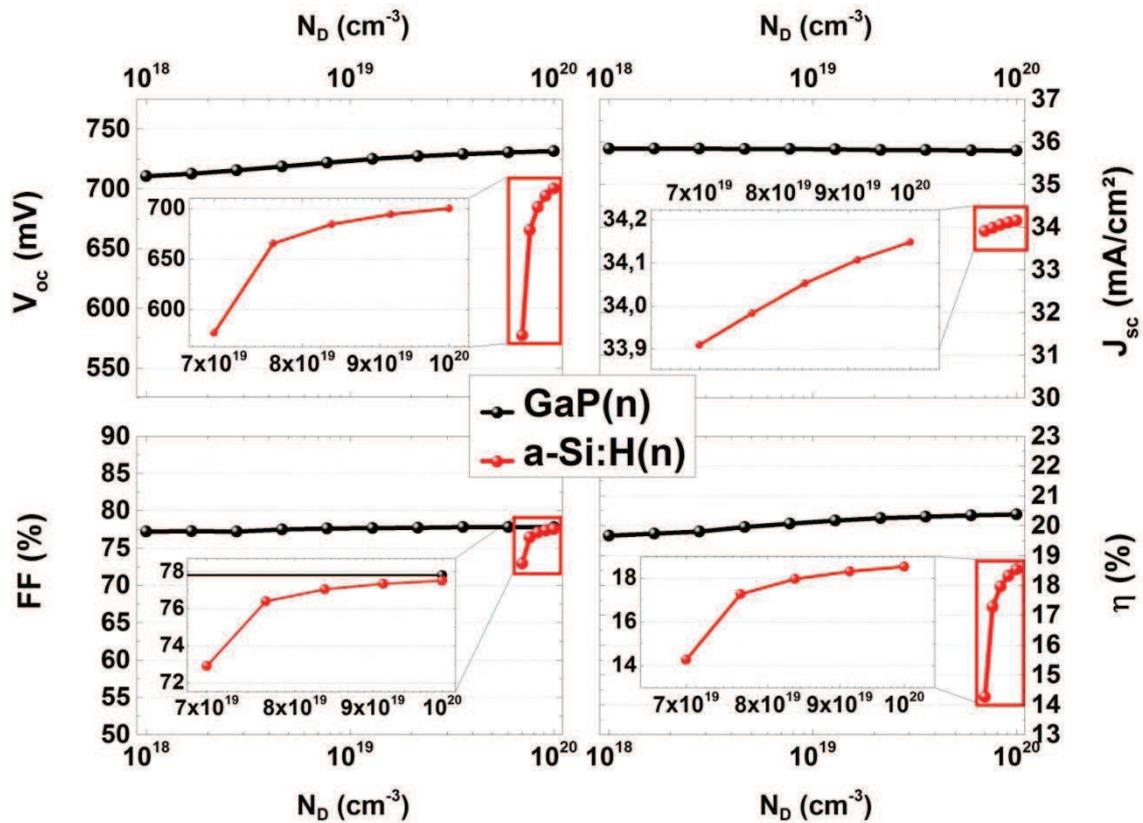
**Figure 44 – Superposition des diagrammes de bandes des structures GaP/c-Si et a-Si:H/c-Si.**

De plus, le contact sélectif formé au niveau du raccord des bandes de conduction entre GaP et c-Si ( $\Delta E_c \approx 0,25 \text{ eV}$ ) est presque égale à celle de la structure a-Si:H/c-Si ( $\Delta E_c \approx 0,2 \text{ eV}$ ), donc le transport des électrons est équivalent pour les deux structures. Ainsi, la structure de bandes GaP/c-Si est bien plus avantageuse que celle de la structure a-Si:H/c-Si et la combinaison d'une absorption parasite diminuée et d'un transport de charges optimisé permet d'obtenir une photogénération efficace plus importante dans le domaine des hautes énergies. Le GaP présente donc des propriétés optiques et électriques plus avantageuses pour la réalisation d'une hétérojonction sur silicium cristallin. Dans la suite, nous allons étudier l'évolution des performances des deux structures (GaP/Si et a-Si:H/Si) en fonction de certains paramètres matériaux.

### **III.3. Evolution des performances des deux structures.**

#### **III.3.1. Influence du dopage de l'émetteur**

La Figure 45 présente la variation des performances PV des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) en fonction du dopage du GaP(n) ou du a-Si:H(n). Tous les paramètres utilisés pour la simulation de ces deux structures sont les mêmes que ceux présentés précédemment, seul le dopage de la couche dopée qui compose l'émetteur de chaque structure a été varié. L'influence du dopage de l'émetteur est plus importante dans le cas a-Si:H(n)/c-Si(p) que GaP(n)/c-Si(p). Le dopage de l'émetteur dans le cas a-Si:H(n)/c-Si(p) influence principalement la tension de circuit ouvert et le facteur de forme. Cette structure est très sensible au dopage de l'émetteur puisque une variation de  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  entraîne une forte variation du rendement (+5%). Pour un dopage trop faible ( $N_d < 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), la  $V_{oc}$  est fortement limitée. L'augmentation du dopage au-delà de  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  permet un gain en tension de +100mV. Un dopage supérieur à  $8,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  permet de retrouver une  $V_{oc}$  et un FF en proche des valeurs obtenues expérimentalement.



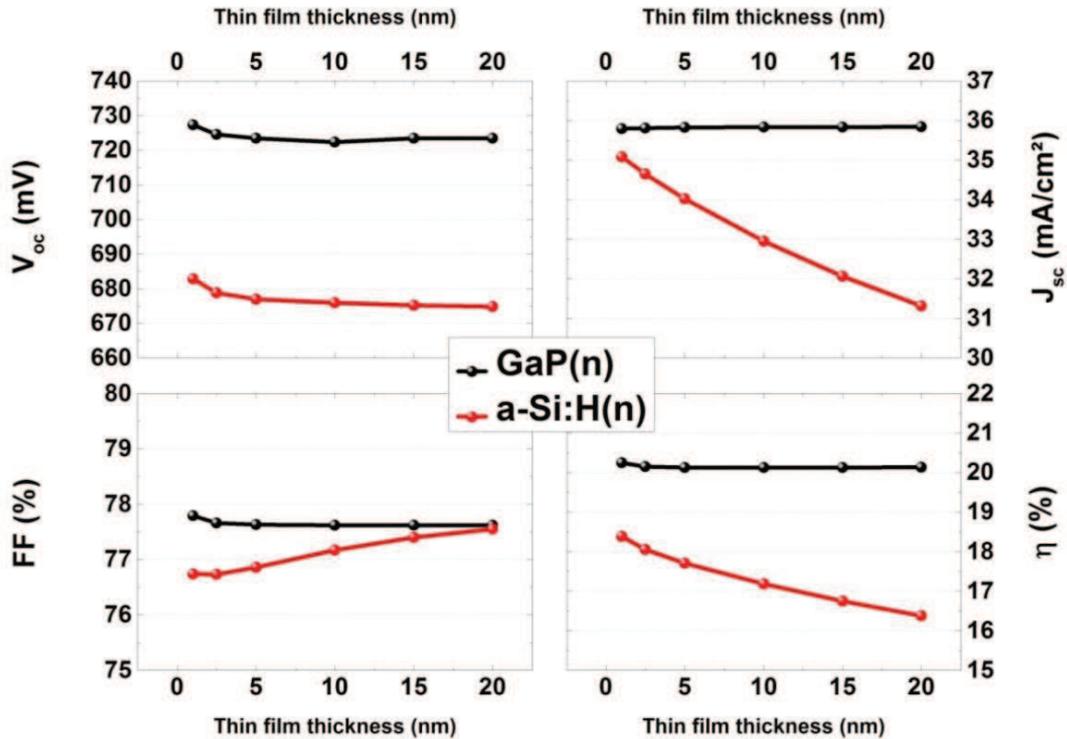
**Figure 45 - Evolution des performances théoriques des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) en fonction du dopage de l'émetteur.**

Le dopage de la couche de GaP(n) à une faible influence sur les performances de la structure, avec une augmentation du rendement d'environ +0,8% lorsque le dopage varie de  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La variation des performances des deux structures en fonction du dopage de l'émetteur peut être expliquée par le fait qu'un dopage trop faible entraîne une diminution du champ électrique créé à l'interface émetteur/absorbeur <sup>29</sup>. Ainsi, le dopage de l'émetteur doit être suffisamment élevé pour permettre la dissociation des paires électrons/trous photogénérées et leur transport vers les contacts électriques.

### III.3.2. Influence de l'épaisseur de l'émetteur (i et n)

Le dopage de l'émetteur a été fixé à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour GaP et  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour a-Si:H et l'influence de l'épaisseur des couches dopée et intrinsèque sur les performances des deux structures HET a été étudiée. La Figure 46 présente la variation des performances PV des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) en fonction de l'épaisseur de l'émetteur (GaP(n) et a-Si:H(n)). L'épaisseur des couches intrinsèques a été fixée à 3 nm et c'est dans un premier la variation de l'épaisseur de la couche dopée qui a été observée. L'augmentation de l'épaisseur (de 1 à 20 nm) de la couche de a-Si:H dopée entraîne une diminution de la densité de courant  $J_{sc}$  (environ -4  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) et de la tension  $V_{oc}$  (environ -10 mV). La diminution de la densité de courant peut s'expliquer

par l'augmentation de l'absorption parasite de l'émetteur, qui est directement liée à son épaisseur.



**Figure 46 - Evolution des performances théoriques des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) en fonction de l'épaisseur de la couche mince dopée de l'émetteur.**

La  $V_{oc}$  est directement liée au courant photogénéré, ainsi une variation du courant entraîne aussi une variation de la tension de la cellule. On remarque aussi une variation du FF, cette variation est liée à une variation de la résistance interne de la couche de a-Si:H<sup>30</sup>, qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. L'épaisseur de la couche de GaP(n) a peu d'influence sur les performances de la structure GaP(n)/c-Si(p), l'augmentation de celle-ci de 1 à 20 nm entraîne une diminution du rendement inférieur à 0,2 %.

L'épaisseur de la couche de GaP dopée à été fixé à 5 nm et la variation de l'épaisseur de la couche (i) à été étudiée. L'influence de l'épaisseur de la couche de GaP(i) est un peu plus forte avec une diminution du rendement de la cellule de -0,8 % lorsque son épaisseur augmente de 1 nm à 10 nm (cf. Figure 47). Les mêmes tendances sont observées pour les deux structures lorsque l'épaisseur de la couche intrinsèque varie et la structure a-Si:H/c-Si perd -1,3 % de rendement quand l'épaisseur de la couche (i) passe de 1 à 10 nm. Cette variation du rendement dans les deux cas est principalement liée à la diminution de la  $V_{oc}$  qui est probablement due au fait que cette couche intrinsèque agit comme une couche semi-isolante. L'augmentation de son épaisseur éloigne la couche de GaP dopée du substrat et diminue l'effet de champ créé à l'interface des deux matériaux<sup>31,32</sup>. La faible variation du FF peut être reliée à la diminution de la  $V_{oc}$  et la variation de la  $J_{sc}$  est trop faible pour être significative.

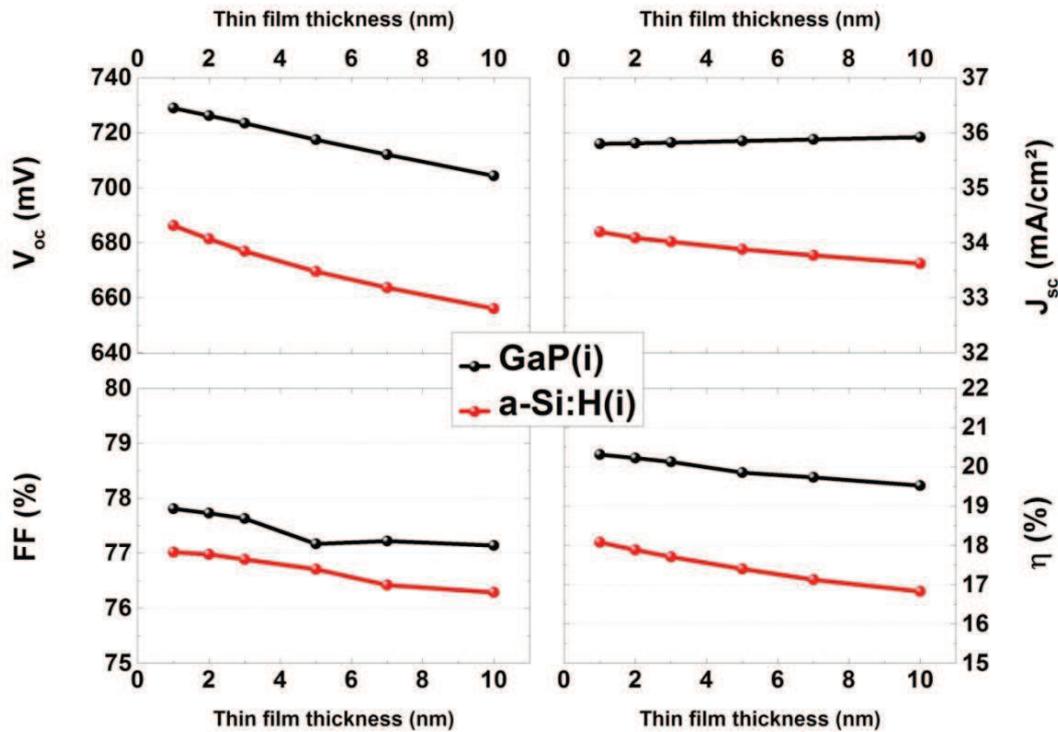
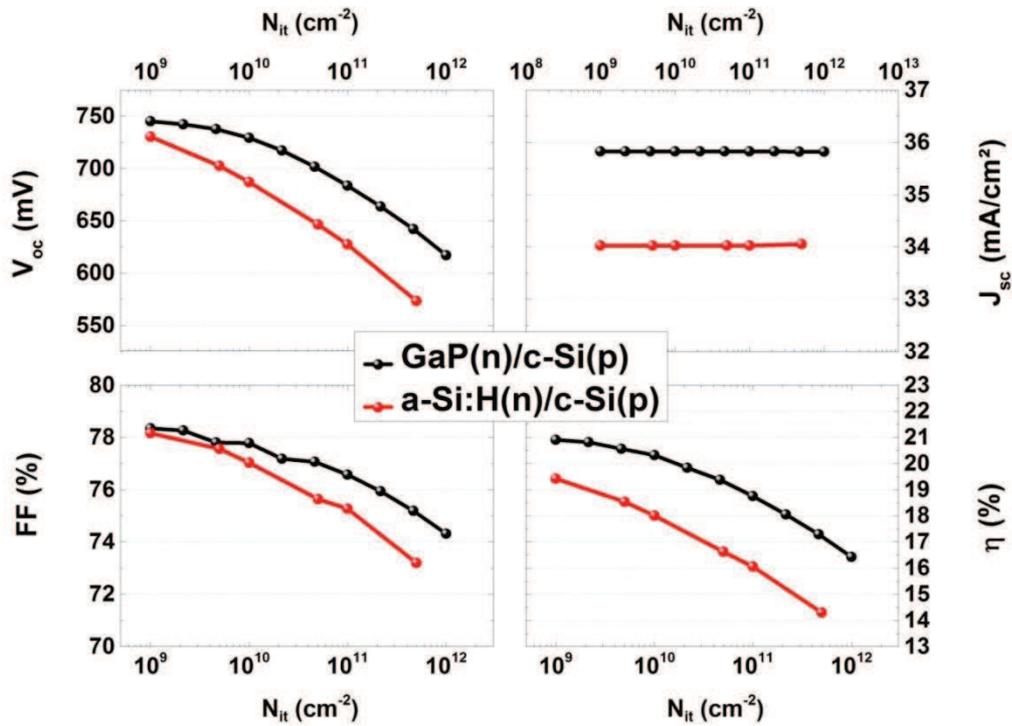


Figure 47 - Evolution des performances théoriques des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) en fonction de l'épaisseur de la couche mince intrinsèque de l'émetteur.

### III.3.3. Influence de la densité de défauts d'interface $N_{it}$

L'attractivité des structures HET vient en partie de la passivation permise par l'ajout d'hydrogène pendant le dépôt de la couche mince de a-Si:H. Cette passivation permet une diminution de la densité d'états d'interface entre a-Si:H et c-Si, alors comprise entre  $10^{10}$  -  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  <sup>33,34</sup>. Comme on peut le constater sur la Figure 48, dans les deux cas (GaP et a-Si:H) l'augmentation de  $N_{it}$  entraîne une forte diminution de la  $V_{oc}$  (-128 mV pour GaP/c-Si et -160 mV pour a-Si:H/c-Si) et une plus faible diminution du FF (-3% pour GaP/c-Si et -5% pour a-Si:H/c-Si). La densité de courant  $J_{sc}$  reste constante sur toute la plage étudiée dans les deux cas. Ces variations sont bien corrélées avec celles observés expérimentalement ou par le biais de la simulation <sup>35,36</sup>. Ces défauts d'interface sont connus pour agir comme des pièges, permettant de favoriser la recombinaison des paires électron/trou photogénérées. Lorsque la densité de défauts d'interface dépasse les  $1 \times 10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ , les performances des structures HET (la surtout  $V_{oc}$  mais aussi la  $J_{sc}$  et le FF) diminuent très rapidement jusqu'à rendre la cellule presque inactive. Ces résultats permettent de montrer que la structure avec un émetteur de GaP est moins sensible aux défauts d'interface que la structure a-Si:H/c-Si. Sur le même intervalle de variation de la  $N_{it}$  ( $1 \times 10^9$   $\text{cm}^{-2}$  à  $5 \times 10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$ ), la  $V_{oc}$  de la structure avec un émetteur de a-Si:H diminue de -160 mV alors que pour la structure GaP/c-Si la diminution de la  $V_{oc}$  est seulement de -103 mV. Ainsi, la structure GaP/c-Si devrait

permettre plus de souplesse du point de vue technologique puisqu'elle semble moins sensible aux défauts d'interface que la structure tout Silicium.



**Figure 48 - Evolution des performances théoriques des structures GaP(n)/c-Si(p) et a-Si:H(n)/c-Si(p) en fonction de la densité de défauts à l'interface émetteur/absorbeur  $N_{it}$ .**

Cette sensibilité plus faible est liée à l'effet de champ plus important à l'interface GaP/c-Si. L'utilisation du GaP en tant qu'émetteur pour la réalisation d'hétérostructures sur silicium cristallin permet donc d'optimiser la structure HET et d'obtenir des performances plus importantes et de façon plus stable.

### ***Conclusion chapitre III***

Les caractérisations et les simulations OPAL et AFORS-HET ont permis de démontrer les gains potentiels en courant et en tension qui peuvent être obtenus par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par un émetteur GaP dans la structure HET de polarité n/p. L'absorption et la réflectivité plus faible des couches de GaP pour les faibles longueurs d'ondes permet d'améliorer la densité de courant générée (+ 1,8 mA/cm<sup>2</sup>) par rapport à la structure a-Si:H/c-Si. Le raccord de bandes de la structure GaP(n)/c-Si(p), plus favorable à la dissociation des porteurs de charge et à un transport efficace, permet d'obtenir une tension beaucoup plus importante que celle obtenue avec un émetteur a-Si:H (+ 56 mV). De plus, les résultats de la simulation montrent que la structure GaP(n)/c-Si(p) est moins sensible que la structure a-Si:H(n)/c-Si(p) aux variations du dopage et de l'épaisseur de l'émetteur. La densité de défauts d'interface est le paramètre le plus critique mais son impact sur les performances des cellules GaP/c-Si est aussi moins important que pour les structures avec un émetteur de a-Si:H. Les optimisations apportées à la dissociation et au transport des charges ainsi qu'à la sensibilité de la structure HET aux paramètres matériaux et permises par l'utilisation d'un émetteur de GaP sont directement reliées au grand gap du GaP et à l'effet de champ qu'il produit lors de sa mise en contact avec c-Si. La simulation indique que les meilleures performances seront obtenues pour les faibles épaisseurs (< 20 nm) et les forts dopages (> 1x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>). Le seul inconvénient des structures GaP/c-Si est que les structures réalisées avec du GaP type p sur substrats de c-Si ne permettent pas d'obtenir une jonction efficace. Ainsi, l'amélioration des structures HET en remplaçant l'émetteur de a-Si:H par un émetteur GaP est un premier pas permettant d'optimiser les propriétés de la face avant de la cellule.

### ***Bibliographies chapitre III***

1. Miyajima, S., Irikawa, J., Yamada, A. & Konagai, M. Modeling and simulation of heterojunction crystalline silicon solar cells with a nanocrystalline cubic silicon carbide emitter. *J. Appl. Phys.* **109**, 054507–054507–6 (2011).
2. Yerokhov, V. Y. *et al.* Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **72**, 291–298 (2002).
3. Zhao, J., Wang, A., Green, M. A. & Ferrazza, F. 19.8% efficient ‘honeycomb’ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1991–1993 (1998).
4. Stuart R. Wenham, Martin A. Green, Muriel E. Watt, Richard Corkish & Alistair Sproul. *Applied Photovoltaics*. (Taylor & Francis, 2013).
5. Yagi, T., Uraoka, Y. & Fuyuki, T. Ray-trace simulation of light trapping in silicon solar cell with texture structures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2647–2656 (2006).
6. Campbell, P. & Green, M. A. High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65**, 369–375 (2001).
7. Hernández-Como, N. & Morales-Acevedo, A. Simulation of hetero-junction silicon solar cells with AMPS-1D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 62–67 (2010).
8. Jeyakumar, R., Maiti, T. K. & Verma, A. Influence of emitter bandgap on interdigitated point contact back heterojunction (a-Si:H/c-Si) solar cell performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **109**, 199–203 (2013).
9. R. A. Street. *Hydrogenated Amorphous Silicon / Materials science, Cambridge University Press*. (2005).
10. R. A. Street. *Technology and Applications of Amorphous Silicon*. **37**, (Springer, 2000).

11. Mueller, T. *et al.* Investigation of the emitter band gap widening of heterojunction solar cells by use of hydrogenated amorphous carbon silicon alloys. *J. Appl. Phys.* **102**, 074505 (2007).
12. Racine, B. *et al.* Properties of amorphous carbon–silicon alloys deposited by a high plasma density source. *J. Appl. Phys.* **90**, 5002–5012 (2001).
13. Hernandez-Como, N. & Morales-Acevedo, A. Hetero-junction (HIT) silicon solar cell model for AMPS-1D simulation. in *5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, 2008. CCE 2008* 449 –454 (2008). doi:10.1109/ICEEE.2008.4723401
14. McIntosh, K. R. & Baker-Finch, S. C. OPAL 2: Rapid optical simulation of silicon solar cells. in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 000265–000271 (2012). doi:10.1109/PVSC.2012.6317616
15. Baker-Finch, S. C. & McIntosh, K. R. Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 406–416 (2011).
16. Schulze, T. F., Korte, L., Conrad, E., Schmidt, M. & Rech, B. Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.* **107**, 023711 (2010).
17. Richter, A., Glunz, S. W., Werner, F., Schmidt, J. & Cuevas, A. Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon. *Phys. Rev. B* **86**, 165202 (2012).
18. Rahmouni, M. *et al.* Carrier transport and sensitivity issues in heterojunction with intrinsic thin layer solar cells on N-type crystalline silicon: A computer simulation study. *J. Appl. Phys.* **107**, 054521–054521–14 (2010).

19. Mikolášek, M., Racko, J., Harmatha, L., Gašpíerik, P. & Šutta, P. Influence of the broken symmetry of defect state distribution at the a-Si:H/c-Si interface on the performance of hetero-junction solar cells. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 5662–5666 (2010).
20. Singh, S., Kumar, S. & Dwivedi, N. Band gap optimization of p–i–n layers of a-Si:H by computer aided simulation for development of efficient solar cell. *Sol. Energy* **86**, 1470–1476 (2012).
21. Zhao, L., Li, H. L., Zhou, C. L., Diao, H. W. & Wang, W. J. Optimized resistivity of p-type Si substrate for HIT solar cell with Al back surface field by computer simulation. *Sol. Energy* **83**, 812–816 (2009).
22. Zeman, M. & Zhang, D. in *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells* (eds. Sark, W. G. J. H. M. van, Korte, L. & Roca, F.) 13–43 (Springer Berlin Heidelberg, 2012). at [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7\\_2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_2)
23. W. Fuhs, L. Korte & M. Schmidt. Heterojunctions of hydrogenated amorphous silicon and monocrystalline silicon. *J Optoelectron Adv Mat* **8**, 1989–95 (2006).
24. New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties. at <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>
25. Sakata, I., Yamanaka, M. & Kawanami, H. Characterization of heterojunctions in crystalline-silicon-based solar cells by internal photoemission. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 737–741 (2009).
26. Perfetti, P. *et al.* Experimental study of the GaP-Si interface. *Phys. Rev. B* **30**, 4533–4539 (1984).
27. Katnani, A. D. & Margaritondo, G. Empirical rule to predict heterojunction band discontinuities. *J. Appl. Phys.* **54**, 2522–2525 (1983).

28. Eygi, Z. D., Das, U., Hegedus, S. & Birkmire, R. Optimizing emitter-buffer layer stack thickness for p-type silicon heterojunction solar cells. *J. Renew. Sustain. Energy* **5**, 013117 (2013).
29. Maydell, K. v., Conrad, E. & Schmidt, M. Efficient silicon heterojunction solar cells based on p- and n-type substrates processed at temperatures <220°C. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **14**, 289–295 (2006).
30. Lachaume, R. *et al.* Influence of a-Si:H/ITO Interface Properties on Performance of Heterojunction Solar Cells. *Energy Procedia* **38**, 770–776 (2013).
31. Kanevce, A. & Metzger, W. K. The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cells. *J. Appl. Phys.* **105**, 094507 (2009).
32. Zhao, L., Zhou, C. L., Li, H. L., Diao, H. W. & Wang, W. J. Role of the work function of transparent conductive oxide on the performance of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells studied by computer simulation. *Phys. Status Solidi A* **205**, 1215–1221 (2008).
33. Garros, X., Reibold, G., Cluzel, J., Muñoz, D. & Ribeyron, P.-J. Interface states characterization in heterojunction solar cells from CV–GV measurements and modeling. *Microelectron. Eng.* **88**, 1247–1250 (2011).
34. Thoan, N. H. *et al.* Correlation between interface traps and paramagnetic defects in c-Si/a-Si:H heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 142101 (2012).
35. Wen, X., Zeng, X., Liao, W., Lei, Q. & Yin, S. An approach for improving the carriers transport properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with efficiency of more than 27%. *Sol. Energy* **96**, 168–176 (2013).
36. Unold, T., Rösch, M. & Bauer, G. H. Defects and transport in a-Si:H/c-Si heterojunctions. *J. Non-Cryst. Solids* **266–269, Part 2**, 1033–1037 (2000).

# Chapitre IV

## Préparation et structuration de la surface de Si(100)

Le dépôt d'un matériau polaire tel que le Phosphore de Gallium sur un matériau non-polaire comme le silicium peut entraîner la formation de défauts dans la couche de III-V épitaxiée. Si la densité de défauts générée pendant la croissance de la couche de III-V est trop importante, ces défauts vont avoir une influence critique sur les performances électriques et optiques de l'hétérostructure. Toute trace de contamination à la surface du substrat est un site potentiel de création de défauts. Il faut donc s'assurer que la préparation chimique de la surface de dépôt permet bien l'obtention d'une surface parfaitement propre. La passivation de la surface de dépôt est aussi un élément important car bien souvent le transport du substrat jusqu'au réacteur de dépôt entraîne des re-contaminations si la surface est réactive à l'air. De plus, la structuration des surfaces des substrats de c-Si impose une attention particulière lors d'une épitaxie du fait que cette structuration peut aussi entraîner la formation de défauts dans la couche de III-V. Cette structuration de surface est soumise à différents mécanismes complexes qui peuvent interagir entre eux. Une technique simple permettant d'observer mais aussi d'influencer ces mécanismes de reconstruction de surface est d'effectuer une homoépitaxie de Si par CVD. Ainsi, ce chapitre présente les différentes études réalisées sur la préparation, la passivation et la structuration des surfaces de Si(100). Dans un premier temps, un bref état de l'art permet de poser les bases de l'étude expérimentale sur la préparation chimique des substrats. La seconde partie de ce chapitre traite des spécificités de la surface de Si(100). Les trois mécanismes majeurs qui régissent la structuration de surface des substrats de c-Si sont abordés. L'influence de la température sur la diffusion de surface des atomes de silicium, l'effet de la passivation de la surface par l'adsorption d'hydrogène atomique et les contraintes liées à la désorientation des substrats sont présentés et étudiés.

## ***IV.1. Préparation des surfaces de Si(100).***

### **IV.1.1. Préparation chimique de la surface de dépôt avant croissance.**

Pour la réalisation d'homoépitaxies de silicium possédant une grande qualité structurale et une faible rugosité de surface, l'étape de nettoyage précédant le dépôt est primordiale. En effet, les contaminants se trouvant à la surface du substrat sont des sites potentiels de nucléation de défauts de croissance. Plusieurs techniques de décontamination ont été développées : par traitement chimique<sup>1-10</sup>, traitement plasma<sup>11</sup>, traitement aux ultrasons<sup>12</sup> et traitement in-situ par voie gazeuse<sup>13-15</sup> et/ou thermique<sup>16,17</sup>. Chacune de ces techniques possèdent ses avantages et ses inconvénients, il faut donc adapter la méthode de décontamination en fonction des résultats et des spécificités recherchés. De plus, Il existe plusieurs types de contaminations : résidus d'oxyde, composés organiques ou métalliques. Les résidus d'oxyde peuvent agir comme des masques, inhibant la croissance sur le silicium. Ils peuvent aussi se décomposer durant la croissance et être intégrés au dépôt. On rencontre les mêmes problèmes avec des composés organiques ou métalliques. Lors d'un traitement thermique à haute température, ils peuvent diffuser dans la couche formée et créer des défauts électroniques, dégradant ainsi la qualité et le rendement du dispositif réalisé. Les atomes métalliques et surtout les métaux lourds, peuvent aussi affecter le temps de vie des porteurs minoritaires et la conduction de surface de la couche<sup>2</sup>.

Les substrats commerciaux non traités possèdent généralement une couche d'oxyde natif d'environ 0,7 nm d'épaisseur et une couche de contaminants organiques de 0,2 nm d'épaisseur. Pour des substrats traités et stockés en laboratoire, la re-contamination se fait graduellement sur une période de trois semaines avant de retrouver un état « prétraitement ». Lorsque le substrat est mis en contact avec l'air, la re-contamination de ces surfaces est estimée à 10% après 10 minutes<sup>18</sup>.

La première étape de nettoyage consiste donc à éliminer cette couche d'oxyde natif ainsi que les éventuelles contaminations présentes à la surface du substrat. La préparation de surface des substrats de silicium qui est généralement utilisée est le traitement chimique RCA mis au point par Kern et Puotinen<sup>19</sup>. Ce traitement s'effectue en deux étapes : Une première étape (appelée SCI) d'oxydation de la surface du substrat est réalisée grâce à une solution alcaline d'ammoniaque et d'eau oxygéné (solution APM). Puis un second traitement (appelée SCII) dans une solution d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée (solution SPM) permet d'éliminer les résidus de contamination métallique et de rendre la couche d'oxyde la plus compacte et isolante possible<sup>20</sup>. Toutefois, ce traitement chimique n'est pas optimal et comporte un inconvénient majeur. L'étape SCI grave la surface du wafer à l'échelle nanométrique et induit un effet de microrugosité de surface<sup>21,22</sup>. Or, la qualité de l'oxyde et surtout la qualité de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> sont des paramètres clés pour obtenir une surface peu réactive, faiblement contaminée et plane. Un traitement alternatif plus simple et permettant

d'obtenir des résultats satisfaisant est aussi souvent employé pour cette première étape de désoxydation: une immersion dans une solution d'acide fluorhydrique (HF 50 %) ultra pure et fortement dilué (0.1 à 1 %) dans de l'eau Dé-Ionisé Ultra pure (UDI) pendant plusieurs minutes <sup>18</sup>. Le temps d'immersion dans le HF doit être suffisamment long pour éliminer la couche d'oxyde natif. Le principal facteur de re-contamination dû à l'immersion est la pureté des solutions utilisées, le temps d'immersion à peu d'influence. L'avantage du bain de HF est la passivation de la surface par la formation de liaison Si-H <sup>16,18</sup>. Cette hydrogénation de la surface permet ainsi d'obtenir une surface stable à l'air pendant 10 minutes <sup>23,24</sup>. Le pH de la solution de préparation des substrats de silicium est aussi un élément important. Si la solution possède un pH trop élevé (forte concentration d'anions OH<sup>-</sup>), celle-ci peut venir graver la surface de silicium de façon anisotrope et provoquer la formation de facettes suivant le plan (111), contribuant de ce fait à l'augmentation de la microrugosité. L'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) dans la solution de HF permet de maintenir un pH < 1 et ainsi d'éviter la formation d'une microrugosité <sup>25</sup>.

Une seconde étape d'oxydation est nécessaire afin d'assurer l'élimination des contaminants organiques résiduels. Plusieurs techniques d'oxydation existent : l'oxydation par voie chimique <sup>1,2,4-7,9-12</sup>, ou via un traitement UV/O<sub>3</sub> <sup>18,26,27</sup>. L'oxydation par voie chimique peut être obtenue grâce différentes solutions tels que les solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> <sup>5,6</sup>, à base d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) <sup>9,12</sup> ou les solutions halogénées comme les solutions chlorés (Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O). Les solutions chlorés permettent de passiver de nombreux défauts <sup>1</sup>. La réactivité de Cl<sub>2</sub> permet de casser les liaisons Si-H facilement et ainsi d'obtenir une oxydation uniforme qui n'affecte pas la rugosité de surface du substrat. L'oxydation par un traitement UV/O<sub>3</sub> permet aussi de décontaminer efficacement la surface des substrats <sup>18,28</sup>. Les contaminants organiques composés de carbone et d'oxygène sont éliminés par formation et craquage de l'ozone à la surface de la couche d'oxyde en cours de formation. Il y a alors formation de dioxyde de carbone et d'eau <sup>1</sup>.

La dernière étape de désoxydation est aussi importante que la première. Celle-ci doit permettre d'obtenir une surface faiblement rugueuse sur laquelle l'oxyde créé a totalement été éliminé. De plus, cette étape doit aussi permettre de prévenir toute re-contamination du substrat. Deux techniques sont généralement utilisées : les traitements thermiques *in-situ* (effectués à 1000 °C sous atmosphère neutre <sup>29</sup> ou réactive <sup>15-17</sup>) et les traitements chimiques à base de NH<sub>4</sub>F ou de HF <sup>5-7</sup>. Les traitements effectués à haute température ont le désavantage de contaminer l'enceinte de dépôt. Ils peuvent aussi influencer la rugosité de surface et provoquer la diffusion de contaminant dans le silicium induisant une reconstruction de la surface du substrat qui n'est pas toujours souhaitée <sup>30,31</sup>. Les traitements chimiques sont plus souvent utilisés, ils permettent une gravure rapide de l'oxyde sans pour autant dégrader la qualité de la surface du substrat. Parmi les deux solutions généralement utilisées, le HF est conseillé étant donné que le NH<sub>4</sub>F grave la couche d'oxyde de façon anisotrope <sup>6</sup>. De plus, la passivation de la surface du substrat par la formation de liaisons Si-H permet le transfert du substrat vers le réacteur de dépôt en assurant un minimum de re-contamination. La

désorption de l'hydrogène à la surface du substrat pour une température de 400 °C est d'environ 0.005 ML/min.<sup>23</sup>, cette réaction est très rapide. Ces terminaisons hydrogénées permettent de réduire la réactivité de la surface de silicium. *F. Chollet et al.*<sup>32</sup> indiquent que la présence d'hydrogène atomique à la surface des substrats de silicium durant la croissance permet aussi d'éliminer efficacement l'oxygène et le carbone résiduels présents en surface. Ainsi, lors d'homoépitaxies de silicium, la croissance de la couche de Si étant très sensible aux contamination de surfaces, des couches minces d'une grandes qualités structurales peuvent être obtenues quand le taux de couverture en hydrogène est maximal durant la croissance<sup>18</sup>. La passivation de la surface des substrats par l'hydrogène est donc déterminante pour la réussite des homoépitaxies de Si<sup>23</sup>. De plus, cette hydrogénation est réversible, l'hydrogène peut être désorbé à basse température (de l'ordre de 400 à 600 °C<sup>5-7</sup>).

Enfin, un dernier élément important est à noter : le rinçage généralement effectué entre chaque étape de nettoyage à l'UDI (Ultra-pure Deionized water) est aussi une source de re-contamination importante dont il faut tenir compte. Même si l'UDI est le produit le plus pure que l'on puisse trouver, son passage dans des tuyaux d'acheminement vers les paillasse de chimie ou son utilisation dans des récipients peut entraîner des re-contamination. Ainsi, il est préférable de minimiser le nombre total d'étapes de nettoyage<sup>2</sup>.

#### IV.1.2. Etude de la préparation chimique des surfaces.

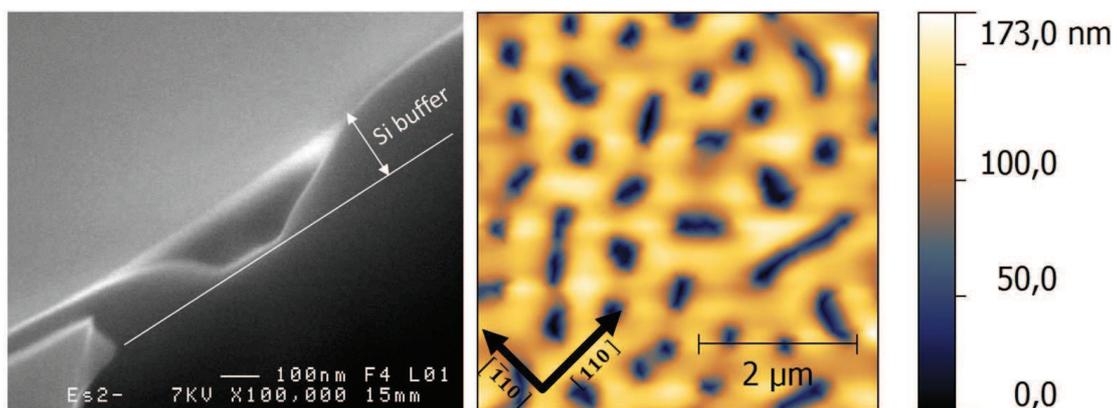
Afin de pouvoir comparer différents procédés de nettoyage des substrats de c-Si, une technique simple consiste à réaliser un dépôt de silicium par CVD sur la surface traitée. La croissance de silicium par CVD est très sensible aux contaminations de surface et entraîne une forte rugosité ainsi que la formation de trou dans la couche de Si déposée. Une caractérisation de la surface par AFM permet alors de comparer l'efficacité des différents procédés de nettoyage.

Les homoépitaxies de silicium réalisées par CVD sont généralement effectuées à une température de l'ordre de 700 °C<sup>24,32,33</sup>. A une telle température, les espèces adsorbées sur les parois du bâti sont susceptibles de désorber et d'être incorporées dans le dépôt en cours. Ainsi, le bâti dispose d'un spectromètre de masse qui permet d'identifier les espèces présentes dans l'enceinte de dépôt et de s'assurer de la « propreté » de celle-ci. Il permet aussi de suivre en temps réel l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère de dépôt pendant l'homoépitaxie de Si. Après plusieurs montées en température permettant le dégazage de l'enceinte, un substrat de silicium Si(100) préalablement traité chimiquement est introduit dans le réacteur. Pour cette étude, des substrats nominaux de Si(100) dopés au phosphore (type n) ont été utilisés. Dans un premier temps, un procédé RCA modifié<sup>34</sup> a été réalisé, suivi d'une étape de désoxydation à haute température dans le réacteur de dépôt. Une couche d'environ 100 nm d'épaisseur de silicium a été déposée à 700 °C pendant une heure sous flux de SiH<sub>4</sub> à P<sub>travail</sub>=1,9.10<sup>-4</sup> Torr. La Figure 49 présente une image SEM (Scanning Electron

Microscopy) par la tranche de la couche de silicium déposée. On constate la présence de trous d'environ 100 nm de profondeur et dont la pente des parois correspond aux facettes (113) et (111) du silicium (respectivement  $150^\circ$  et  $54.5^\circ$ <sup>34</sup>). L'image AFM associée présente la topographie de la surface et permet d'obtenir la rugosité moyenne de la surface (RMS) : 29,5 nm. On retrouve la présence de ces trous sur la totalité de la couche. Ces trous peuvent avoir plusieurs sources :

- La présence d'oxyde ou de contaminations organiques résiduels venant enrayer la croissance de la couche de Si et entraînant la formation de multiples sites de croissance localisés comparable à une croissance 3D<sup>35</sup>.
- Une température de croissance non adaptée<sup>24</sup>, qui peut entraîner la désorption du silicium si elle est trop élevée ou une croissance 3D si elle est trop faible.

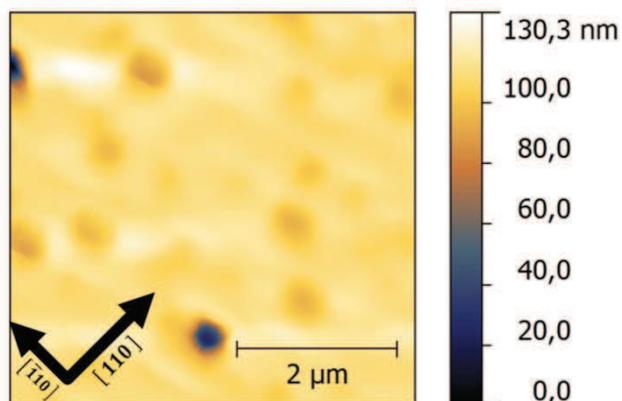
Ici, étant donné la géométrie et le nombre important de trous, nous retiendrons principalement la présence de résidus d'oxyde ou de contaminations organiques sur la surface de dépôt. Ainsi, ces observations permettent de montrer que le procédé RCA n'est pas complètement maîtrisé au laboratoire, les surfaces obtenues après homoépitaxie restent fortement contaminées et ne sont donc pas viables pour une croissance.



**Figure 49-A gauche, image SEM de la surface de l'échantillon ES 2 traité chimiquement par RCA. A droite, une image AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de la surface obtenue. Le dépôt de Si a été réalisé à  $700^\circ\text{C}$  sous  $1,9 \cdot 10^{-4}$  Torr de silane ( $\text{SiH}_4$ ) pendant 1 heure (RMS : 29,49 nm).**

Le nombre d'étapes de nettoyage étant l'un des paramètres les plus importants et le plus simple à étudier, un procédé simplifié de préparation chimique des substrats, similaire à celui utilisé par Takahagi *et al.*<sup>18</sup>, a été étudié. Ce procédé, présenté sur la Figure 50, se limite aux trois étapes incontournables d'une préparation de surface: élimination de l'oxyde natif (bain de  $\text{HF}(1\%)$ ), élimination des contaminations organiques par formation d'une nouvelle couche d'oxyde (traitement  $\text{UV}/\text{O}_3$ ) puis désoxydation et passivation de la surface de Si par hydrogénation (bain de  $\text{HF}(1\%)$ ). Après la préparation de surface, la température du substrat est augmentée jusqu'à la température de dépôt ( $700^\circ\text{C}$ ) et une couche de 100 nm d'épaisseur de Si est déposée (flux de  $\text{SiH}_4$  :  $P_{\text{travail}}=1,9 \cdot 10^{-4}$  Torr).

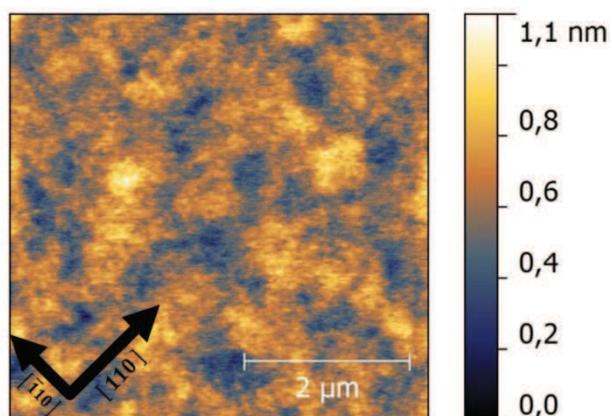
HF 1%	90 s.	Remove native oxide
UV/O <sub>3</sub>	10 min.	Oxidation – Remove C, S and organics
UDI	1 min.	
HF 1%	90 s.	Remove oxide
UDI	1 min.	
HF 1%	90 s.	Surface passivation



**Figure 50** - A gauche, procédé de préparation de surface utilisé pour l'échantillon ES 16. A droite, une image AFM 5x5μm<sup>2</sup> de la même surface. Le dépôt de Si a été réalisé à 700 °C sous 1,9.10<sup>-4</sup> Torr de silane (SiH<sub>4</sub>) pendant une heure (RMS : 7 nm).

En comparant les images AFM des Figure 49 et Figure 50, on constate bien que la réduction du nombre d'étapes de préparation chimique de la surface du substrat permet d'améliorer la croissance du silicium. La surface présentée par la Figure 50 possède une rugosité de surface beaucoup plus faible ainsi qu'un état de surface optimisé. La densité surfacique de trous a fortement diminuée même si de nombreux trous restent apparents. Ils sont de profondeurs et géométries différentes. La forme circulaire de ces trous et la présence de trous dont la profondeur est variable, nous permet de penser que ces trous ont principalement été causés par la présence de contaminants résiduels.

HF 1%	90 s.	Remove native oxide
UV/O <sub>3</sub>	10 min.	Oxidation – Remove C, S and organics
HF 1%	90 s.	Remove oxide and surface passivation



**Figure 51** - A gauche, procédé de préparation de surface utilisé pour l'échantillon ES 18. A droite, une image AFM 5x5μm<sup>2</sup> de la même surface. Le dépôt de Si a été réalisé à 700 °C sous 1,9.10<sup>-4</sup> Torr de silane (SiH<sub>4</sub>) pendant 1 heure (RMS : 0,16 nm).

En retirant les étapes de rinçage du procédé de préparation de surface simplifié (voir la Figure 51), on constate la disparition de ces trous et l'obtention d'une surface de silicium très plane (passage d'une RMS d'environ 7 nm à 0,16 nm, qui correspond à la limite de résolution verticale de l'AFM). Ainsi, les étapes de rinçages à l'UDI sont-elles mêmes des sources de re-contamination de la surface du substrat, sans pour autant que la pureté de ce produit ne soit remise en cause.

Pour expliquer les différences de texturation de surface des échantillons ES 16 et ES 18, il est concevable que les étapes de rinçage entraînent une oxydation de la surface du substrat. Ces étapes rinçage n'étant pas réalisées dans un bécher mais directement sous le jet d'eau sortant du robinet, il est probable que du fait de la force d'impact de l'eau sur la surface du substrat, la réaction d'oxydation du Si avec l'UDI soit accélérée et même amplifiée à chaque nouveau rinçage. Si la couche d'oxyde formée est trop épaisse pour être gravée lors du transport du substrat vers le réacteur de dépôt dans un bain de HF(1%), alors des résidus d'oxyde peuvent encore être présents sur la surface substrat.

Ainsi, la préparation chimique des surfaces de Si qui possède le minimum d'étapes est celle qui a permis d'obtenir des croissances de Si dont la rugosité de surface est inférieure à la limite de détection verticale de notre AFM (0,2 nm). De plus, la couche de Si obtenue est homogène (aucun trou n'a été détecté par SEM) et ce procédé de nettoyage est parfaitement reproductible (rugosité inférieur à 0,2 nm sur plus de 20 substrats). Ce procédé a donc été utilisé pour préparer les surfaces des substrats utilisés pour tous les échantillons présentés dans la suite de ce chapitre.

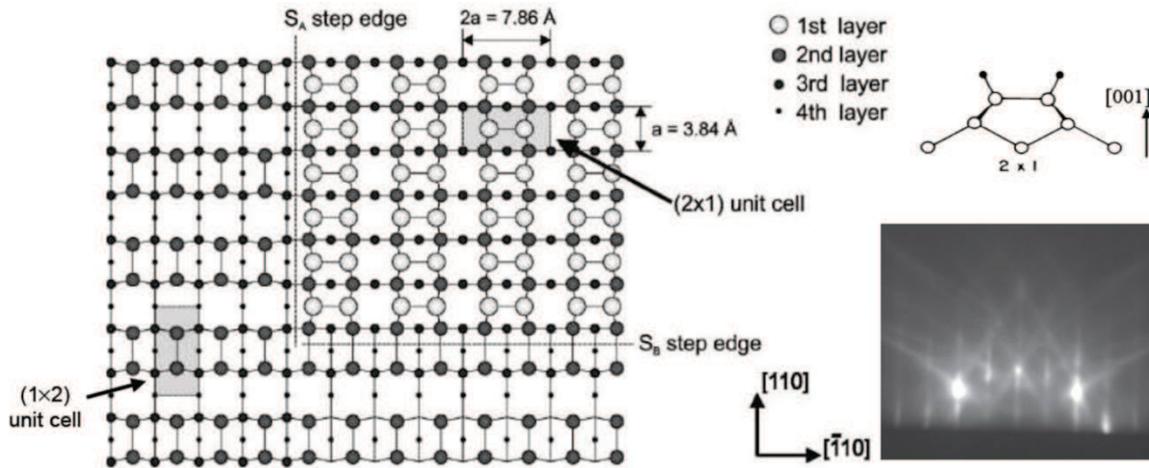
## ***IV.2. Les surfaces de Si(100).***

### **IV.2.1. Généralités sur les surfaces de Si(100).**

Dans le cas du silicium, les surfaces les plus stables sont de type (111) ou (100). La surface non reconstruite (100) a une périodicité nommée (1x1), la cellule élémentaire étant un carré de côté  $a_0 = 5,431/\sqrt{2}$  Å. De manière générale, la reconstruction des surfaces des semi-conducteurs répond à plusieurs principes <sup>36</sup> :

- Les atomes de surface qui possèdent des liaisons pendantes (hybridation  $sp^3$  pour le silicium (100)) tendent à stabiliser leur énergie soit en satisfaisant la valence des liaisons pendantes (création de liaisons par adsorption) soit en convertissant les liaisons pendantes en états électroniques non-liants (formation de dimères Si-Si en surface).
- Les surfaces peuvent réduire leur énergie par relaxation atomique (distorsions Jahn-Teller), ce qui entraîne des changements d'angles et de longueurs des liaisons par rapport au volume.
- La structure de la surface obtenue après reconstruction est celle qui a l'énergie de surface la plus basse dans les conditions de préparation.

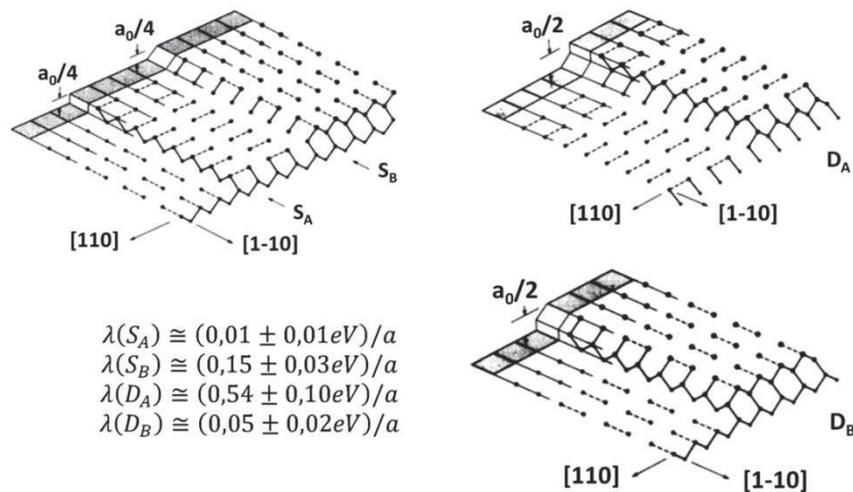
Afin de diminuer l'énergie de la surface (100), les atomes en surface (densité atomique de surface  $d_{Si(001)} = 6,78 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ ) peuvent se lier deux par deux en formant une liaison  $\sigma$  et une liaison  $\pi$  (le recouvrement des orbitales entraîne l'apparition d'orbitales anti-liantes  $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ). Les deux atomes de silicium forment alors un dimère diminuant par deux le nombre de liaisons pendantes du système (densité de liaisons pendantes :  $(1x1)_{(001)} = 1,36 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ ). Les liaisons atomiques des atomes de surface sont alors inclinées pour accommoder la reconstruction. La surface reconstruite montre des rangées de dimères (énergie de formation des dimères : 0.6 eV ; énergie de cohésion des atomes de Si qui compose le dimère : 1.33 eV <sup>31</sup>) alignées suivant l'une des directions  $\langle 110 \rangle$ , comme le montre la Figure 52.



**Figure 52 - Surface de Si(100) reconstruite (2x1) et (1x2) en vue de dessus et vue en coupe. A droite est inséré le cliché RHEED de cette reconstruction suivant la direction [1-10] du silicium. Tirée de Voigtlander *et al.*<sup>37</sup>**

Après reconstruction, la cellule élémentaire périodique devient un rectangle de largeur  $a_0$  et de longueur  $2a_0$ , et la périodicité est dite  $(2 \times 1)^d$ . Une partie des différentes reconstructions de la surface (100) du silicium ont été déterminées par Ramstad *et al.*<sup>38</sup>. A l'ambiante, la périodicité  $(2 \times 1)$  prédomine grâce à la formation de liaisons doubles entre atomes de silicium composant les dimères et permettant ainsi une diminution de l'énergie surfacique. Le modèle de Schlier<sup>39,40</sup>, met en évidence ce phénomène et montre à partir de mesures de diffraction par électrons lents (LEED) que la surface est alors composée de deux types de marches atomiques. Leurs directions de dimérisation alternent de façon périodique et se fait parallèlement ou perpendiculairement aux bords de marches<sup>38,41</sup>. Cette périodicité donne lieu à l'addition de deux reconstructions de surface  $2 \times 1$  et  $1 \times 2$  tournées de  $90^\circ$  l'une par rapport à l'autre. Ce phénomène est directement lié au fait que les substrats dit « nominaux » possèdent toujours une légère désorientation résiduelle, liée aux techniques de découpe, impliquant la présence de terrasses à leurs surfaces. Les terrasses sont séparées par des marches de hauteur mono et diatomiques, soit  $\frac{a_0}{4}$  et  $\frac{a_0}{2}$  (soit  $1,357 \text{ \AA}$  et  $2,724 \text{ \AA}$  pour le plan (001)<sup>42</sup>). L'observation de cette structuration de surface est un moyen très pratique pour valider la désoxydation du substrat puisqu'elle est associée à des surfaces exemptes de contamination importante. Ces reconstructions ont été étudiées par D.J. Chadi<sup>40</sup> à partir de méthodes *ab-initio*. La Figure 53 présente une vue du dessus des différents types de marches ainsi que leurs énergies de formation obtenues théoriquement.

<sup>d</sup>Symétrique ou asymétrique. Les calculs de reconstruction de surface montrent un transfert de charge au niveau des dimères qui tend à localiser la densité électronique sur l'un des atomes constituant le dimère. Il en résulte une inclinaison des dimères dans le plan normal à la surface, i.e. un des atomes constituant le dimère s'écarte de la surface. La reconstruction  $p(2 \times 1)$  asymétrique est obtenue lorsque tous les dimères sont inclinés de la même façon<sup>38</sup>.



**Figure 53 - Représentation des marches de type  $S_A/S_B$ ,  $D_A$  et  $D_B$  qui composent les surfaces de silicium (100) avec leurs énergies de formation respectives <sup>40</sup>. Tirées modifiée de Aspnes et Ihm <sup>43</sup>.**

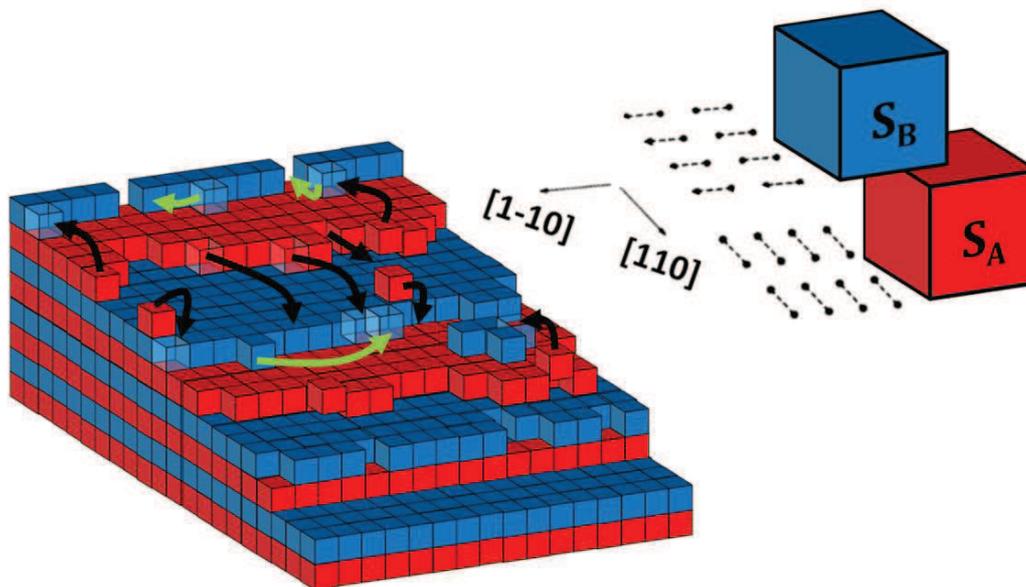
Il nomme les marches  $S_A$  et  $S_B$  (largeur moyenne des terrasses estimée à 16 nm <sup>44</sup>) comme étant les marches monoatomiques dont les dimères sont respectivement perpendiculaire et parallèles aux bords de marches. Les marches diatomiques sont respectivement appelées  $D_A$  et  $D_B$  (largeur moyenne des terrasses estimée à 4 nm <sup>44</sup>). D.J. Chadi note qu'une composition mixte de marches  $S_A$  et  $S_B$  est énergétiquement plus favorable et plus stable à température ambiante. Il ne peut pas y avoir que des marches  $S_A$ , l'alternance est obligatoire. Une légère désorientation de la surface par rapport au plan (001) et parallèlement à l'un des azimuts  $\langle 110 \rangle$  est cruciale pour la stabilisation de la structure en marche diatomique. Toutefois, l'obtention d'une surface monodomaine à partir d'une surface nominal a déjà été observée à partir d'une surface bi-domaine de Si(100)-2x1 après traitement un thermique (1000 °C pendant 20 minutes) et électrique <sup>45</sup>.

#### IV.2.2. Traitement thermique et diffusion de surface anisotrope.

##### a) Diffusion de surface sur Si(100)

Lorsque la température du substrat est suffisamment importante ( $>200^\circ\text{C}$ ), les atomes de surface de Si peuvent alors franchir la barrière énergétique à la diffusion. Dès lors, la reconstruction de surface du silicium va non seulement dépendre des contraintes surfaciques (liées à la largeur des marches et à l'entropie de surface) mais aussi des mécanismes de diffusions propres aux surfaces de silicium Si(100). La diffusion de surface des atomes devient d'autant plus importante que ces surfaces sont généralement recouvertes d'hydrogène qui augmente la mobilité surfacique des atomes de Si.

C. Schelling *et al.*<sup>46</sup> observent que la diffusion d'atomes d'une marche à une autre est régie par une barrière d'énergie <sup>e</sup> (ESB: Ehrlich-Schoebel energy Barrier) thermiquement activée<sup>49,50</sup>. Cette énergie est supposée faible, toutefois, à basse température, seules les marches  $S_B$  sont susceptibles d'agir comme des sites d'absorption préférentielles<sup>51,52</sup>. J. Mysliveček *et al.*<sup>53</sup> reprend cette hypothèse en ajoutant que la fin d'une rangé de dimères  $S_B$  représente un meilleur site d'adsorption que la fin d'une rangé de dimères  $S_A$ <sup>54</sup>. A faible température, l'énergie d'activation à la diffusion des atomes parallèlement à l'axe de désorientation  $[110]$  est plus faible que celle correspondant à la diffusion perpendiculaire  $[1-10]$ <sup>55</sup>. Stoyanov *et al.*<sup>56</sup> suggèrent aussi l'existence d'une direction dans laquelle la diffusion est facilitée et ajoutent que cela induirait une structuration progressivement monodomaine à partir d'une température donnée. À cette température, la nucléation de nouveaux îlots se ferait préférentiellement sur le type de terrasses possédant une diffusion facilitée parallèlement aux bords de marches alors que pour l'autre type de terrasses la croissance se ferait par incorporation directe des atomes à l'extrémité de la marche comme le montre la Figure 54. Il est d'ailleurs observé que les marches  $S_B$  présentent une densité de nœuds plus importante ayant pour effet d'exalter l'incorporation d'atomes comparé aux marches  $S_A$ <sup>54</sup>.



**Figure 54 - Représentation schématique 3D d'une surface de silicium bi-domaine. Chaque cube représente un atome de Si. Les marches  $S_A$  sont représentées en rouge et les marches  $S_B$  en bleu. Les flèches vertes et noires représentent la diffusion des atomes de surface. La diffusion des atomes de Si sur une marche de type  $S_B$  se fera préférentiellement le long des bords de marches. Les atomes de Si sur une marche de type  $S_A$  diffuse préférentiellement en direction des bords de marches de type  $S_B$ . Des îlots peuvent se former sur les marches  $S_B$ .**

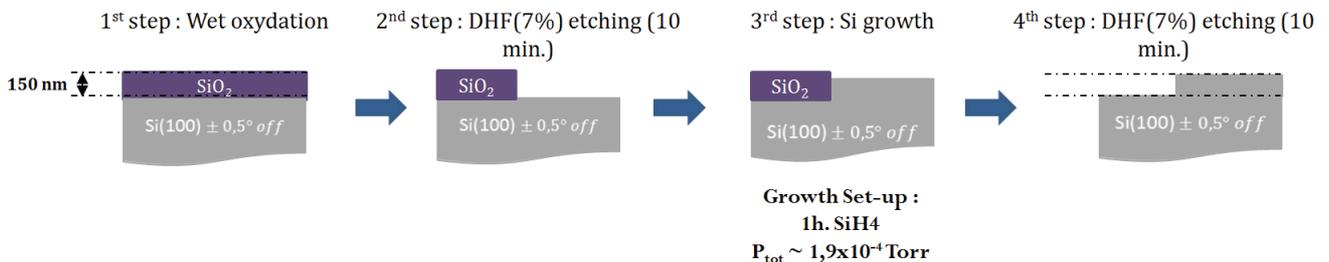
<sup>e</sup>Ce phénomène cause des ondulations de la surface connues sous le nom d'instabilités de Bales-Zangwill<sup>47,48</sup>.

Plusieurs auteurs <sup>57-60</sup> observent de plus la formation de marches diatomiques après la croissance d'une couche de silicium par homoépitaxie. Aizaki *et al.* <sup>61</sup> notent que le diagramme RHEED correspondant à une reconstruction de surface bi-domaine (2x1/1x2), observé avant la croissance, n'est plus observable pendant la croissance, mais réapparaît dès la cessation du flux de Si incident, la surface monodomaine n'est donc pas stable. Après la croissance, quand l'échantillon est conservé à 475 °C, Hoeven *et al.* <sup>62</sup> observent aussi que la structuration de surface revient au stade initialement composé de deux types de domaines. H. Nörenberg *et al.* <sup>63</sup> expliquent que le regroupement de marches est corrélé avec la transition du mode de croissance "Stranski-Krastanov" (3D) à un mode "par avancé de marche" (2D). Leur simulation par KMC (Kinetic Monte Carlo) montre que la diffusion anisotrope en surface, à l'origine de ce phénomène, est fortement dépendante de la température. La diffusion des adatoms sur la surface de Si(100) est plus grande dans la direction parallèle aux rangées de dimères. L'anisotropie de diffusion observée sur les surface de Si et caractérisée par le rapport des coefficients de diffusions parallèle et perpendiculaire  $D_{//}/D_{\perp}$  peut être multiplié par un facteur 100 à basse température <sup>55,64</sup>.

C. Schelling *et al.* <sup>52</sup> résumant par la suite qu'à très faible température (< 20 °C) l'ESB de diffusion inhibe la formation de marches diatomiques. Avec l'augmentation de la température (~ 230 °C), les dimères de Si deviennent mobiles en surface <sup>31</sup> et le regroupement de marches devient de plus en plus conséquent, traduisant ici une ESB assez faible pour être contournée à haute température. La diffusion des atomes de surfaces, fortement anisotrope, entraîne une incorporation de matières plus importante pour les marches  $S_B$ . Les marches  $S_B$  tendent alors à se développer au détriment des marches  $S_A$ . Les marches  $S_A$  et  $S_B$  vont progressivement coalescer pour former des paires de marches : des marches diatomiques  $D_B$  constituées d'une marche  $S_B$  en surface et d'une marche  $S_A$  sous-jacente <sup>6,62,65</sup>. A plus forte température (~ 500 °C), l'équilibre thermodynamique est progressivement atteint ; la barrière à la diffusion joue un rôle de moins en moins important. La diffusion des atomes surfaciques devient de plus en plus isotrope. La formation de marches monoatomiques devient prépondérante et la surface devient planes et lisse, à nouveau composée de domaine (2x1) et (1x2) alternant périodiquement <sup>42</sup>. Pour des températures supérieures (~ 600 °C), la température devient suffisamment importante pour permettre à certains atomes de passer outre la barrière énergétique de désorption <sup>66</sup>. La surface devient fortement instable et la création de défauts surfacique (désorption de dimères notamment) rend la configuration en marches de hauteur diatomique plus stable et plus favorable énergétiquement. Dès lors, la transition d'une structuration bi-domaine à monodomaine est de nouveau activée, la vitesse de ce phénomène va principalement dépendre de l'angle de désorientation du substrat, de la température du traitement thermique, mais aussi des espèces chimiques présentes à la surface du substrat comme nous le verront dans la suite.

## b) Etude expérimentale

Afin d'observer l'effet de la température du substrat sur la croissance de Si sur Si(100), plusieurs échantillons ont été réalisés à différentes température de croissance. Tous les substrats (Si(100) nominaux) ont subi une préparation chimique de surface identique avant d'être montés dans le réacteur UHV-CVD. Dans un premier temps, quatre échantillons ont été réalisés suivant le protocole présenté Figure 55 : les quatre substrats ont tout d'abord subi une oxydation permettant la formation d'une couche d'oxyde d'environ 150 nm d'épaisseur. Une partie de cette couche a été gravée pendant 10 minutes dans une solution de HF(7%). Une homoépitaxie a ensuite été réalisée pendant une heure à différentes températures de croissance et sous flux de silane constant ( $1,9 \times 10^{-4}$  Torr). La partie de l'oxyde qui n'a pas été gravé avant la croissance est gravée après la croissance par une solution de HF. Les marches ainsi réalisées permettent de mesurer l'épaisseur de la couche déposée et donc de déterminer la vitesse de croissance du silicium en fonction de la température de croissance.

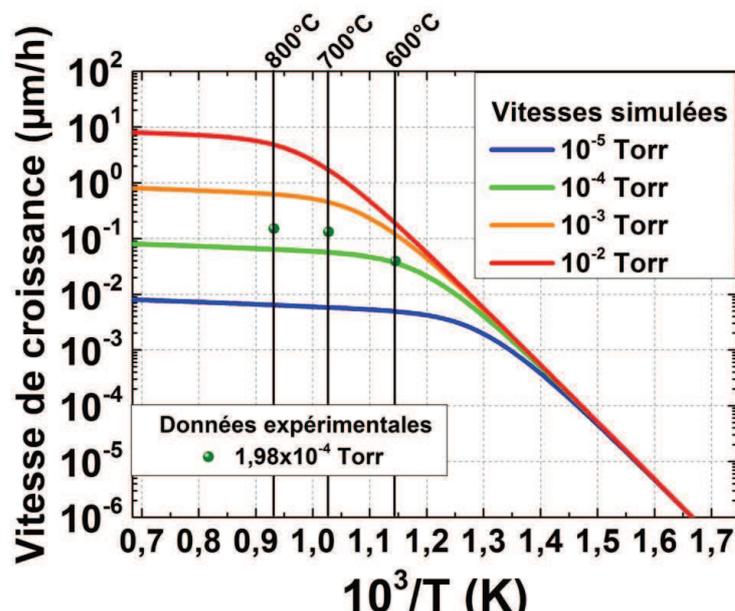


**Figure 55 - Représentation schématique du protocole de détermination des vitesses de croissance.**

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 56 et ont été mis en correspondance avec l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température obtenue par simulation pour différentes pression de travail. La simulation des vitesses de croissance a été réalisée grâce au modèle décrit par Spitzmuller *et al.*<sup>67</sup> et présentée sur la Figure 57 - (a) et (c). Lorsque qu'une molécule de silane est adsorbée en surface, elle libère un premier atome d'hydrogène pour former une liaison avec le substrat. Cette réaction nécessite deux liaisons pendantes (notée db pour "Dangling Bond")) et produit un atome d'hydrogène qui peut soit diffuser sur la surface, soit désorbé. Lorsque la température augmente suffisamment, le SiH<sub>3</sub> perd un autre atome d'hydrogène pour former du SiH<sub>2</sub>. Puis, le SiH<sub>2</sub> se transforme par le même processus en SiH pour finir par une surface exempte d'hydrogène.

La Figure 57 - (b) présente la simulation de l'évolution des taux de couverture des différents hydrures (en monocouche) en fonction de la température. L'évolution du taux de couverture pour chaque espèce est identique à celle obtenue par Spitzmuller *et al.*<sup>67</sup>, la simulation est donc suffisamment fiable pour être exploitée. De plus, comme on peut le voir sur la Figure 56, les vitesses de croissance expérimentales sont proches des vitesses obtenues par simulation pour une pression de travail de très proche. Ainsi le

modèle rend bien compte de l'effet de la température de croissance sur les phénomènes de surface qui régissent l'homoépitaxie de Si.



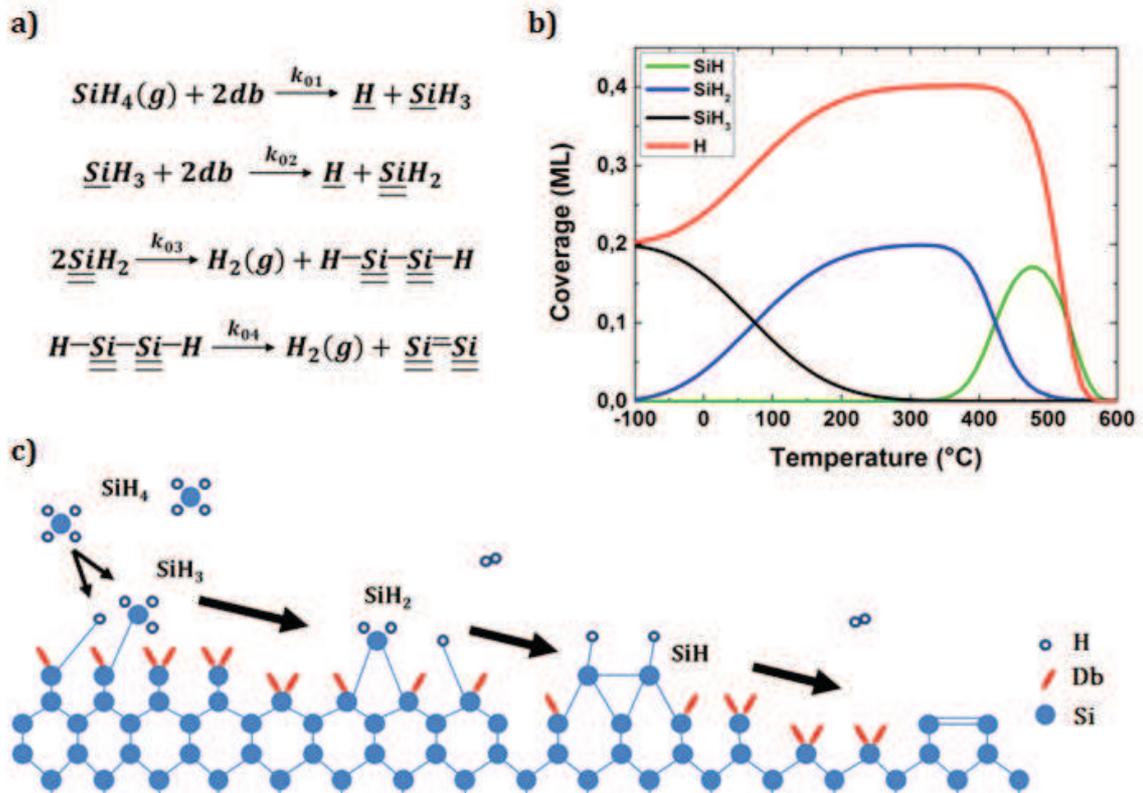
**Figure 56 - Evolution de la vitesse de croissance du Si sur Si(100) en fonction de la température et de la pression obtenues par simulation (courbes colorées) et expérimentalement (sphère).**

On retrouve les trois régimes de croissance caractéristiques des homoépitaxies de Si : J. Shi *et al.*<sup>68</sup> expliquent que la croissance de silicium sur des surfaces hydrogénées est principalement régie par l'adsorption et la désorption d'hydrogène de la surface<sup>f</sup>. Trois régimes de croissance ont été mis en évidence :

- A faible température (< 20 °C), la croissance de silicium est limitée par la vitesse de désorption de l'hydrogène surfacique (donc la libération d'un site d'adsorption). Les molécules sont dans un premier temps physisorbées, puis elles sont soit chimisorbées, soit désorbées<sup>g</sup>.
- A température élevée (> 600 °C), la croissance est limitée par les processus de chimisorption et de décomposition du silane sur la surface de Si(100).
- Pour des températures intermédiaires, la vitesse de croissance est un compromis entre la probabilité de chimisorption directe d'une molécule de silane sur la surface et la probabilité de libération d'une liaison pendante (autrement dit la désorption d'hydrogène) permettant d'avoir un site d'adsorption libre.

<sup>f</sup> C'est sur ce même principe que se base le modèle décrit par Spitzmuller *et al.*<sup>67</sup>.

<sup>g</sup> Cette désorption est principalement due à l'instabilité des tri-hydrures SiH<sub>3</sub> à faible température (voir la partie IV.2.3).

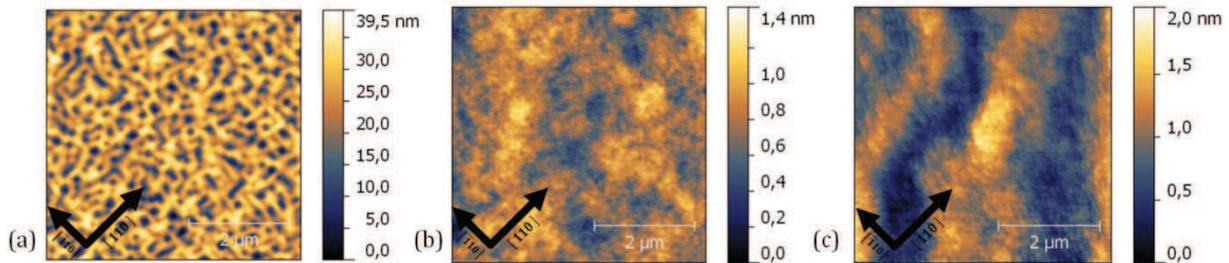


**Figure 57 - (a) Réaction de décomposition du silane sur une surface de Si(100). (b) Simulation de l'évolution des taux de couvertures des différents hydrures  $\text{SiH}_x$  en fonction de la température. Tirée et modifiée de Spitzmuller et al.<sup>67</sup>. (c) Schématisation de la décomposition du silane ( $\text{SiH}_4$ ) sur une surface de c-Si. Les cercles bleu représentent les atomes d'hydrogène, les traits rouge représentent les liaisons non-satisfaites (appelées liaisons pendantes Db) et les sphères bleu représentent les atomes de silicium.**

Grace à la simulation des vitesses de croissance, on peut constater que ces trois régimes dépendent de la pression de travail. Plus la pression de travail augmente, plus la transition d'un régime à l'autre est décalée à haute température. On constate enfin que des vitesses de croissance beaucoup plus élevées que celles que nous avons obtenues expérimentalement peuvent être atteintes à plus haute pression de travail.

Afin d'observer l'effet de la température de croissance sur l'état de surface des homoépitaxie de Si sur Si(100), trois échantillons ont été réalisés à différentes températures de croissance sous flux de silane constant ( $1,9 \times 10^{-4}$  Torr). Au préalable, les substrats de Si (nominaux) ont tous subi une préparation de surface simplifiée. La Figure 58 présente les images AFM des surfaces de Si après l'homoépitaxie pour les trois températures étudiées : 600°C, 700°C et 800°C. Les rugosités de surface (RMS) obtenues pour ces trois échantillons sont respectivement : 6,05 nm, 0,16 nm et 0,30 nm. La surface de l'échantillon réalisé à 600°C est très fortement rugueuse et comporte un grand nombre de trous qui traversent toute la couche de silicium. Si on se réfère à la courbe des vitesses de croissance simulées, on constate que pour notre pression de travail, la croissance réalisée à 600°C se trouve dans la zone de régime instable. Dans

cette zone intermédiaire, la croissance est régie par une compétition entre la libération d'un site d'adsorption occupé par un atome d'hydrogène et l'adsorption d'une molécule de silane.



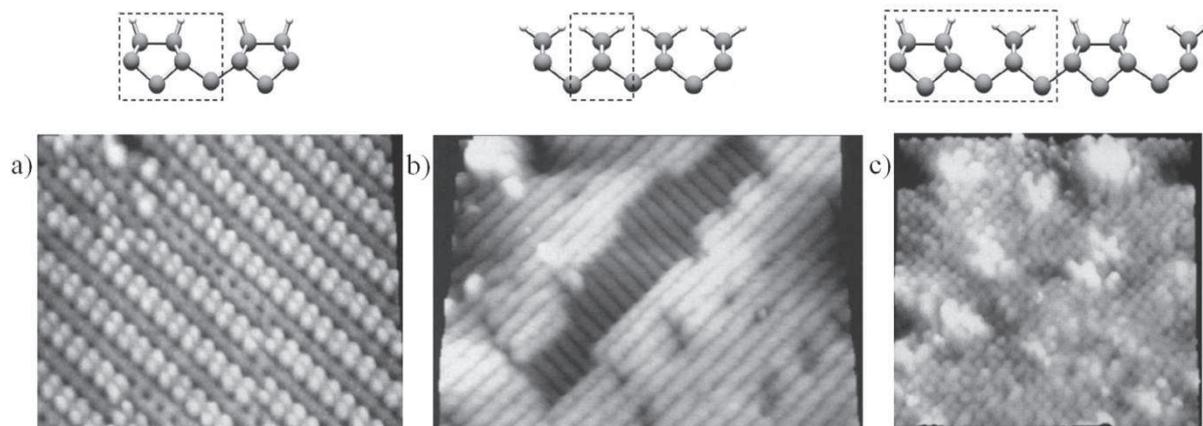
**Figure 58 - Images AFM des surfaces de Si après une homoépitaxie sur Si(100) nominal à une température de croissance de : (a) 600 °C, (b) 700 °C et (c) 800 °C.**

Toutefois, comme on peut le voir sur la Figure 57 - (b), à 600 °C le taux de couverture en hydrogène de la surface est proche de zéro. Ainsi, la texturation de surface obtenue dans le cas de la Figure 58 - (a) peut être due soit à une température de croissance trop faible pour permettre une croissance 2D, soit à une préparation chimique de surface de non-optimale. Lorsque la température de croissance est augmentée à 700 °C, la surface est beaucoup moins rugueuse et plus aucun trou n'est observé. On observe donc entre 600 °C et 700 °C une transition d'un mode de croissance 3D à un mode de croissance 2D. Lorsque la température de croissance est augmentée jusqu'à 800 °C, la structuration de la surface devient beaucoup plus nette et on commence à discerner des marches. On observe de plus l'apparition d'une ondulation de surface à plus grande échelle. La présence de ces ondulations a déjà été observée dans la littérature et résulte d'une ESB qui influence la diffusion des atomes de Si sur la surface et est dépendante de la température du substrat. Ce phénomène sera abordé plus en détail dans la partie IV.2.4. Ainsi, la température de dépôt doit être finement ajustée (autour de 700°C dans nos conditions) si l'on souhaite obtenir une homoépitaxie de Si de qualité possédant une surface plane et faiblement rugueuse.

### IV.2.3. Couverture de surface : liaisons Si-H

#### a) Les surface de Si(100) hydrogénée

En plus de toute la complexité des mécanismes régissant la structuration des surfaces de Si(100), il faut aussi prendre en compte les interactions de surface entre le silicium et d'autres espèces adsorbées et notamment l'hydrogène. Ces interactions peuvent non seulement être la cause de restructurations de surface mais peuvent aussi influencer la diffusion de surface, notamment lors d'homoépitaxies réalisées par décomposition de silicium hydrogéné sur la surface du substrat.



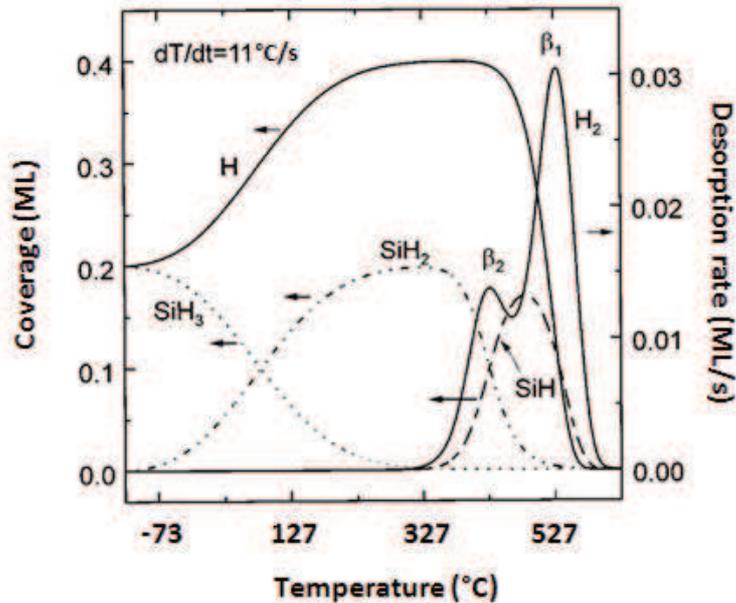
**Figure 59 - Images STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) de la topographie et reconstruction de surface du  $\text{Si}(100):\text{H}$  pour les reconstructions: a)  $3 \times 1$ , b)  $2 \times 1$ , c)  $1 \times 1$ . Tirées et modifiées de Bellec *et al.* <sup>69</sup> et Boland *et al.* <sup>70</sup>.**

De plus, comme nous avons pu le voir dans la partie IV.1, le traitement chimique à l'acide fluorhydrique entraîne la formation d'une couche d'hydrogène permettant ainsi de passiver la surface des substrats. L'adsorption d'hydrogène peut aussi entraîner une relaxation des contraintes inter-dimères <sup>71</sup>. Dès lors, la structuration de surface devient grandement influencée par la présence d'hydrogène, d'autant plus que les liaisons  $\text{Si-H}$  sont connues pour être 1,4 eV plus fortes que les liaisons  $\text{Si-Si}$  <sup>70</sup>. La présence d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes va entraîner la formation de contraintes. Ces contraintes sont principalement dues à l'interaction répulsive entre atomes d'hydrogènes. Ainsi, trois reconstructions de surface ont été observées dans la littérature <sup>69,70</sup> et sont représentées sur la Figure 59 pour des substrats de  $\text{Si}(100)$  traités thermiquement sous forte pression d'hydrogène atomique : les phases  $3 \times 1$ ,  $2 \times 1$  et  $1 \times 1$ . Ces trois reconstructions de surface sont caractérisées par la présence d'hydrures  $\text{SiH}_x$  : le mono-hydrure  $\text{SiH}$ , le di-hydrure  $\text{SiH}_2$  et le tri-hydrure  $\text{SiH}_3$ . Spitzmuller *et al.* <sup>67</sup> ont déterminé l'évolution des taux de couverture pour les différents  $\text{SiH}_x$  en fonction de la température grâce à une simulation reprenant les différentes étapes de décomposition du  $\text{SiH}_4$  sur les surfaces de  $\text{Si}(100)-2 \times 1$ . La Figure 60 présente les différents taux de couverture obtenus pour une pression total de  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr et après adsorption de 0,2 ML de  $\text{SiH}_4$ . Les pics de désorption de dihydrogène correspondants à la désorption des mono ( $\beta_1$ , centré à environ 400 °C) et di-hydrures ( $\beta_2$ , centré à environ 500 °C) sont aussi représentés <sup>h</sup>. Les températures de transition entre les différentes structurations de surface correspondent bien aux températures pour lesquelles apparaissent les différents hydrides. Les taux de couverture de ces différentes espèces évoluent avec la température <sup>67</sup> :

- Pour une température inférieure à l'ambiante : phase ( $1 \times 1$ ) ; apparition graduelle de tri-hydrures  $\text{SiH}_3$  avec une forte gravure de la surface <sup>72</sup>.

<sup>h</sup> Le pic de désorption du tri-hydrure ( $\beta_3$ , centré à environ 350 K) n'est pas visible du fait du taux de couverture de la surface, qui est trop faible pour que celle-ci soit saturée en hydrogène. L'hydrogène en excès diffuse et n'est pas désorbé tout de suite.

- Pour une température comprise entre 20 °C et 300 °C : phase (3x1) ; apparition graduelle de di-hydrures  $SiH_2$  (taux de couverture en H : 1,33 ML), diminution de la gravure de la surface et disparition rapide des tri-hydrures.
- Pour une température supérieure à 300 °C : phase (2x1) ; apparition graduelle de mono-hydrure  $SiH$  (taux de couverture en H : 1 ML), les autres hydrures n'étant pas stables, la surface devient majoritairement mono-hydrure pour une température proche de 500 °C. La surface de Si devient très stable. Pour une température supérieure à 600 °C, tout l'hydrogène de la surface est désorbé très rapidement.



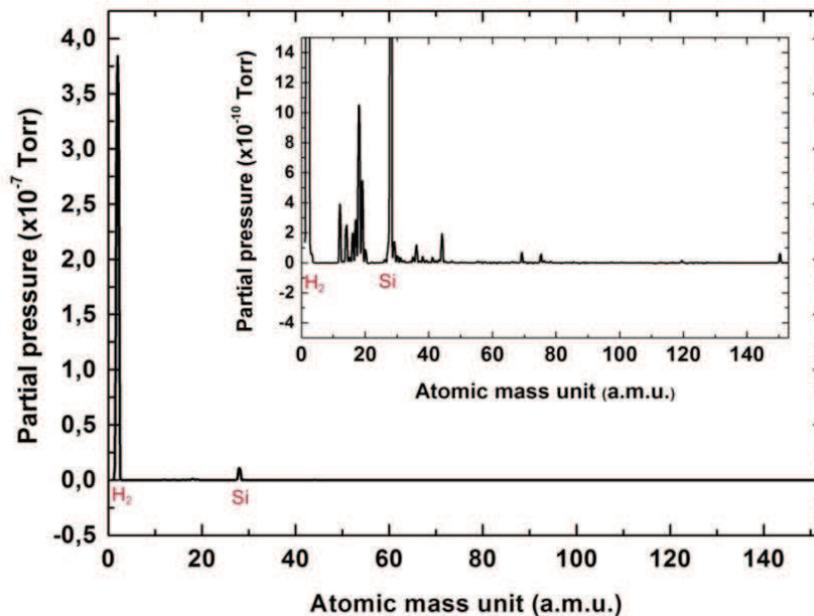
**Figure 60 - Evolution des taux de couvertures des différentes espèces de  $SiH_x$  (théorique) après adsorption de 0,2 ML de silane, tirée de Spitzmuller et al.<sup>67</sup>**

Pour des températures inférieures à 500 °C, la présence d'hydrogène adsorbé sur la surface de Si entraîne une diminution de la force des liaisons entre les atomes de surface et les atomes de volume du substrat. Ce phénomène donne lieu à une plus grande sensibilité de la surface de Si à la température mais permet aussi de diminuer l'influence des contraintes de surface. C'est alors le nombre d'atomes d'hydrogène liés à chaque atome de Si et la température qui vont influencer directement la reconstruction de la surface du substrat.

### *b) Etude expérimentale*

Dans un premier temps, nous avons étudié la couverture de surface des substrats de Si après un traitement chimique au HF et après une homoépitaxie de Si. Les substrats utilisés pour cette étude sont des substrats de Si(100) nominaux, traités chimiquement par le procédé de nettoyage simplifié présenté précédemment. Un spectromètre de masse, raccordé au réacteur UHV-CVD, permet de suivre l'évolution de la composition de la phase vapeur dans l'enceinte du réacteur en temps réel. Le réacteur de dépôt ainsi que le porte substrat ont subi plusieurs traitements thermiques afin de s'assurer que seules

les espèces désorbées par le substrat seront observées. Par la suite, un substrat a été introduit dans le réacteur de croissance UHV-CVD et un premier traitement thermique a été réalisé. La Figure 61 présente l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère de l'enceinte en fonction de la pression partielle de chaque espèce chimique observée à une température de 1000 °C. Les principales espèces chimiques désorbées du substrat sont du dihydrogène (~2 a.m.u), du silicium (~28 a.m.u) et de l'eau (OH et H<sub>2</sub>O compris entre 10 et 20 a.m.u.). Les pressions partielles d'eau (< 2x10<sup>-9</sup> Torr) et de silicium (< 2x10<sup>-8</sup> Torr) sont très faibles en comparaison de celle obtenue pour le dihydrogène (> 3,5x10<sup>-7</sup> Torr).

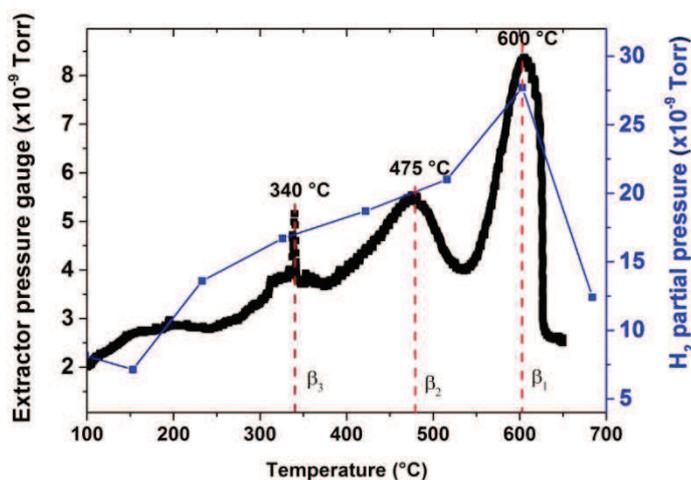


**Figure 61 - Spectre de masse en fonction de la pression partielle des différents éléments chimiques ayant désorbés d'une surface de Si(100) préalablement traité au HF puis traité thermiquement à 1000°C.**

De plus, en diminuant l'échelle, on constate la désorption d'autres espèces chimique (pression partielle < 3x10<sup>-10</sup> Torr), du HCl (~36 a.m.u), du CO<sub>2</sub> (~44 a.m.u), Ga (~69 a.m.u.), As (~75 a.m.u.) et As<sub>2</sub> (~150 a.m.u). Toutefois, la pression partielle de ces éléments est très faible et un traitement thermique (~10 min.) à haute température (~1000°C) permet de désorber toutes ces espèces de la surface de substrat.

Ainsi, après avoir confirmé que l'enceinte du réacteur est suffisamment « propre » pour éviter de contaminer les homoépitaxies de Si. Nous avons donc centré notre étude sur la désorption de l'hydrogène. Pour ce faire, un substrat identique au précédent et ayant subi la même préparation chimique a été introduit dans le réacteur et traité thermiquement une première fois. La Figure 62 présente la superposition de deux courbes : l'évolution de la pression du réacteur mesurée par une jauge de pression et l'évolution de la pression partielle de H<sub>2</sub> dans l'enceinte de dépôt en fonction de la température du substrat. La mise en correspondance de ces deux courbes permet d'observer avec précision les pics de désorption d'hydrogène à partir de la surface de Si. On observe trois pics de désorption parfaitement corrélés avec l'augmentation de la

pression partielle de  $H_2$ . Le premier pic, très bref, apparaît à une température de  $340^\circ C$ . A cette température les espèces chimiques présentes sur la surface de Si sont majoritairement des di-hydrures  $SiH_2$ , il se peut que quelques tri-hydrures ( $SiH_3$ ) soit encore présent mais leur température critique de désorption ( $\sim 75^\circ C$ ) est largement dépassée.

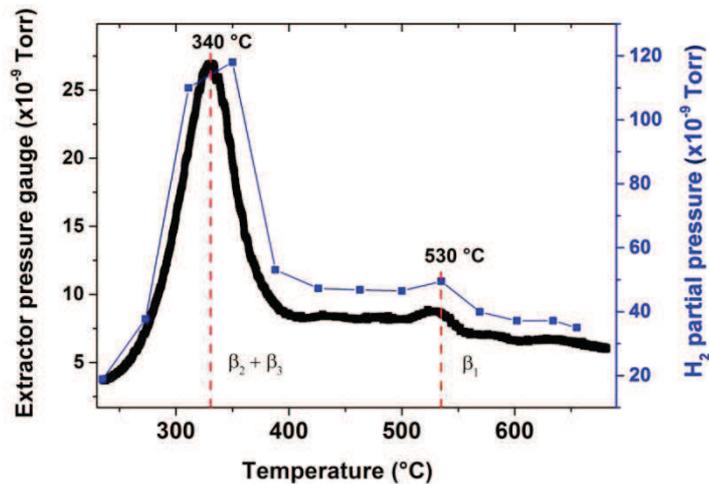


**Figure 62 - Evolution de la pression du réacteur mesurée par une jauge de pression (en noir) et de la pression partielle de  $H_2$  dans l'enceinte de dépôt (en bleu) en fonction de la température de la surface de Si après un traitement chimique au HF.**

Toutefois, la présence de deux autres pics de désorption et le fait que le deuxième pic de désorption commence à environ  $375^\circ C$  nous pousse à penser que le pic de désorption à  $475^\circ C$  correspond au pic  $\beta_2$ , provoqué par la désorption d'un atome d'hydrogène de sites  $SiH_2$ . Dès lors, le pic de désorption observé à  $340^\circ C$  correspondrait bien à une disparition brève des derniers tri-hydrures présent sur la surface de Si, donc au pic  $\beta_3$ . Cela permet d'expliquer la très faible intensité et la très faible amplitude de ce pic. Le pic observé à  $600^\circ C$  correspond donc au pic  $\beta_1$  et marque la déplétion totale en hydrogène de la surface de silicium par désorption des sites  $SiH_x$ .

A la lumière de ces résultats, on peut faire le raisonnement suivant : La passivation de la surface du substrat obtenue par immersion de celui-ci dans une solution de HF permet de créer majoritairement des mono-hydrures, minoritairement des di-hydrures et ponctuellement des tri-hydrures ou des sites d'adsorptions libres. Comme on peut le voir sur la Figure 62, la désorption d'hydrogène commence à augmenter à environ  $170^\circ C$ , les tri-hydrures les plus instables commencent à perdre un des leurs trois atomes d'hydrogène pour retrouver plus de stabilité. Avec l'augmentation de la température, les tri-hydrures sont trop instables pour se maintenir. Dès lors, l'atome d'hydrogène en trop peut diffuser vers d'autres sites d'adsorption plus stables et proches de sa position (en formant un site  $SiH$  ou  $SiH_2$  par exemple), si aucun site disponible n'est à proximité, l'atome d'hydrogène est désorbé. Ainsi, à  $340^\circ C$  tous les tri-hydrures désorbent d'un seul coup. La température continuant d'augmenter, les sites  $SiH_2$  les moins stables tendent de plus en plus à perdre un atome d'hydrogène et

l'équilibre entre diffusion et désorption est rapidement atteint (475 °C). A partir de 500 °C la surface est majoritairement composée de SiH dont le pic de désorption est atteint à 530 °C. A une température supérieure à 600 °C, pratiquement tous les atomes d'hydrogène ont été désorbés.

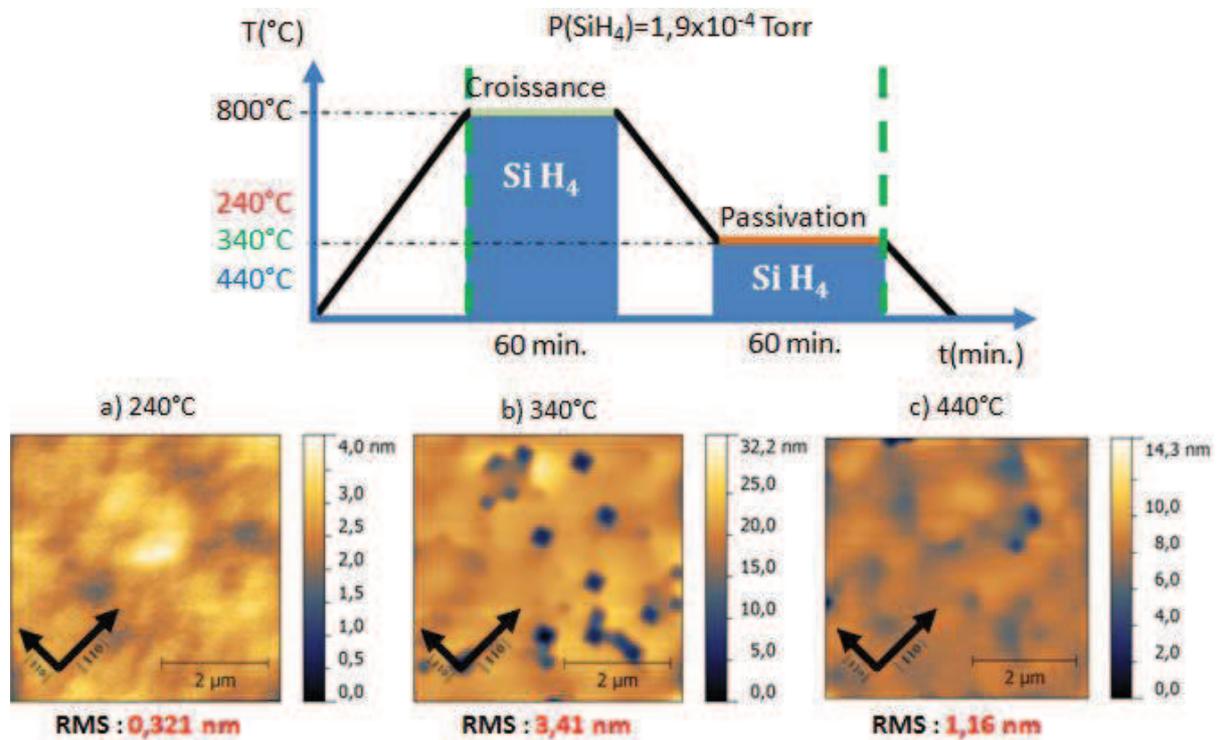


**Figure 63 - Evolution de la pression du réacteur mesurée par une jauge de pression (en noir) et de la pression partielle de H<sub>2</sub> dans l'enceinte de dépôt (en bleu) en fonction de la température d'une surface de Si après une homoépitaxie.**

Après avoir totalement désorbé l'hydrogène de la surface du substrat, une homoépitaxie de Si a été réalisée à 800 °C ( $P_{\text{travail}}=1,9.10^{-4}$  Torr). Après la croissance, la température du substrat est redescendu à l'ambiante et un traitement thermique a de nouveau été effectué afin d'observer la désorption de dihydrogène. La Figure 63 présente l'évolution de la pression du réacteur mesuré par une jauge de pression et de la pression partielle de H<sub>2</sub> dans l'enceinte de dépôt en fonction de la température de la surface de Si. Cette fois, seul deux pics de désorption sont visibles. Si on suit le raisonnement précédant, le pic observé à 340 °C correspond à la désorption de l'hydrogène provenant des sites SiH<sub>3</sub> et SiH<sub>2</sub>. La pression partielle de H<sub>2</sub> diminue progressivement jusqu'à atteindre un seuil à 370°C ( $P_{H_2} > 40 \times 10^{-9}$  Torr). Cette valeur seuil est plus importante que la pression partielle de H<sub>2</sub> obtenue au commencement du traitement thermique ( $P_{H_2} < 20 \times 10^{-9}$  Torr), il y a donc encore une contribution du substrat à la pression partielle dihydrogène mesurée. Ainsi, de 370°C à 430°C, les derniers sites SiH<sub>2</sub> deviennent de plus en plus instables et se transforment en sites SiH. Sur cette même plage de température, les premiers mono-hydrures instables commencent aussi à disparaître. A 530°C, le pic de désorption des sites SiH est atteint, la contribution du substrat à la désorption totale de dihydrogène diminue progressivement.

Afin d'observer l'effet de l'hydrogénation de la surface de Si sur sa structuration après une homoépitaxie, trois échantillons ont été réalisés en suivant le protocole suivant, qui est présenté schématiquement sur la Figure 64 : après la préparation chimique de surface, les substrats sont introduit dans le réacteur UHV-CVD et portés à la température de croissance (800°C). Une couche d'environ 150 nm de Si est déposée à faible flux de

silane ( $1,9 \times 10^{-4}$  Torr) pendant une heure. Le flux de silane est coupé et la surface de Si est redescendue à plus basse température (240°C, 340°C et 440°C). Un palier d'une heure est réalisé à cette température sous flux de silane ( $1,9 \times 10^{-4}$  Torr). Puis le flux de silane est de nouveau coupé et la température du substrat est abaissée jusqu'à la température ambiante. Ce palier doit permettre d'obtenir une surface hydrogénée et faiblement rugueuse.



**Figure 64-(En haut) Représentation schématique du procédé de dépôt réalisé pour les trois échantillons, (en bas) image AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de la surface ayant subi un palier thermique à : (a) 240 °C, (b) 340 °C, (c) 440 °C.**

Les surfaces de ces trois échantillons ont par la suite été caractérisées par AFM, les images correspondantes sont présentées Figure 64-(a)-(b)-(c). Les températures des différents paliers ont été choisies pour encadrer le pic de désorption de dihydrogène observé précédemment à 340 °C (cf. Figure 63). Comme on peut le constater sur la Figure 64 - (b) lorsque la température est stabilisée à 340 °C pendant une heure sous flux de  $\text{SiH}_4$ , la surface obtenue présente de nombreux trous de forme carrée. Ces trous sont moins profonds que l'épaisseur totale de la couche déposée, on peut donc supposer qu'ils sont liés à un phénomène de surface. Ce phénomène a déjà été observé et commenté dans la littérature <sup>67</sup> et est principalement lié à la désorption des atomes de Si plus fortement liés à leurs trois atomes d'hydrogènes qu'au substrat. La surface ainsi obtenue est fortement rugueuse (RMS = 3,41 nm). Lorsque la température du palier est plus haute que la température du pic de désorption à 340 °C, la surface obtenue est moins rugueuse (RMS = 1,16 nm) mais on observe toutefois la trace de sites de désorption plus ou moins résorbés. Donc, malgré une température de palier plus élevée, la désorption de  $\text{SiH}_3$  de la surface de Si est beaucoup moins importante. Cette observation est encore une fois en accord avec le modèle de Spitzmuller *et al.* <sup>67</sup> : au-

dessus de 300 °C, la désorption des tri-hydrures SiH<sub>3</sub> diminue fortement car ils ont presque déjà tous été desorbés ou réduit en di-hydrure. Les di-hydrures sont plus stables que les tri-hydrures et n'entraînent pas la désorption du Si de la surface à une température proche de leur température de désorption. Pour une température de pallier de 240 °C, la surface est parfaitement plane (rugosité de 0,32 nm) et aucun site de désorption n'est plus visible. La surface semble donc être parfaitement stable en-dessous la température critique de transition des atomes de surface du Si d'une configuration tri-hydrure à une configuration di-hydrure.

Cette étude a permis d'élaborer un procédé de croissance afin d'obtenir une surface stable et très faiblement rugueuse après une homoépitaxie de Si à haute température. De plus, un échantillon réalisé suivant ce procédé a été transféré sous UHV du réacteur UHV-CVD vers un réacteur MBE. Cet échantillon a par la suite subi un traitement thermique à 700 °C dans le réacteur MBE et la désorption de dihydrogène a été suivie au spectromètre de masse. La courbe de désorption de dihydrogène en fonction de la température du substrat a permis de montrer que la passivation de surface du substrat par hydrogénation est conservée d'un réacteur à l'autre.

#### IV.2.4. Contraintes intrinsèques et désorientation des substrats

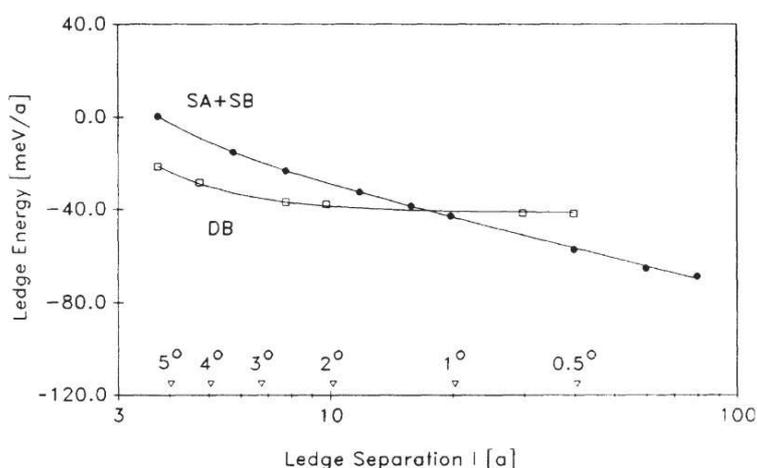
##### a) *Interactions et contraintes de surfaces*

A l'équilibre thermodynamique et pour des désorientations inférieurs à 4° à température ambiante, O.L. Alerhand *et al.*<sup>73</sup> observent que la surface de Si(100) est constituée d'une distribution équivalente de marches  $S_A$  et  $S_B$  (couverture de surface d'environ 50 %). Ils expliquent qu'il existe une transition de phase pour le passage de bi-domaine à monodomaine dépendante de la température et de l'angle de désorientation. Ainsi, plusieurs équipes de recherche ont démontrées l'évolution de la structuration de surface de Si(100) vers la surface monodomaine après un traitement thermique ( $800\text{ °C} < T_c < 1100\text{ °C}$ )<sup>43,66</sup> et pour différentes désorientations de substrats ( $\theta < 1^\circ$ <sup>45,74-76</sup>,  $\theta > 4^\circ$ <sup>57,77-80</sup> et  $\theta > 8^\circ$ <sup>57,58,60,81</sup>). Il est constaté que l'augmentation de l'angle de désorientation entraîne une diminution de la température de transition bi-domaine/monodomaine<sup>82</sup> mais aussi une diminution du temps de traitement thermique nécessaire pour que la transition soit complète<sup>66</sup>.

Cette transition a été théoriquement étudiée et classée comme une transition du premier ordre par plusieurs auteurs<sup>40,43,73,77,81</sup>. Toutefois, plusieurs études expérimentales<sup>83</sup> font état d'une transition continue de bi-domaine à monodomaine, dépendante essentiellement de la réduction de la largeur des terrasses des marches avec l'augmentation de l'angle de désorientation et indépendante de la température. Miguel *et al.*<sup>84</sup> reportent que la fraction d'aire du domaine majoritaire par rapport à celle du domaine minoritaire évolue de façon continue avec la température pour une désorientation donnée. Pehlke et Tersoff<sup>77</sup> expliquent qu'une transition nette n'est pas observée dans certaines expériences car la température à laquelle la mobilité des atomes de surfaces est suffisante pour permettre la formation des marches diatomiques

est très proche de la température critique pour laquelle on obtient une phase mixte de marches mono et diatomiques<sup>i</sup>. T.L. Einstein *et al.*<sup>82</sup> suggèrent qu'une transition de phase apparaît lorsque la température devient suffisante pour que l'énergie par unité de surface des marches monoatomiques devienne égale ou supérieure à l'énergie par unité de surface des marches diatomiques. Plusieurs auteurs définissent ainsi la température critique  $T_c$  de transition entre bi-domaine et monodomaine comprise entre 700 °C et 1000 °C<sup>84</sup> et un angle de désorientation critique  $\theta_c$  compris entre 0,5° et 2°<sup>66</sup>.

Toutefois, cette transition reste un exemple des transitions de mouillage décrites il y a trois décades par S.T. Chui et J.D. Weeks<sup>85</sup>. Lorsque les conditions permettant une transition sont atteintes, les terrasses monoatomiques « mouillent » dans le sens où les deux marches ne sont pas liées, amenant à la formation d'une marche diatomique. Les marches monoatomiques sont énergétiquement favorisées à faible angle de désorientation, quand l'interaction répulsive entre bords de marches est négligeable. Par la suite la répulsion modérée entre marches provoque la formation de marches diatomiques quand l'angle de désorientation augmente. Pour des désorientations supérieures à 4°, les marches monoatomiques adjacentes tendent à coalescer en marches diatomiques. Il n'y a pas de brisure de symétrie, il n'y a donc pas de transition de phase avec l'augmentation de l'angle de désorientation. Il devient donc ici intéressant de considérer une reconstruction de surface liée à la présence d'un champ de contraintes provenant de plusieurs contributions tels que l'interaction entre bords de marches mais aussi les contraintes surfacique liée à la création de dimères<sup>86,87</sup>. En effet, les résultats contradictoires sur l'observation de mono et bi-domaines pour les surfaces de Si (100) (pour une température et un angle de désorientation donné) pourraient être expliqués en incluant dans l'étude théorique les contraintes de surface<sup>88</sup>.



**Figure 65–Energie de bord de marches en fonction de la longueur des marches  $l$  ( $l=n \times a_{Si}$ , avec  $n$  entier et  $a_{Si}$  le paramètre de maille du Si), la désorientation correspondant aux différentes largeurs de terrasses sont aussi indiquées. Tirée de Poon *et al.*<sup>81</sup>.**

<sup>i</sup> Pour une désorientation de 1°, la différence d'énergie de formation entre marches mono et diatomiques théorique est :  $\Delta\lambda_0 = \lambda_S - \lambda_D = 0,33 \text{ meV}$ <sup>81</sup>

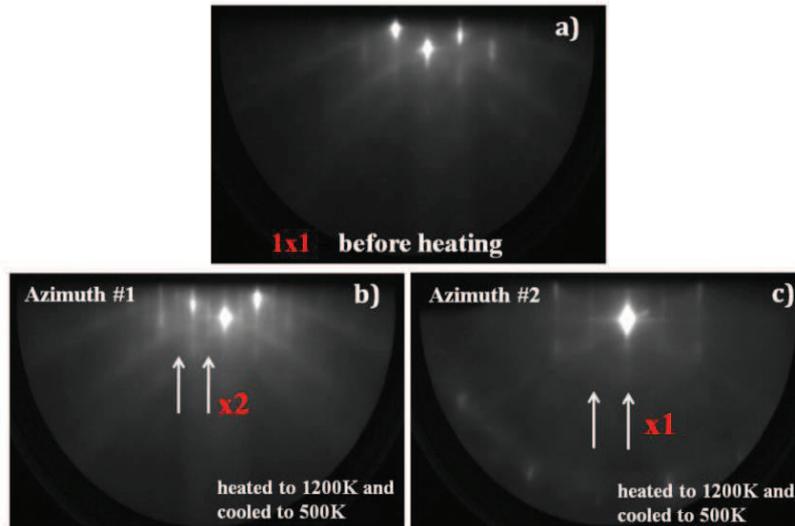
Grâce à un calcul atomistique utilisant le potentiel interatomique de Stillinger-Weber, T. Poon *et al.*<sup>81</sup> montrent que la relaxation des contraintes (dépendant de la largeur des marches  $l$ ) permet d'expliquer une diminution de l'énergie de surface du Si(100) jusqu'à l'obtention d'une surface composée de marches diatomiques. Ils identifient deux types de contraintes : des contraintes anisotropes entre marches monoatomiques (dépendance en  $\log l$ ) et des contraintes dipolaires dues aux liaisons de bords de marches (dépendance en  $l^{-2}$ ). La première source de contraintes est liée à la formation de dimères surfaciques induisant de fortes contraintes en extension dans la direction parallèle aux dimères et compressives dans la direction perpendiculaire. La relaxation de ces contraintes se ferait principalement par la formation d'une surface monodomaine<sup>88</sup>. La seconde contribution vient du caractère géométrique des liaisons des dimères en bord de marches  $S_B$ . La forte sollicitation de ces liaisons entraîne une tension perpendiculairement au bord de marches<sup>j 40,81</sup>. Lorsque la largeur des terrasses devient faible, la formation de marches diatomiques est alors favorisée. Leurs calculs les amènent à retrouver les angles de désorientation critiques précités mais pour une gamme de températures plus faible ( $\theta_c = 3^\circ$  pour  $T=230^\circ\text{C}$ , cf. Figure 65). L'énergie nécessaire à la formation des différents types de marches dépend donc de l'angle de désorientation et de la température de façon distincte. Ainsi, un substrat fortement désorienté ( $>4^\circ$ ) ne nécessite pas de traitement thermique pour obtenir une surface monodomaine. L'interaction entre marches, qui dépend de l'angle de désorientation, est suffisante pour induire une transition. Dans ce cas, seul le temps nécessaire à la transition est limité par la température du substrat. Pour un substrat très faiblement désorienté ( $<1^\circ$ ), une surface monodomaine peut aussi être obtenue en utilisant le phénomène de diffusion anisotrope (dépendant de la température du substrat) qui a été présenté précédemment. Dans ce cas, c'est la désorientation du substrat qui va influencer la vitesse de transition. Pour des désorientations intermédiaires, ces deux phénomènes peuvent entrer en compétition et influencer la structuration de surface du substrat simultanément si la température du substrat permet d'obtenir une diffusion anisotrope.

### *b) Etude expérimentale*

Dans un premier temps, la structuration de surface d'un substrat Si(100) ( $\pm 0,15^\circ$ ) a été caractérisée par RHEED après la préparation chimique de surface (cf. Figure 66 - (a)), une reconstruction  $1 \times 1$  a été obtenue.

---

<sup>j</sup> Réf. <sup>66</sup> observent que la fluctuation des marches diatomiques est réduite au fur et à mesure que la largeur des terrasses diminue. Cette observation vient renforcer l'influence de l'interaction entre marches sur la structuration de surface du Si(100) pour une désorientation élevée.

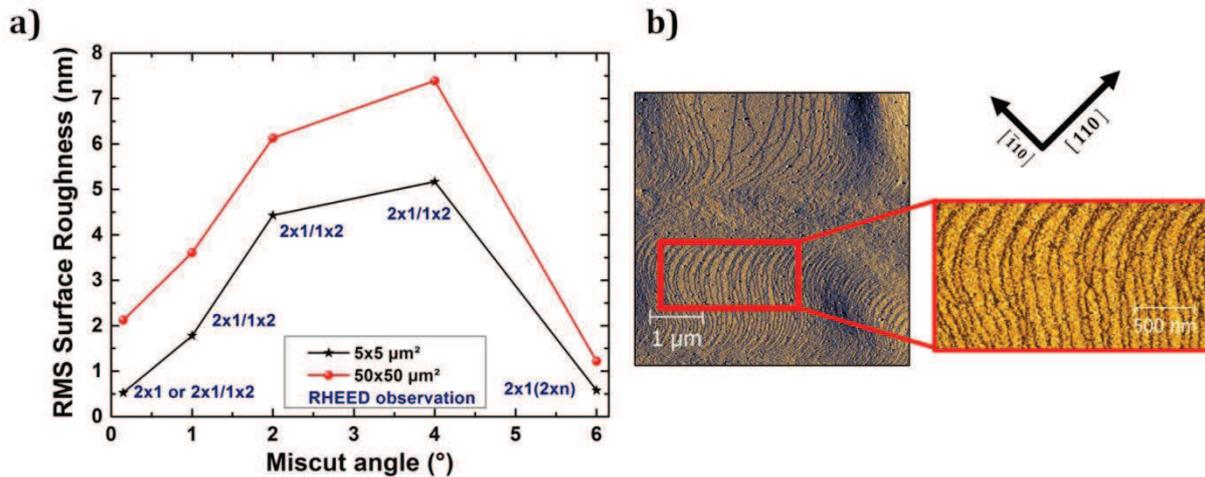


**Figure 66 – Image RHEED obtenue pour un substrat de Si(100) nominal ( $\pm 0,15^\circ$  dans la direction [110]) (a) après la préparation chimique et (b)-(c) après traitement thermique. Les flèches indiquent (b) les raies de structures d'ordre 2 et (c) les raies principales.**

Cette reconstruction de surface a été observée après la préparation chimique de surface pour tous les substrats utilisés par la suite. Après avoir observé la reconstruction de surface du substrat après la préparation chimique, un traitement thermique est réalisé. Celui-ci comprend une montée en température jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $20^\circ/\text{min}$ , suivie d'une redescente brutale à  $230^\circ\text{C}$ . Les diagrammes RHEED suivant les deux azimuts sont représentés sur la Figure 66 - (b) et (c). On constate une reconstruction de surface  $2\times 1/1\times 2$  qui correspond à une surface bi-domaine.

Afin d'observer l'influence des contraintes de surface sur la structuration de surface du Si(100), nous avons mené une étude de croissance sur des substrats possédant des angles de désorientation  $\theta_{sub}$  différents ( $\pm 0,15^\circ$ ,  $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $4^\circ$  et  $6^\circ$ ). Ces substrats ont été préparés chimiquement avec le procédé de nettoyage simplifié (90 s. HF(1%) - 10 min. UV/O<sub>3</sub> - 90 s. HF(1%)) présenté précédemment. Des homoépitaxies de Si (épaisseur déposée sous flux de SiH<sub>4</sub> ( $1\times 10^{-3}$  Torr) :  $2,5\ \mu\text{m} / 1\text{h}$ ) ont été réalisées par UHV-CVD à haute température ( $T_{croissance}$  :  $800^\circ\text{C}$ ) afin de limiter l'influence de l'hydrogène sur la surface de croissance. La Figure 67-(a) présente l'évolution de la rugosité de surface des croissances de Si en fonction du degré de désorientation du substrat utilisé. Pour chaque échantillon, nous avons reporté la reconstruction de surface observée par RHEED après la croissance. Lorsque la désorientation est faible ( $\pm 0,15^\circ$ ), la surface est faiblement rugueuse (RMS=0,52 nm sur une aire de  $1\times 1\ \mu\text{m}^2$ ) et une reconstruction de surface majoritairement monodomaine est parfois observée pendant la croissance, mais à température ambiante la reconstruction de surface finale est  $2\times 1/1\times 2$ , comme le montre la Figure 68-(a). L'observation de la surface de cet échantillon par AFM a permis de confirmer la présence de marches monoatomiques à la surface de cet échantillon. La surface possède des terrasses d'environ 150 nm de large comme on peut le voir sur la Figure 67-(b). A plus grande échelle (Figure 69-(a)), on peut observer la présence d'une ondulation de surface. Ces ondulations ont été étudiées théoriquement et sont

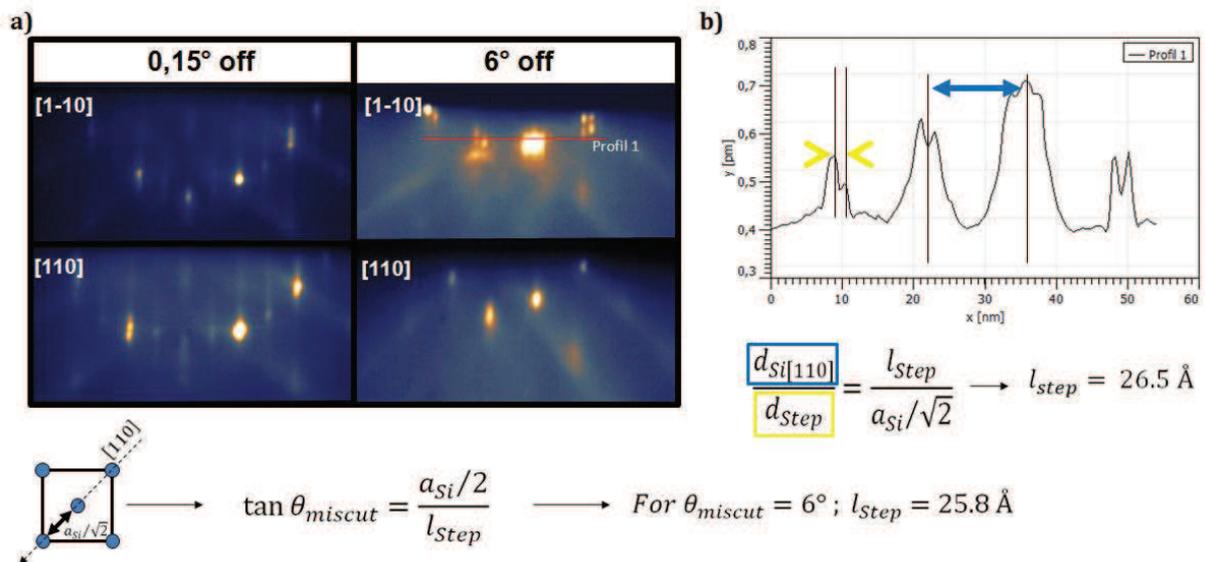
totalemment indépendantes des caractéristiques initiales de la surface de Si (angle de désorientation, état de surface...), des contraintes surfaciques (direction cristallographique privilégiée) ou des conditions expérimentale d'observation (température du substrat...).



**Figure 67–(a) Evolution de la rugosité de surface et de la structuration des surfaces de silicium après homoépitaxie. (b) Image différentielle obtenue par AFM d’une homoépitaxie de Si réalisée sur un substrat nominal. L’agrandissement permet de voir les marches atomiques en surface.**

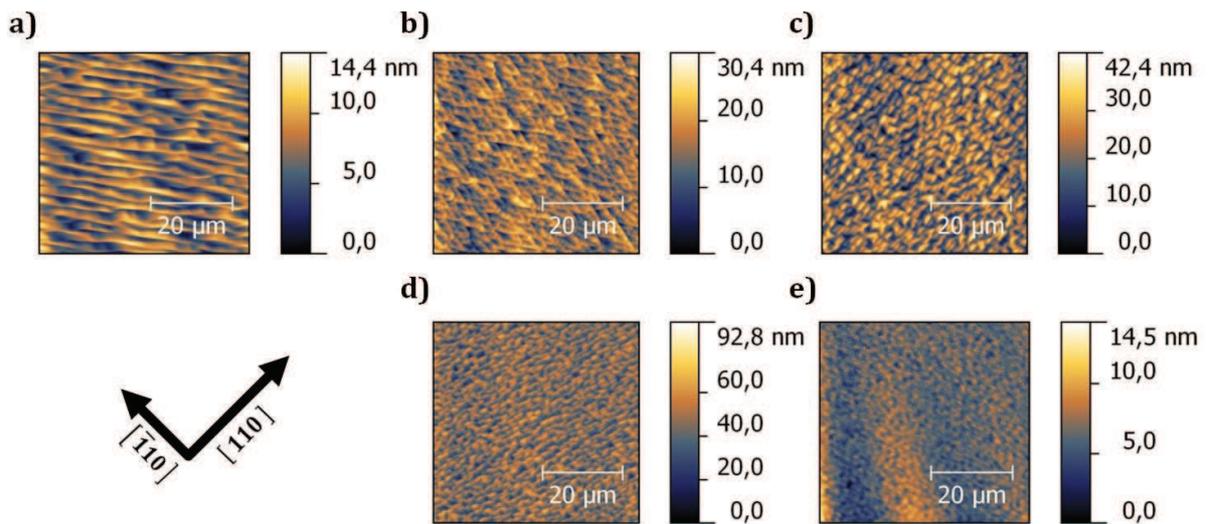
La période moyenne du motif a été déterminé à  $4 \mu\text{m}$ <sup>89</sup>, cette valeur est corrélée avec la période obtenue ici d’environ  $3,5 \mu\text{m}$ . Pour  $\theta_{sub} = 6^\circ$ , la rugosité de surface (RMS =  $0,57 \text{ nm}$  sur  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) est presque égale à la rugosité obtenue pour le substrat “nominal” et la reconstruction de surface observée à la fin de la croissance est majoritairement monodomaine (2x1). Le diagramme RHEED suivant la direction [1-10] présente une structuration de surface de type 2xn (avec  $n=6,9$ ). Cela indique une périodicité à grande période qui peut être reliée à la présence de marche diatomiques<sup>90</sup>. Le profil d’intensité du diagramme de diffraction suivant l’axe parallèle à la surface ([1-10]) est reporté sur la Figure 68-(a). La mesure des caractéristiques de cette figure de diffraction permet de déterminer la largeur moyenne des terrasses et le type de marches dominant à la surface. La distance entre deux raies principales correspond à la distance entre deux atomes de surface de Si suivant la direction [110]. La distance entre une raie principale et son pic satellite correspond à la largeur des terrasses des marches. Le rapport de ces deux distances permet de calculer la valeur de la largeur des terrasses des marches, qui est ici de  $2,65 \text{ nm}$  (voir la Figure 68-(b), valeur théorique calculée :  $2,58 \text{ nm}$ ). Cette valeur est très proche de la valeur obtenue par Zhu *et al.*<sup>91</sup> pour des marches diatomiques. Pour  $1^\circ \leq \theta_{sub} \leq 4^\circ$ , la rugosité de surface augmente fortement avec l’augmentation de  $\theta_{sub}$  et atteint un maximum pour  $\theta_{sub} = 4^\circ$  (RMS- $1 \times 1 \mu\text{m}^2 \sim 5 \text{ nm}$ ). La structuration mono-domaine n’est pas observée. De plus, si on observe l’évolution de l’état de surface du Si avec l’augmentation de  $\theta_{sub}$  (cf. Figure 69), on constate une morphologie de surface fortement perturbée pour le même intervalle de désorientation ( $1^\circ \leq \theta_{sub} \leq 4^\circ$ ). La rugosité présente une morphologie qui évolue et une amplitude qui augmente lorsque l’angle de désorientation passe de  $1^\circ$  à  $4^\circ$ . De plus, on constate

l'apparition d'une ondulation de la surface à plus grande échelle, légèrement visible pour  $\theta_{sub} = 4^\circ$ , mais parfaitement visible lorsque  $\theta_{sub}$  passe à  $6^\circ$  (Figure 69 - (d) et (e)). Ces ondulations de la surface ont déjà observées précédemment (voir partie IV.2.1.) et sont dues à la diffusion anisotrope des atomes de Si sur la surface du substrat. Cette diffusion anisotrope activée thermiquement est régie par une barrière d'énergie <sup>47,48</sup>.



**Figure 68 - Diagramme RHEED obtenue après la croissance de Si sur Si(100) désorienté de  $0,15^\circ$  et  $6^\circ$ . En encart, profile du diagramme RHEED suivant la direction [1-10] de l'échantillon effectué sur le substrat désorienté de  $6^\circ$ . La distance entre deux raies principales (en bleu) correspond à la distance entre atomes de Si suivant la direction [110]. La distance entre une raie principale et un pic satellite (en jaune) correspond à la périodicité des marches. Le rapport de ces deux distances permet de calculer la largeur moyenne des terrasses.**

Ces observations permettent de montrer que pour  $1^\circ \leq \theta_{sub} \leq 4^\circ$ , la surface de Si est fortement perturbée à une température de  $800^\circ\text{C}$ . En effet, à haute température ( $800^\circ\text{C}$ ), la surface en cours de formation est soumise à de fortes contraintes (entropie de surface + interaction entre bord de marches). Lorsque la croissance est stoppée et que la température redescend, la relaxation de ces contraintes peut entraîner une augmentation de la rugosité de surface. Si  $\theta_{sub}$  augmente de  $4^\circ$  à  $6^\circ$ , la contrainte initiale due à l'interaction entre bord de marches augmente. Comme nous avons pu le voir précédemment (Partie IV.2.4.(a)), la contrainte liée à la désorientation du substrat et celle liée à la température agissent de façon distincte. Lorsque la désorientation du substrat augmente, la largeur des terrasses diminue et l'interaction entre bords de marches augmente. Elle devient suffisamment grande pour dominer les contraintes thermiques qui rendent la surface instable à haute température. Comme le suggère Poon *et al.* <sup>81</sup>, à haute température ( $>230^\circ\text{C}$ ) l'entropie de la surface devient non négligeable et l'instabilité qu'elle entraîne contribue significativement aux contraintes de surface. On observe donc probablement ici deux phénomènes distincts qui agissent simultanément, d'un côté la contrainte initiale liée à la désorientation du substrat et de l'autre la contrainte liée à l'instabilité thermique de la surface.



**Figure 69** - Image AFM  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  des surfaces obtenues après une homoépitaxie de  $2,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur de Si déposée à  $800^\circ\text{C}$  sur Si(100) désorienté de : (a)  $\pm 0,15^\circ$  (nominale), (b)  $1^\circ$ , (c)  $2^\circ$ , (d)  $4^\circ$ , (e)  $6^\circ$ .

Dès lors, pour un substrat faiblement désorienté, la contrainte initiale liée à la désorientation est très faible, seule la contrainte thermique permet d'obtenir une reconstruction de surface. Et c'est bien ce que l'on observe, pour le substrat faiblement désorienté une surface monodomaine est observée pendant la croissance mais n'est pas conservée après la diminution de la température du substrat. Pour des désorientations intermédiaires, les deux types de contraintes influences la reconstruction de surface et entraine une instabilité de la surface très importante conduisant à une reconstruction de surface fortement rugueuse à la fin de la croissance. Pour un substrat fortement désorienté, la contrainte liée à la désorientation est suffisamment importante pour contrer l'instabilité thermique de la surface et permettre de conserver une surface majoritairement monodomaine et faiblement rugueuse en fin de croissance.

## ***Conclusion chapitre IV***

La première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence les spécificités relatives à la préparation chimique de la surface de silicium. L'étude expérimentale a montré la difficulté de réalisation du procédé de préparation chimique RCA lorsque celui-ci n'est pas automatisé mais aussi qu'une préparation chimique simplifiée permet d'obtenir les spécificités recherchées.

L'étude des surfaces de Si(100) a permis de présenter les trois phénomènes à prendre en compte dans l'étude des surfaces de Si :

- L'étude de la température de croissance des homoépitaxies de Si a permis la détermination d'une température de croissance optimale de 700°C dans nos conditions. Pour une température de croissance inférieure à 700°C, l'obtention de surfaces rugueuses et inhomogènes est attribuée au phénomène de diffusion anisotrope des atomes de Si sur la surface de Si(100). Cette diffusion anisotrope est due à la présence d'une ESB principalement régie par la température et suffisamment faible pour être contournée à haute température.
- L'étude de la structuration de la surface de Si(100) après homoépitaxie en fonction de l'angle de désorientation du substrat de Si a permis de mettre en évidence la présence de contraintes de surface. Elles sont principalement liées aux interactions entre bords de marches et à l'entropie générale de la surface. Ces contraintes ont donc aussi une dépendance thermique et sont amplifiées à haute température. Dans nos conditions, des homoépitaxies de Si faiblement rugueuses possédant une structuration de surface majoritairement composée de marches diatomiques ont été obtenues avec des substrats désorientés de 6° suivant la direction [110].
- L'étude de la couverture de surface des substrats de Si a permis la mise en évidence des trois pics de désorption d'hydrogène caractéristiques des surfaces de Si hydrogénée. La présence d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène liés à un même atome de silicium entraîne la formation de contraintes dues à la répulsion entre atomes d'hydrogène. L'hydrogène adsorbé diminue ainsi la force des liaisons *Si-Si* entre la surface et le volume. La diffusion du silicium sur la surface est facilitée et les contraintes de surface sont en partie relaxées. La détermination des températures de désorption des différents hybrides SiH<sub>x</sub> a ainsi permis l'élaboration d'un protocole de passivation préservant la qualité des surfaces de Si obtenue après une homoépitaxie.

L'étude de ces trois phénomènes, qui régissent les homoépitaxies de Si, nous ont permis de réaliser des couches de Si sur Si(100) de grande qualité possédant une rugosité de surface très faible et une grande homogénéité. De plus, elles ont permis de montrer que l'obtention d'une surface mono-domaine plane et faiblement rugueuse est possible grâce à l'utilisation d'un substrat fortement désorienté.

## ***Bibliographies chapitre IV***

1. Martin, A. R., Baeyens, M., Hub, W., Mertens, P. W. & Kolbesen, B. O. Alkaline cleaning of silicon wafers: additives for the prevention of metal contamination. *Microelectron. Eng.* **45**, 197–208 (1999).
2. Reinhardt, K. & Kern, W. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition*. (William Andrew, 2008).
3. Chemla, M., Durand-Vidal, S., Zanna, S., Petitdidier, S. & Levy, D. Silicon surface wet cleaning and chemical oxide growth by a novel treatment in aqueous chlorine solutions. *Electrochimica Acta* **49**, 3545–3553 (2004).
4. Angermann, H. *et al.* Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3615–3625 (2008).
5. Angermann, H. Passivation of structured p-type silicon interfaces: Effect of surface morphology and wet-chemical pre-treatment. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 8067–8074 (2008).
6. Kim, H. & Reif, R. Ex situ wafer surface cleaning by HF dipping for low temperature silicon epitaxy. *Thin Solid Films* **305**, 280–285 (1997).
7. Takahashi, M., Liu, Y.-L., Narita, H. & Kobayashi, H. Si cleaning method without surface morphology change by cyanide solutions. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3715–3720 (2008).
8. Neuwald, U., Hessel, H. E., Feltz, A., Memmert, U. & Behm, R. J. Wet chemical etching of Si(100) surfaces in concentrated NH<sub>4</sub>F solution: formation of (2 × 1)H reconstructed Si(100) terraces versus (111) faceting. *Surf. Sci.* **296**, L8–L14 (1993).
9. Qin, K. & Li, Y. Mechanisms of particle removal from silicon wafer surface in wet chemical cleaning process. *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 569–574 (2003).

10. Takahashi, M., Liu, Y.-L., Fujiwara, N., Iwasa, H. & Kobayashi, H. Silicon cleaning and defect passivation effects of hydrogen cyanide aqueous solutions. *Solid State Commun.* **137**, 263–267 (2006).
11. Diaz, J. M. A., Harima, K., Kambara, M. & Yoshida, T. Instantaneous cleaning of silicon substrates by mesoplasma for high-rate and low-temperature epitaxy. *Thin Solid Films* **518**, 976–980 (2009).
12. Podolian, A. *et al.* The potential of sonicated water in the cleaning processes of silicon wafers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 765–772 (2011).
13. How Kee Chun, L. S., Courant, J. L., Falcou, A., Ossart, P. & Post, G. UV-deposited silicon nitride coupled with XeF<sub>2</sub> surface cleaning for III-V optoelectronic device passivation. *Microelectron. Eng.* **36**, 69–72 (1997).
14. Aliev, V. S., Baklanov, M. R. & Bukhtiyarov, V. I. Silicon surface cleaning using XeF<sub>2</sub> gas treatment. *Appl. Surf. Sci.* **90**, 191–194 (1995).
15. Habuka, H., Otsuka, T. & Katayama, M. In situ cleaning method for silicon surface using hydrogen fluoride gas and hydrogen chloride gas in a hydrogen ambient. *J. Cryst. Growth* **186**, 104–112 (1998).
16. Döscher, H. *et al.* Surface preparation of Si(1 0 0) by thermal oxide removal in a chemical vapor environment. *J. Cryst. Growth* **315**, 10–15 (2011).
17. Ishizaka, A. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
18. Takahagi, T., Nagai, I., Ishitani, A., Kuroda, H. & Nagasawa, Y. The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching. *J. Appl. Phys.* **64**, 3516–3521 (1988).
19. Kern, W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1887–1892 (1990).

20. Bertagna, V. *et al.* Electrochemical study for the characterisation of wet silicon oxide surfaces. *Electrochimica Acta* **47**, 129–136 (2001).
21. Meuris, M. *et al.* The Relationship of the Silicon Surface Roughness and Gate Oxide Integrity in  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  Mixtures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1514–L1517 (1992).
22. Ohmi, T., Miyashita, M., Itano, M., Imaoka, T. & Kawanabe, I. Dependence of thin-oxide films quality on surface microroughness. *IEEE Trans. Electron Devices* **39**, 537–545 (1992).
23. Meyerson, B. S., Himpsel, F. J. & Uram, K. J. Bistable conditions for low-temperature silicon epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1034–1036 (1990).
24. Nayak, S., Savage, D. E., Chu, H.-N., Lagally, M. G. & Kuech, T. F. In situ RHEED and AFM investigation of growth front morphology evolution of Si(001) grown by UHV-CVD. *J. Cryst. Growth* **157**, 168–171 (1995).
25. Morita, Y. & Tokumoto, H. Ideal hydrogen termination of Si(001) surface by wet-chemical preparation. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2654–2656 (1995).
26. Choi, K., Eom, T.-J. & Lee, C. Comparison of the removal efficiency for organic contaminants on silicon wafers stored in plastic boxes between UV/O<sub>3</sub> and ECR oxygen plasma cleaning methods. *Thin Solid Films* **435**, 227–231 (2003).
27. Tabe, M. UV ozone cleaning of silicon substrates in silicon molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1073–1075 (1984).
28. Miki, K., Sakamoto, K. & Sakamoto, T. Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth. *Surf. Sci.* **406**, 312–327 (1998).
29. Aßmuth, A. *et al.* The role of atomic hydrogen in pre-epitaxial silicon substrate cleaning. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8389–8393 (2007).

30. Sakuraba, M., Murota, J. & Ono, S. Stability of the dimer structure formed on Si(100) by ultraclean low-pressure chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **75**, 3701–3703 (1994).
31. Nörenberg, H. & Briggs, G. A. D. The Si(001) c(4×4) surface reconstruction: a comprehensive experimental study. *Surf. Sci.* **430**, 154–164 (1999).
32. Chollet, F., André, E., Vandervorst, W. & Caymax, M. Si(100) epitaxy by low-temperature UHV-CVD: AFM study of the initial stages of growth. *J. Cryst. Growth* **157**, 161–167 (1995).
33. Clarke, S., Wilby, M. R. & Vvedensky, D. D. Theory of homoepitaxy on Si(001): I. Kinetics during growth. *Surf. Sci.* **255**, 91–110 (1991).
34. Nguyen, T. T. *Silicon photonics based on monolithic integration of III-V nanostructures on silicon*. (Rennes, INSA, 2013). at <<http://www.theses.fr/2013ISAR0021>>
35. Meyerson, B. S. Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 797–799 (1986).
36. Kubby, J. A. & Boland, J. J. Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **26**, 61–204 (1996).
37. Voigtlander B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surf. Sci. Rep.* **43**, 127–254 (2001).
38. Ramstad, A., Brocks, G. & Kelly, P. J. Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction. *Phys. Rev. B* **51**, 14504–14523 (1995).
39. Schlier, R. E. & Farnsworth, H. E. Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. *J. Chem. Phys.* **30**, 917–926 (1959).
40. Chadi, D. J. Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691–1694 (1987).

41. Desjonqueres, M-C & Spanjaard, D. *Concepts in Surface Physics*. **30**, (Springer-Verlag, 1993).
42. Wang, C. L., Unnikrishnan, S., Kim, B. Y., Kwong, D. L. & Tasch, A. F. Evolution of silicon surface morphology during H<sub>2</sub> annealing in a rapid thermal chemical vapor deposition system. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 108–110 (1996).
43. Aspnes, D. E. & Ihm, J. Biatomic Steps on (001) Silicon Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3054–3057 (1986).
44. Yang, H. Q., Zhu, C. X., Gao, J. N., Xue, Z. Q. & Pang, S. J. Formation and atomic structures of double-layer steps on Si(100) surfaces studied by scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.* **429**, L481–L485 (1999).
45. Sakamoto, T. & Hashiguchi, G. Si(001)-2 $\times$ 1 Single-Domain Structure Obtained by High Temperature Annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L78–L80 (1986).
46. Schelling, C., Springholz, G. & Schäffler, F. Kinetic Growth Instabilities on Vicinal Si(001) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 995–998 (1999).
47. Bales, G. S. & Zangwill, A. Morphological instability of a terrace edge during step-flow growth. *Phys. Rev. B* **41**, 5500–5508 (1990).
48. Rost, M., Šmilauer, P. & Krug, J. Unstable epitaxy on vicinal surfaces. *Surf. Sci.* **369**, 393–402 (1996).
49. Schwoebel, R. L. & Shipsey, E. J. Step Motion on Crystal Surfaces. *J. Appl. Phys.* **37**, 3682–3686 (1966).
50. Schwoebel, R. L. Step Motion on Crystal Surfaces. II. *J. Appl. Phys.* **40**, 614–618 (1969).
51. Roland, C. & Gilmer, G. H. Epitaxy on surfaces vicinal to Si(001). I. Diffusion of silicon adatoms over the terraces. *Phys. Rev. B* **46**, 13428–13436 (1992).

52. Schelling, C., Springholz, G. & Schäffler, F. New kinetic growth instabilities in Si(001) homoepitaxy. *Thin Solid Films* **369**, 1–4 (2000).
53. Mysliveček, J. *et al.* On the microscopic origin of the kinetic step bunching instability on vicinal Si(0 0 1). *Surf. Sci.* **520**, 193–206 (2002).
54. Roland, C. & Gilmer, G. H. Binding sites and diffusion barriers of single-height Si(001) steps. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3188–3191 (1991).
55. Mo, Y.-W., Kleiner, J., Webb, M. B. & Lagally, M. G. Surface self-diffusion of Si on Si(001). *Surf. Sci.* **268**, 275–295 (1992).
56. Stoyanov, S. A direction of easy diffusion on the (001) face of Ge, Si and III-V semiconductor crystals — How to verify its existence? *J. Cryst. Growth* **94**, 751–756 (1989).
57. Kaplan, R. LEED study of the stepped surface of vicinal Si(100). *Surf. Sci. Lett.* **93**, A91 (1980).
58. Döscher, H., Kleinschmidt, P. & Hannappel, T. Atomic surface structure of Si(1 0 0) substrates prepared in a chemical vapor environment. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 574–580 (2010).
59. Laracuenta, A. & Whitman, L. Step structure and surface morphology of hydrogen-terminated silicon: (0 0 1) to (1 1 4). *Surf. Sci.* **545**, 70–84 (2003).
60. Swartzentruber, B. S., Mo, Y.-W., Webb, M. B. & Lagally, M. G. Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **7**, 2901–2905 (1989).
61. Aizaki, N. & Tatsumi, T. In situ RHEED observation of selective diminution at Si(001)- $2 \times 1$  superlattice spots during MBE. *Surf. Sci.* **174**, 658–665 (1986).

62. Hoeven, A. J., Lenssinck, J. M., Dijkkamp, D., van Loenen, E. J. & Dieleman, J. Scanning-tunneling-microscopy study of single-domain Si(001) surfaces grown by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1830 (1989).
63. Schelling, C. *et al.* Kinetic and strain-driven growth phenomena on Si(001). *Phys. Status Solidi A* **201**, 324–328 (2004).
64. Mo, Y.-W. & Lagally, M. G. Anisotropy in surface migration of Si and Ge on Si(001). *Surf. Sci. Lett.* **248**, A244 (1991).
65. Voigtländer, B., Weber, T., Šmilauer, P. & Wolf, D. E. Transition from Island Growth to Step-Flow Growth for Si/Si(100) Epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2164–2167 (1997).
66. Itoh, H., Narui, S., Zhang, Z. & Ichonokawa, T. Structure of double-atomic-height steps in Si(001) vicinal surfaces observed by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **277**, L70–L76 (1992).
67. Spitzmuller, J., Fehrenbacher, M., Pitter, M., Rauscher, H. & Behm, R. J. LOCAL ARRANGEMENT OF SILYLENE GROUPS ON SI(100)21 AFTER SIH4 DECOMPOSITION. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **55**, 4659–4664
68. Shi, J., Tok, E. S. & Kang, H. C. The dissociative adsorption of silane and disilane on Si(100)-(2×1). *J. Chem. Phys.* **127**, 164713–164713–12 (2007).
69. Bellec, A. Transfert de charges à l'échelle atomique sur la surface de silicium (100) hydrogénée. (Université Paris Sud - Paris XI, 2008). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00551912>>
70. Boland, J. J. Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(100) surface. *Surf. Sci.* **261**, 17–28 (1992).
71. Craig, B. . & Smith, P. . The structure of the Si(100)2 × 1: H surface. *Surf. Sci.* **226**, L55–L58 (1990).

72. Brückner, S., Kleinschmidt, P., Supplie, O., Döscher, H. & Hannappel, T. Domain-sensitive in situ observation of layer-by-layer removal at Si(100) in H<sub>2</sub> ambient. *New J. Phys.* **15**, 113049 (2013).
73. Alerhand *et al.* Finite-temperature phase diagram of vicinal Si(100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2406–2409 (1990).
74. Doi, T. & Ichikawa, M. Microscopic observation of Si MBE on Si(001) surface using microprobe RHEED. *J. Cryst. Growth* **95**, 468–471 (1989).
75. Inoue, N., Tanishiro, Y. & Yagi, K. UHV-REM Study of Changes in the Step Structures on Clean (100) Silicon Surfaces by Annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L293–L295 (1987).
76. Sakamoto, T. *et al.* RHEED-intensity oscillations of alternating surface reconstructions during Si MBE growth on single-domain Si(001)-2×1 surface. *J. Cryst. Growth* **81**, 59–64 (1987).
77. Pehlke, E. & Tersoff, J. Phase diagram of vicinal Si(001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1290–1293 (1991).
78. Fang, S. F. *et al.* Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon. *J. Appl. Phys.* **68**, R31–R58 (1990).
79. Dürr, M. & Höfer, U. Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 465–526 (2006).
80. Aumann, C. E., Savage, D. E., Kariotis, R. & Lagally, M. G. Step structure and dimer row correlations in vicinal Si(100). *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **6**, 1963–1965 (1988).
81. Poon, T. W., Yip, S., Ho, P. S. & Abraham, F. F. Equilibrium structures of Si(100) stepped surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2161–2164 (1990).

82. Einstein, T. L., Jung, T. M., Bartelt, N. C., Williams, E. D. & Rottman, C. Step doubling and related transitions on vicinal surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **10**, 2600–2605 (1992).
83. Tong, X. & Bennett, P. A. Terrace-width-induced domain transition on vicinal Si(100) studied with microprobe diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 101–104 (1991).
84. De Miguel, J. J., Aumann, C. E., Kariotis, R. & Lagally, M. G. Evolution of vicinal Si(001) from double- to single-atomic-height steps with temperature. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2830–2833 (1991).
85. Chui, S. T. & Weeks, J. D. Pinning and roughening of one-dimensional models of interfaces and steps. *Phys. Rev. B* **23**, 2438–2441 (1981).
86. Wasserfall, J. & Ranke, W. Arsenic interaction with vicinal Si(001) surfaces. *Surf. Sci.* **315**, 237–247 (1994).
87. Wasserfall, J. & Ranke, W. Step topography of Si(001) vicinals, clean and after deposition of As, Sb and Bi. *Surf. Sci.* **331–333, Part B**, 1099–1104 (1995).
88. Schröder-Bergen, E. & Ranke, W. Steps on Si(001) vicinal surfaces tilted by various angles in the [110]-, [100]- and [210]-zones, investigated by high-resolution LEED. *Surf. Sci.* **259**, 323–338 (1991).
89. Leroy, F., Müller, P., Métois, J. & Pierre-Louis, O. Vicinal silicon surfaces: From step density wave to faceting. *Phys. Rev. B* **76**, 045402 (2007).
90. Crook, G. E., Däweritz, L. & Ploog, K. In situ monitoring of step arrays on vicinal silicon (100) surfaces for heteroepitaxy. *Phys. Rev. B* **42**, 5126–5134 (1990).
91. Zhu, J., Brunner, K. & Abstreiter, G. Step characterization on vicinal Si surfaces by reflection high-energy electron diffraction at arbitrary azimuths. *Appl. Surf. Sci.* **137**, 191–196 (1999).

92. Takagi, Y., Furukawa, Y., Wakahara, A. & Kan, H. Lattice relaxation process and crystallographic tilt in GaP layers grown on misoriented Si(001) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **107**, 063506 (2010).
93. Skibitzki, O. *et al.* GaP collector development for SiGe heterojunction bipolar transistor performance increase: A heterostructure growth study. *J. Appl. Phys.* **111**, 073515–073515–9 (2012).
94. Adam, T. N. *et al.* Low-temperature growth of epitaxial (1 0 0) silicon based on silane and disilane in a 300 mm UHV/CVD cold-wall reactor. *J. Cryst. Growth* **312**, 3473–3478 (2010).



# Chapitre V

## Croissance et caractérisation d'hétérostructures GaP/Si

Ce cinquième chapitre présente l'étude d'hétérojonctions GaP/Si réalisées par deux méthodes de croissance différentes. Dans un premier temps, la croissance de GaP sur Si/Si(100) par MEE-MBE est étudiée et la démonstration de l'intérêt d'une couche tampon. Une des différentes étapes d'optimisation de la séquence de croissance MEE de couches minces de GaP non dopées sur Si est abordée. Le dopage des couches minces de GaP déposées par MBE est par la suite étudié. La réalisation de couches minces de GaP dopées sur substrats de Si(100) par MEE permet de contrôler précisément la phase d'incorporation de dopant qui peut être effectuée pendant le dépôt du gallium ou du phosphore. L'impact de l'incorporation de dopant sur la qualité structurale de la couche de GaP a donc été étudié pour trois cas différents. L'initiation de la croissance est une étape cruciale de la réalisation d'hétérostructures GaP/Si. L'impact de cette initiation par le dépôt d'une première monocouche de Ga ou de P a été étudié sur substrats nominaux et vicinaux. Les performances optiques et électroniques de structures GaP(n+)/Si(p) réalisées avec différents procédés de croissance ont par la suite été étudiées par caractérisation du temps de vie effectif des structures. La réalisation de contacts électriques sur ces hétérostructures est brièvement abordée et accompagnée d'une étude TLM de la prise de contacts sur GaP(n). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus sur a-Si:H dans les mêmes conditions de réalisation et d'étude. Des hétérojonctions GaP/Si réalisés au LTM de Grenoble par MOCVD et au laboratoire FOTON par MEE ont été étudiées. Des diodes Al/ITO/GaP(n)/Si(p)/Al réalisées par MEE sont étudiées électriquement sous obscurité. Les résultats obtenus sont présentés et discutés. Enfin, des cellules Al/ITO/GaP(n)/Si(p)/a-Si:H(i+p)/ITO/Al avec différentes épaisseurs de GaP réalisées par MOCVD ont été fabriquées et caractérisées. Les performances prometteuses et les limitations observées lors des différentes études sont discutées.

## ***V.1. Caractérisation d'hétérostructures MEE-MBE GaP/Si.***

### V.1.1. Procédé de croissance GaP/Si et dopage de la couche de GaP.

#### *a) Evaluation de la qualité structurale d'hétérostructures GaP/Si/Si(100)*

La finalité des travaux présentés précédemment est d'arriver à l'obtention d'une surface très faiblement contaminée et faiblement rugueuse mais surtout, dont la structuration de surface est parfaitement mono-domaine. Ces trois critères sont nécessaires pour la réalisation d'une hétérostructure GaP/c-Si dont l'interface et la couche mince de GaP possèdent une faible densité de défauts. La stratégie du laboratoire pour arriver à cette finalité est la réalisation d'une homoépitaxie de silicium qui doit permettre d'enterrer les défauts de surface et les contaminations sous une couche épaisse de Si. Cette couche tampon permettra donc de décaler l'interface de l'hétérostructure loin de la surface du substrat. Afin d'observer si la réalisation d'une couche tampon de Si permet bien de diminuer la densité de défauts générés lors d'une reprise III-V par MBE, trois échantillons ont été réalisés. Le premier échantillon nommé "6°/noSi" a été réalisé sur un substrat fortement désorienté (6° suivant la direction [110]). Après la préparation chimique, le substrat est directement monté dans le réacteur MBE. Un traitement thermique est réalisé à 800 °C pendant cinq minutes afin de désorber tout l'hydrogène de la surface du substrat. La température du substrat est redescendue à 350 °C et une première couche mince de GaP de 5 nm d'épaisseur est déposée par MEE (initiation du dépôt par le gallium). La température du substrat est ensuite montée à 480 °C et une couche mince de 40 nm d'épaisseur de GaP a été déposée par MBE conventionnel. L'épaisseur finale de la couche mince de GaP (45 nm) est ainsi inférieure à l'épaisseur critique, déterminée expérimentalement entre 45 nm et 90 nm<sup>92</sup>. Le second échantillon nommé "6°/Si" a aussi été réalisé sur un substrat désorienté de 6° suivant la direction [110]. Après la préparation chimique de la surface, le substrat a été monté dans le réacteur UHV-CVD est une couche tampon de 2,5 µm d'épaisseur de Si a été déposée à 800 °C ( $P_{\text{travail}} = 6 \times 10^{-3}$  Torr). A la fin de la croissance, un traitement thermique de dix minutes à la température de croissance est effectué avant la redescente en température du substrat. L'échantillon est ensuite transféré sous UHV vers le réacteur MBE et une couche mince de 45 nm de GaP a été déposée dans les mêmes conditions que le premier échantillon. Le troisième échantillon nommé "0.15°/Si" a été réalisé avec le même procédé que l'échantillon "6°/Si" mais le substrat utilisé est nominal. Avant chaque croissance de GaP, la structuration de surface des échantillons a été observée par RHEED, l'échantillon "0.15°/Si" présentait une structuration bi-domaine (2x1)/(1x2), l'échantillon "6°/noSi" présentait une structuration mono-domaine (2x1) et l'échantillon "6°/Si" présentait une structuration mono-domaine (2xn). Par la suite, ces échantillons ont été caractérisés par DRX au Synchrotron de Grenoble. La caractérisation a été effectuée proche de la réflexion nominale (113) du silicium permettant ainsi l'observation des raies de diffraction correspondant aux différentes variantes de MTs : A, B, C et D. Les MTs A et C

correspondent aux MTs développées parallèlement aux bords de marches et les MTs B et C correspondent aux MTs qui se développent perpendiculairement aux bords de marches, en accord avec les notations de Skibitzki *et al.*<sup>93</sup>. Une intégration 3D de l'intensité diffractée est réalisée pour chaque variante de MTs, nous permettant de comparer quantitativement la densité de MTs de chaque échantillon relativement aux deux autres.

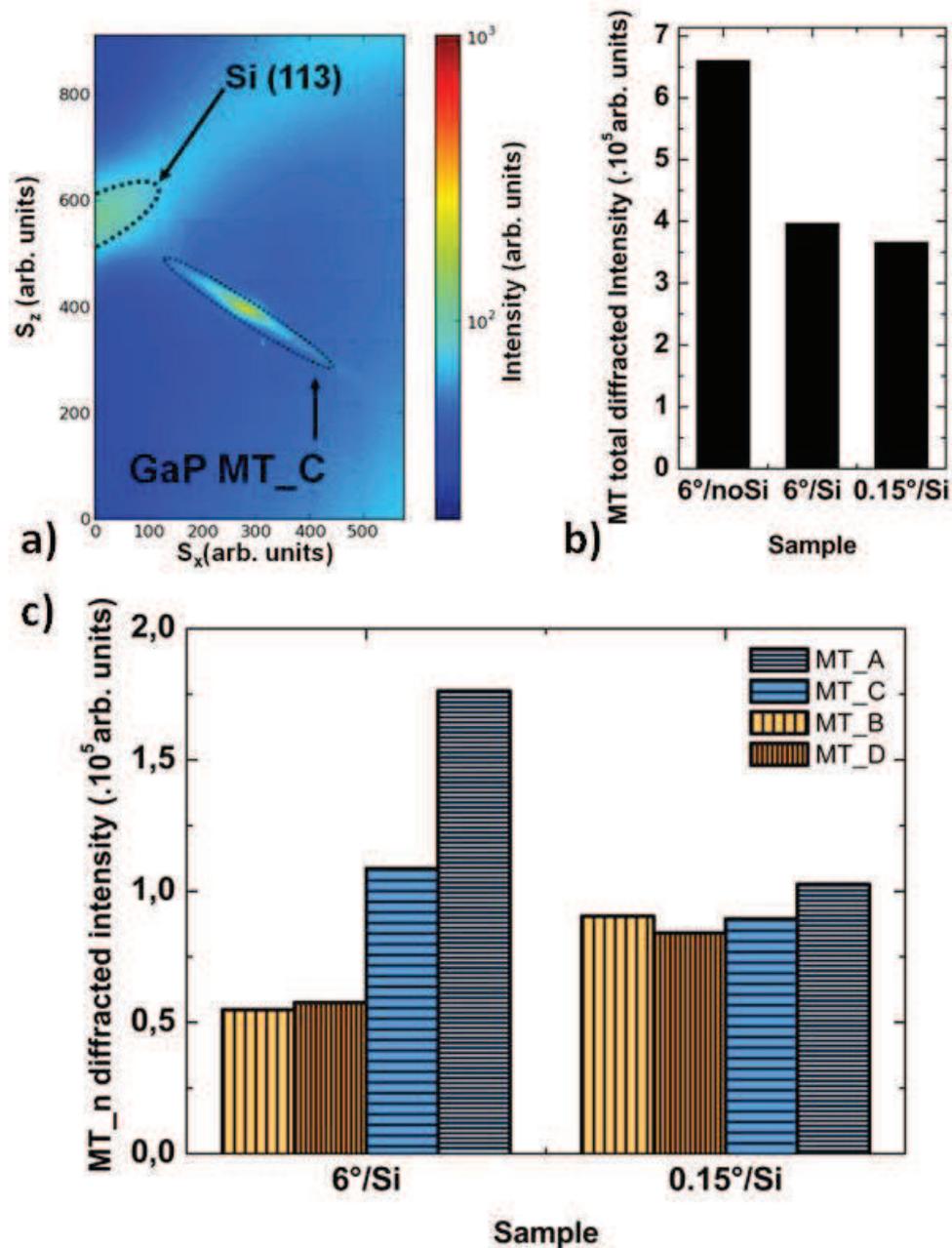


Figure 70 - (a) Diagramme de diffraction obtenue à exposition fixe (30s.) proche de la raie du Si(113) permettant d'observer l'intensité diffractée par les MT\_C dans le GaP. (b) Intensité intégrée totale (intégration sur le volume des raies) des raies de diffractions correspondent aux MTs (somme des quatre variantes) pour les trois échantillons. (c) Intensités intégrées spécifiques à chaque variante de MTs pour les échantillons "6°/Si" et "0.15°/Si".

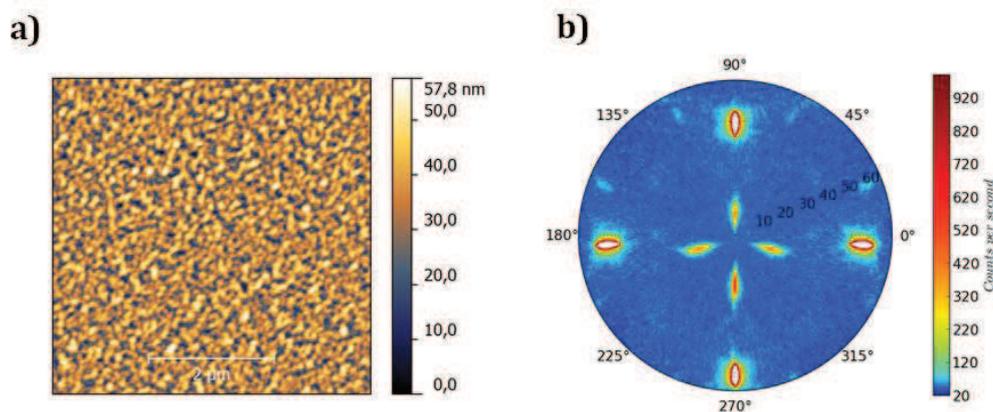
La Figure 70-(a) présente le diagramme de diffraction obtenue à exposition fixe (30 s.) proche de la raie du Si(113) et permet d'observer l'intensité diffractée par les MT\_C. L'échelle de cette figure est donnée en pixel, un pixel correspondant à un carré de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ . Afin d'extraire avec précision l'intensité des MTs, la mesure a été effectuée pour différentes valeurs de l'angle d'incidence du faisceau ( $\eta$ ) pour prendre en compte l'intégralité de l'intensité du faisceau 3D. La Figure 70-(b) présente l'intensité intégrée totale (intégration sur le volume de la raie) des raies de diffractions correspondent aux MTs (somme des quatre variantes) pour les trois échantillons. L'intensité total diffractée par les MTs de l'échantillon "6°/noSi" est presque deux fois plus importante que celle de l'échantillon "6°/Si". La comparaison des résultats obtenus pour ces deux échantillons permet de montrer que la réalisation d'une couche tampon de Si avant la croissance de GaP et le transfert de l'échantillon sous UHV entraîne une diminution de la densité de MTs générée. Ici, nous attribuons cette diminution de la densité de MTs générée pendant la croissance du GaP à une diminution de la contamination et de la rugosité de la surface de dépôt permise par la réalisation de la couche tampon de Si. La comparaison des résultats obtenus pour des échantillons "6°/Si" et "0.15°/Si" montre aussi une variation de l'intensité total diffracté par les MTs. L'utilisation d'un substrat fortement désorienté entraîne l'obtention d'une densité de MTs relativement plus importante que lors de l'utilisation d'un substrat nominale. Cette différence peut être expliquée par le fait que les surfaces de c-Si fortement désorientées possèdent une densité de marches beaucoup plus importante que celle d'un substrat nominale. Toutefois, la différence observée est trop faible pour tirer une conclusion fiable. La Figure 70-(c) présente le détail des intensités intégrées spécifique à chaque variante de MTs pour les échantillons "6°/Si" et "0.15°/Si". Comme on peut le voir, l'utilisation d'un substrat fortement désorienté entraîne une formation anisotrope des MTs, lorsqu'on compare ces résultats avec ceux obtenues pour un substrat nominal. On peut relier cette formation anisotrope au fait que le substrat fortement désorienté présente une structuration de surface majoritairement mono-domaine, c'est-à-dire une surface majoritairement composée de terrasses de type B (marches  $S_B$  ou  $D_B$ ). Ainsi, les différentes variantes de MTs peuvent être reliées deux par deux à l'orientation de dimères qui composent la surface de Si. Dès lors, on comprend donc que l'échantillon nominal, dont la surface initial (avant dépôt de GaP) est normalement constituée à part égale de terrasse de type A et B, ne présente pas cette anisotropie de formation des MTs.

Cette dernière étude nous a permis de montrer l'impact de la réalisation d'une couche tampon de Si faiblement rugueuse et mono-domaine sur la croissance GaP/Si mais surtout l'intérêt d'un transfert sous UHV des échantillons du réacteur UHV-CVD vers le réacteur MBE pour la réalisation des hétérostructures.

#### *b) Optimisation de la séquence de croissance MEE*

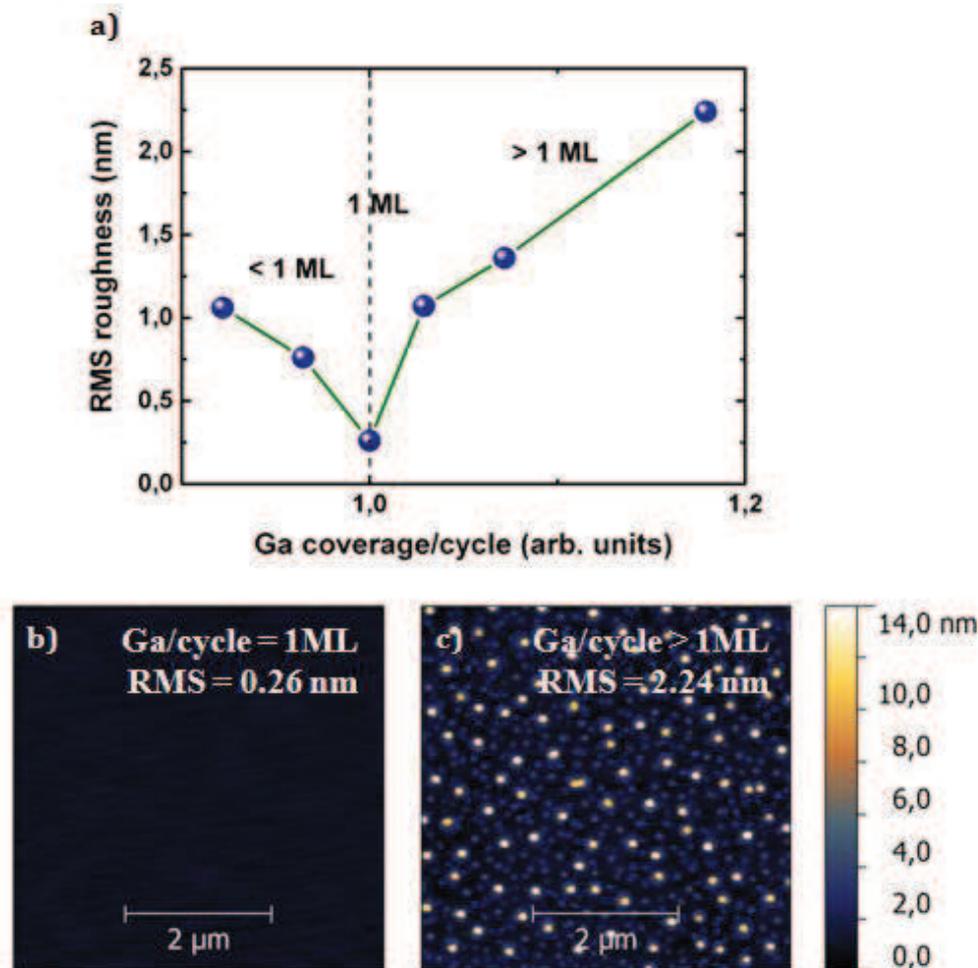
Comme cela a été abordé précédemment (Partie I.5.) la réussite d'une hétéroépitaxie de GaP sur Si par MBE ou MOCVD dépend principalement de trois critères <sup>1,2</sup>: la préparation de la surface de Si (abordée au chapitre IV), l'initiation de la

nucléation et les conditions de croissance (température et vitesse de croissance, rapport des flux d'éléments V/III). La première étape de nucléation peut influencer la structuration de surface du substrat sous-jacent et entraîner la formation d'une rugosité de surface non souhaité<sup>3-5</sup>. L'initiation de l'épitaxie par la croissance d'une première couche de Ga à basse température permet d'éviter de tels phénomènes. Toutefois, la quantité de matière envoyée pour cette première monocouche doit être correctement ajustée. La Figure 71 présente l'image AFM et la figure de pôles d'une hétérostructure GaP/Si(100) dont la séquence de croissance n'a pas été totalement optimisée. La couche de GaP (45 nm d'épaisseur) a été réalisée en deux étapes par MEE et MBE au laboratoire FOTON sur un substrat fortement désorienté ( $6^\circ \rightarrow [110]$ ) pour limiter la formation d'APDs. Le dépôt a été précédé d'un traitement chimique optimisé de la surface de Si (cf. Partie IV.1.2.) et d'un traitement thermique in-situ à 800 °C sous ultravide. Le principe de la croissance MEE a été abordé dans la Partie II.1.2. La croissance de la couche de GaP a été initiée par une première monocouche de Ga (épaisseur de Ga non optimisée). La formation de la couche de GaP est assurée par un arrêt de croissance sous  $P_2$  pendant quelques secondes. Le cycle MEE se termine par un arrêt de croissance sans flux de quelques secondes pour évaporer l'excès de phosphore et assurer une faible pression résiduelle dans le réacteur.



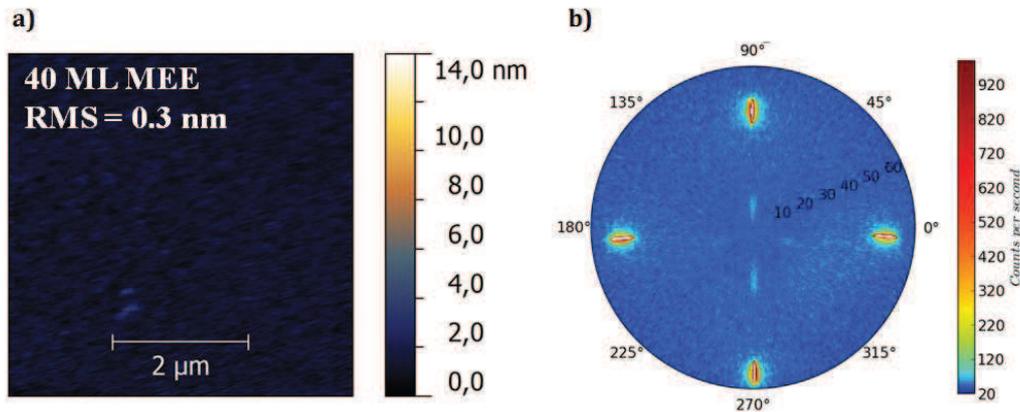
**Figure 71 – (a) Image AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de la surface du GaP et (b) figure de pôles de la structure GaP/Si(100) correspondante dont le flux de Ga n'a pas été optimisé.**

La croissance MEE des 40 premières monocouches de GaP (soit environ 10 nm) est réalisée à 350 °C. La température de croissance est ensuite augmentée à 500 °C et une couche de 35 nm d'épaisseur de GaP est déposée par MBE classique sur la couche MEE. On observe l'obtention d'une surface de GaP fortement rugueuse (RMS = 7,12 nm) et une fraction volumique de macles dans GaP d'environ 12,62 %. Cette forte rugosité est initiée pendant la phase de nucléation de la couche de GaP et a pour origine l'état de surface initial du substrat de Si et le taux de couverture non optimisé de la couche atomique de Ga. La Figure 72-(a) présente l'évolution de la rugosité de surface d'hétérostructures GaP/Si(100) en fonction du taux de couverture en Ga fixé pendant la séquence de croissance MEE. Six structures composées de 20 monocouches de GaP déposée sur Si(100) désorienté de  $6^\circ$  ont été réalisées par MEE avec les mêmes paramètres de dépôt que ceux présentés précédemment.



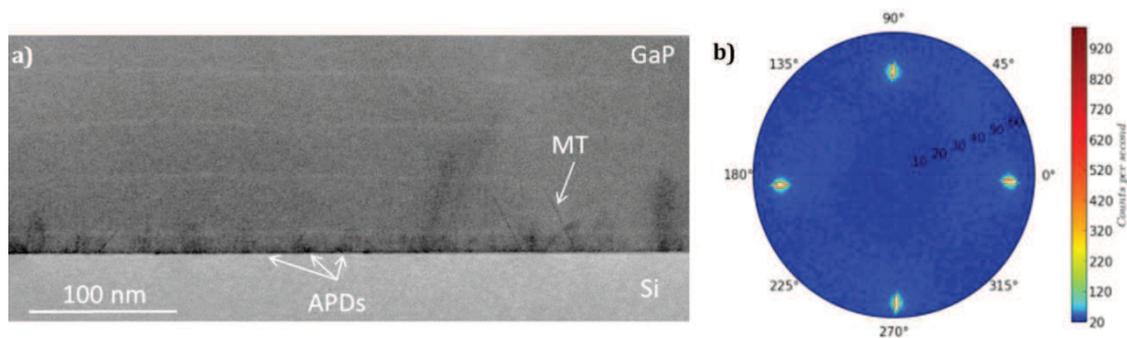
**Figure 72 - (a) Evolution de la rugosité de surface d'hétérostructures GaP/Si(100) en fonction du taux de couverture en Ga fixé pendant la séquence de croissance MEE. Image AFM 5x5  $\mu\text{m}^2$  de la surface du GaP d'une structure GaP/Si (b) dont le flux de Ga a été optimisé et (c) dont le flux de Ga n'a pas été optimisé.**

La variation du flux de gallium a été étudiée proche du flux nécessaire pour obtenir la complétion de la monocouche. On observe une augmentation de la rugosité des surfaces de GaP dès que l'on s'éloigne du flux permettant d'obtenir une monocouche complète. Comme on peut le voir sur la Figure 72 - (b) et (c), lorsque le flux de Ga est trop important, la rugosité de surface augmente fortement et on constate l'apparition de défauts sous forme d'ilots. Ces « ilots » sont attribués à l'excès de Ga. Lorsque le flux de Ga est optimisé pour obtenir la croissance d'une monocouche avec un taux de couverture proche de 1, la surface obtenue est très faiblement rugueuse et ne présente aucun défaut de type ilots. Afin d'observer la qualité de la structure obtenue par optimisation du flux de Ga pendant la phase MEE, une hétérostructure composée de 40 monocouches de GaP déposées sur un substrat de Si(100) fortement désorienté ( $6^\circ \rightarrow [110]$ ) a été réalisée.



**Figure 73 - (a) Image AFM de la surface du GaP, (b) figure de pôles de la structure associée obtenue par DRX.**

Les paramètres de dépôt utilisés sont les mêmes que ceux présentés précédemment avec un flux de Ga optimisé pour une monocouche par cycle MEE. Figure 73 - (a) et (b) présente l'image AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de la surface du GaP et la figure de pôles de la structure associée obtenue par DRX. La rugosité ( $\text{RMS} = 0,3 \text{ nm}$ ) et la fraction volumique de macles dans le GaP ( $\text{MTs} = 1\%$ ) obtenues sont très faibles lorsqu'on les compare aux résultats obtenus pour la structure non optimisée. Cette optimisation est attribuée à l'ajustement du taux de couverture en Ga lors de l'initiation de la nucléation. La Figure 74-(a) présente une image TEM par la tranche d'une structure de 210 nm d'épaisseur de  $\text{GaP}/(\text{AlGaP}/\text{GaP})_4/\text{GaP}$  sur substrat vicinale ( $6^\circ \rightarrow [110]$ ) de  $\text{Si}(100)$ , dont les étapes de réalisation ont été optimisées. Les quatre fines couches de AlGaP sont introduites ici en tant que marqueur. Comme on peut le constater cette structure possède une faible fraction volumique de macles (voir Figure 74 - (b)) et la plupart des APDs sont auto-annihilées sur les 10 premiers nm de la structure.



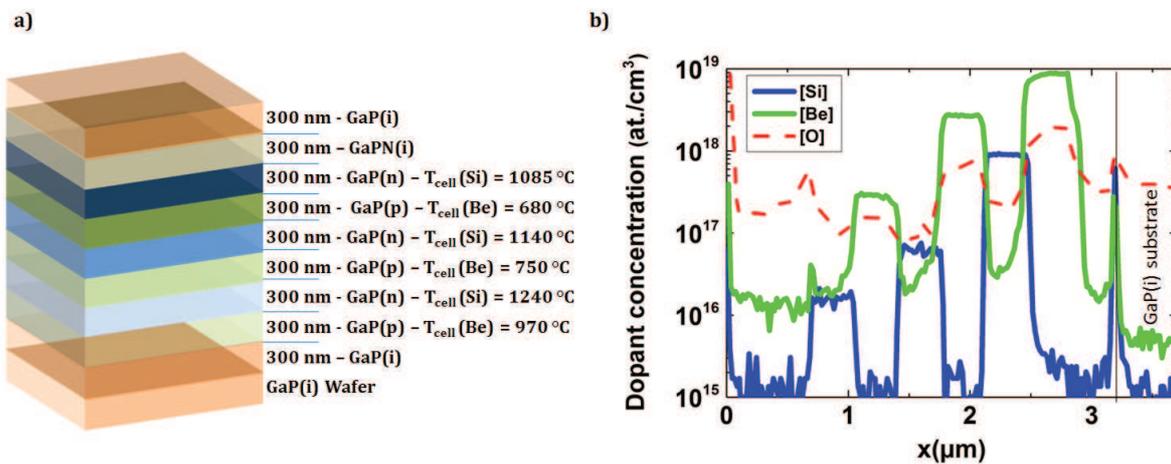
**Figure 74 - (a) Image TEM par la tranche d'une structure  $\text{GaP}/(\text{AlGaP}/\text{GaP})_4/\text{GaP}/\text{Si}(100)$  réalisée au laboratoire FOTON et caractérisée au Laboratoire de Photoniques et de Nanostructures, dont toutes les étapes de croissance ont été optimisées. (b) Figure de pôles de la structure  $\text{GaP}/(\text{AlGaP}/\text{GaP})_4/\text{GaP}/\text{Si}(100)$ .**

Même si très prometteur, ce résultat démontre qu'il n'est pas possible pour l'instant d'obtenir des couches GaP/Si sans domaines d'antiphase, ce qui a probablement un impact sur les propriétés optiques et électroniques des hétérostructures étudiée lors de

ce travail. Dans la suite, la mesure de la rugosité de surface et de la fraction volumique de mâcles dans le GaP via des figures de pôles nous permettra d'avoir une bonne idée de la qualité cristalline de la structure GaP/Si étudiée.

*c) Etude du dopage de couches minces de GaP*

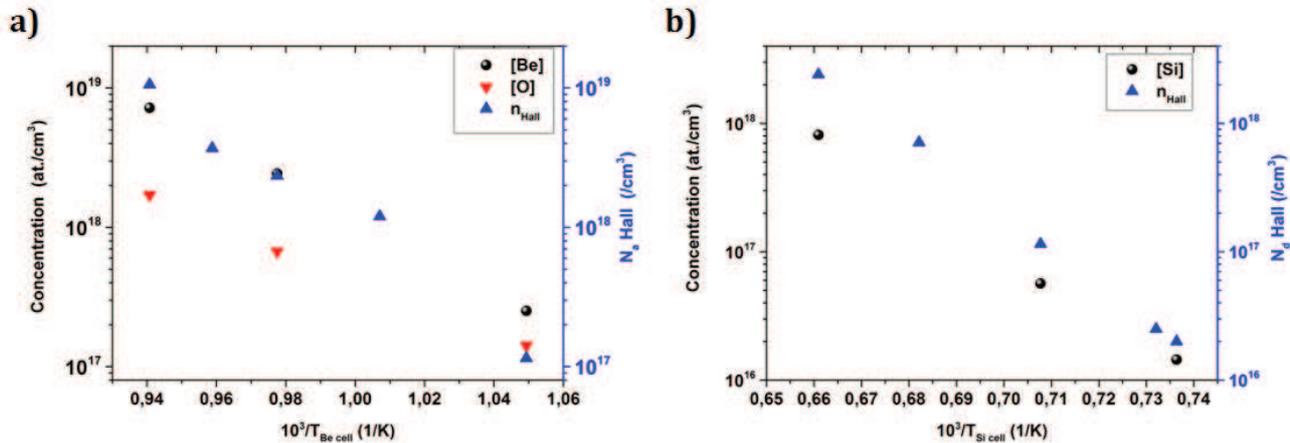
La simulation d'hétérojonctions GaP/c-Si présentée au chapitre III a permis de montrer que l'émetteur de GaP doit être fortement dopée ( $> 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) pour permettre d'obtenir des performances intéressantes. Nous avons mené une étude sur le dopage Be et Si des couches minces de GaP par caractérisation SIMS et Effet Hall. Les différentes couches minces ont été réalisées par MBE. La Figure 75-(a) présente la structure de l'échantillon réalisé pour cette étude SIMS. L'échantillon est composé d'un empilement de couches de GaP d'une épaisseur de 300 nm et dopée en alternance Be et Si ( $T_{\text{croissance}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ , vitesse de croissance = 0,9 MC/s).



**Figure 75 - (a) Schéma de la structure de l'échantillon réalisé pour l'étude du dopage Be et Si du GaP par SIMS, (b) profils de concentration en Si, Be et O obtenus par SIMS.**

La première couche tampon de GaP et le substrat sont non dopés. Les dopages alternés de types n (Si) et p (Be) sont réalisés à trois températures différentes respectivement pour la cellule source de Si et de Be. Les températures sont reportées sur la Figure 75 - (a). La Figure 75 - (b) présente les profils de concentration en Si, Be et O de cette structure mesurés par SIMS pour cet échantillon. Le profil de concentration en Si est très abrupt, ce qui implique une faible diffusion du Si. Par contre, le profil de concentration moins abrupt pour le Be démontre une diffusion plus importante en particulier à forte concentration. La Figure 76 représente l'évolution de la concentration de dopants (Be et Si) mesurées par SIMS en fonction de l'inverse de la température de la cellule. Les valeurs de la concentration de porteurs libres déterminées par effet Hall sur des couches simples dopées Be et Si sont également reportées. La concentration de dopant a été normalisée pour une vitesse de croissance de 0,9 MC/s. Dans les deux cas, les résultats SIMS et Effet Hall sont bien corrélés. Les concentrations de dopants Be et Si en fonction de l'inverse de la température suivent comme attendues une loi de type Arrhenius avec une pente qui est fixée par l'enthalpie de sublimation de l'élément dopant. On peut noter

une limitation de la concentration maximale de Si à environ  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  qui est liée à la température maximale de la cellule et à la configuration du creuset (forme conique) initialement choisi pour obtenir un dopage uniforme. Par la suite, le creuset de la cellule de Si a été remplacé par un creuset conventionnel de forme cylindrique et a permis d'accroître la concentration de Si au-delà de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour la même gamme de température.



**Figure 76 - Concentration d'atomes de dopant incorporés dans GaP (en noir) et concentration de porteurs de charge libres déterminé par effet Hall (en bleu) pour : (a) le dopant Be et (b) le dopant Si. L'incorporation d'oxygène pendant le dopage au Be a aussi été ajoutée (en rouge).**

Du fait de la forte affinité du Be vis-à-vis de l'oxygène, on peut noter que le dopage Be entraîne une incorporation importante d'oxygène comme le montre le profil SIMS sur la Figure 76. L'oxygène est incorporé sous forme de complexe Be-O qui peut entraîner une compensation importante du dopage type p. Ce phénomène a déjà été reporté par plusieurs laboratoires et a pour origine la présence de gaz résiduel sous forme d'oxydes et est fortement dépendant de la qualité du vide et des conditions de croissance <sup>6</sup> (température et vitesse de croissance, rapport des flux V/III). Pour les conditions de croissance utilisées, ce phénomène semble être limité et n'entraîne pas un effet de compensation importante. Le dopage p effectif semble bien contrôlé.

*d) Influence l'incorporation de dopant sur la structure cristalline du GaP.*

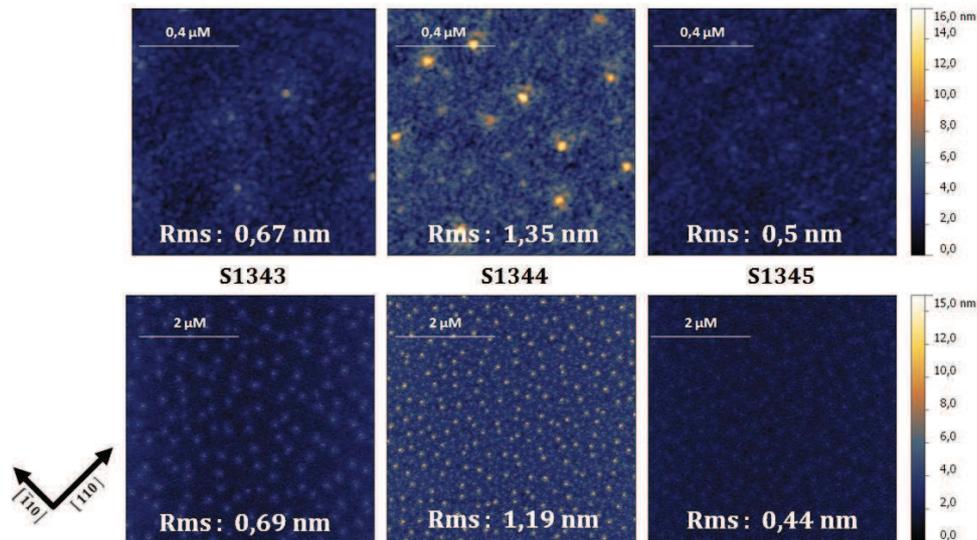
L'incorporation de dopant à forte concentration peu avoir une incidence sur l'état de surface et la qualité cristalline de la couche déposée. Dans le cas du GaP, afin que le dopage soit effectif le dopant doit se substituer à un atome de Ga. Lors de la croissance par MEE, la phase d'incorporation de dopant peut être effectuée pendant la phase de dépôt du Ga ou du P, ou encore pendant l'arrêt de croissance entre ces deux phases. Les trois structures étudiées dans cette partie ont été réalisées avec un procédé de croissance MEE semblable à celui utilisé pour la croissance d'un buffer de GaP non-dopé par MEE-MBE mais ici, les couches de GaP sont déposées uniquement par MEE et leur épaisseur est de 20 nm. Nous avons étudié l'influence du dopage sur la qualité cristalline

et la morphologie de surface pour les trois possibilités de séquence de croissance MEE GaP/Si ; tous les résultats des caractérisations AFM et DRX sont regroupés dans le Tableau 8.

**Tableau 8 - Résultats expérimentaux obtenus par caractérisation AFM et DRX d'hétérostructures GaP/Si(100).**

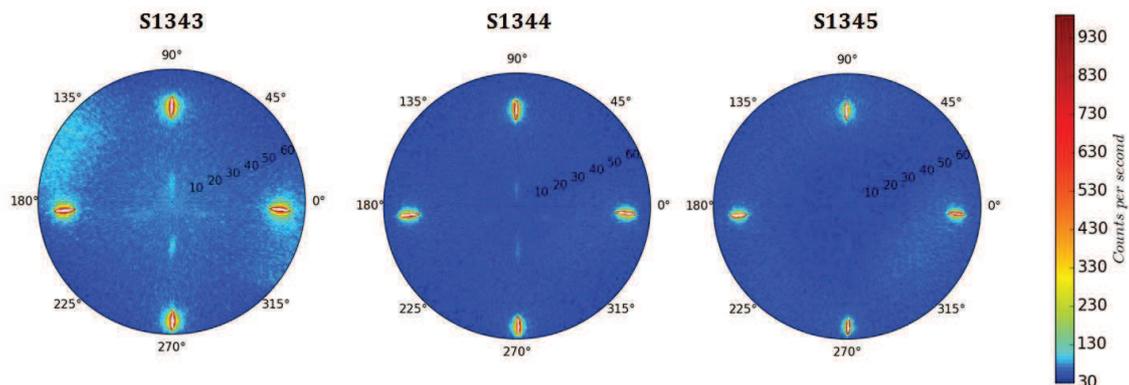
	Initiation	Doping	Doping phase	RMS 5x5 $\mu\text{m}^2$ (nm)	Surface defects density ( $\text{cm}^{-2}$ )	Surface defects size (nm)	MTs (%)
<b>GaP undoped</b>	Ga	-	-	0,3	$2 \times 10^8$	r=103 h=2,5	1
<b>S1343</b>	Ga	p (Be)	P	0,69	$7,4 \times 10^8$	r=36 h=3	0,28
<b>S1344</b>	Ga	p (Be)	Growth stop	1,19	$9,3 \times 10^8$	r=41 h=8	0,47
<b>S1345</b>	Ga	p (Be)	Ga	0,44	$25,6 \times 10^8$	r=33 h=2	0,19
<b>S1482</b>	Ga	n (Si)	Ga	0,39	$20,5 \times 10^8$	r=46 h=2	<0.1

La Figure 77 présente les images AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  et  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) des surfaces des échantillons S1343, S1344 et S1345 qui correspondent respectivement au dopage du GaP pendant le dépôt du phosphore, pendant l'arrêt de croissance et pendant le dépôt gallium. Pour plus de lisibilité, dans la suite les échantillons S1343, S1344 et S1345 seront respectivement appelés « AcP-Dop », « Ac-Dop » et « Ga-Dop ». Ces échantillons ont tous été réalisés à une température de  $350^\circ\text{C}$  avec une initiation de la croissance par le gallium. L'épaisseur de GaP est de 10 nm et correspond à 40 cycles MEE. La plus faible rugosité a été obtenue pour un dopage pendant la phase de dépôt de Ga avec une RMS de 0,5 nm sur  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . A plus grande échelle ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) la surface présente une forte densité de défauts sous forme d'îlots de faible volume dont l'origine est discutée dans la suite. Lorsque le dopage est placé pendant la phase de dépôt de P, la rugosité obtenue est légèrement plus importante (RMS ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) = 0,67 nm). La surface présente aussi de nombreux défauts à grande échelle. Lorsque le dopage est placé pendant la phase d'arrêt de croissance, la rugosité augmente fortement (RMS ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) = 1,35 nm). La surface présente aussi une forte densité de défauts de plus grandes dimensions. La Figure 78 présente les figures de pôles obtenues par DRX pour les trois échantillons précédemment présentés. La partie centrale de ces figures de pôles permet d'obtenir une information qualitative sur la fraction volumique de micro-macles (MTs) des couches de GaP. Comme on peut le constater, les fractions volumique de MTs suivent la même évolution que la RMS des échantillons « AcP-Dop », « Ac-Dop » et « Ga-Dop », avec des fractions volumique respective de MTs de 0,28 %, 0,47 % et 0,19 %. L'incorporation d'atomes de dopant est une source de formation de MTs. La plus faible fraction volumique de MTs a été obtenue pour un dopage réalisé lors de la phase Ga.



**Figure 77 - Image AFM (en haut)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  et (en bas)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de la surface des échantillons S1343, S1344 et S1345 respectivement nommés dans le texte « AcP-Dop », « Ac-Dop » et « Ga-Dop ».**

Les différences observées pour les 3 échantillons montrent que l'incorporation du dopant se fait de façon différente suivant la phase de dopage pendant le cycle MEE. Une mauvaise incorporation du dopant peut induire une perturbation de la croissance MEE qui se traduit par une augmentation de la rugosité et la présence de défauts. L'augmentation de la taille des défauts et de l'évolution de leur densité peut indiquer une ségrégation des atomes Be et la formation de complexes de Be qui constituent des centres de nucléation de défauts sous forme d'ilots ou de micromacules. Lors du dopage pendant la phase de dépôt de Ga, les atomes de Be se substituent aux atomes de Ga et s'incorporent plus facilement dans la monocouche de Ga en formation.



**Figure 78 - Caractérisation PF-DRX des échantillons S1343, S1344 et S1345. Les composantes externes de la figure correspondent aux diffractions des plans du Si(111), les composantes internes correspondent aux diffractions des plans de MTs dans GaP.**

Dans le cas du dopage pendant la phase de dépôt du phosphore, la monocouche de Ga est complète et les atomes de Be auront plus de difficultés à s'incorporer sur un site

vacant de Ga. Les adatoms de Be vont s'accumuler à la surface et donner lieu à la formation d'îlots. Enfin, lorsque le dopage est réalisé pendant la phase d'arrêt de croissance, la couche de Ga étant déjà formée, peu d'atomes de dopant réussissent à trouver un site de substitution. De plus, lors de l'arrêt de croissance, l'absence de flux de Ga et P va accroître la migration des atomes de dopant à la surface et donc favoriser la formation de complexes et de défauts aux dimensions plus importantes.

Cette étude montre que l'incorporation de dopant, lors de la croissance MEE de GaP sur Si, doit être effectuée pendant la phase de dépôt de Ga pour obtenir une morphologie de surface optimisée et une faible fraction volumique de macles. La présence de défauts sous forme d'îlots sur la surface de cet échantillon peut être associée à une quantité de Ga envoyée probablement légèrement supérieure à la monocouche atomique. Toutefois, l'incorporation d'impuretés en particulier d'oxygène à basse température et la formation de complexe Be-O peut aussi perturber la croissance et contribuer à la formation de défauts dans la couche de GaP.

### V.1.2. Etude structurale du procédé MEE.

Comme nous avons pu le voir précédemment (Partie I.5 et V.1), la croissance de GaP sur Si(100) nécessite une grande attention dès le début de la croissance. L'initiation de la croissance de GaP par le dépôt d'une première monocouche de Ga ou de P a été démontrée comme étant un des paramètres critiques majeurs de la croissance de GaP sur Si. La quantité d'atomes envoyés est aussi très importante pour l'obtention d'une nucléation 2D. Dans le cas d'une initiation par une première monocouche Ga, une quantité trop importante entraîne la formation de gouttelettes de Ga liquide et une dissolution du Si sous-jacent, d'où une forte rugosité et une augmentation de la densité de défauts de la couche de GaP. Une quantité trop faible entraîne aussi l'obtention d'une forte rugosité de surface. L'initiation de la croissance par le phosphore quant à elle, peut entraîner une microrugosité de la surface de départ qui aura également une incidence sur la qualité cristalline de la couche de GaP finale. La vicinalité de la surface de Si est un paramètre critique, elle impacte fortement la formation d'APDs (cf. Chapitre IV) qui sont néfastes pour les performances des dispositifs. Dans cette partie, nous allons aborder l'étude structurale d'hétérostructures GaP(n+)/Si(p) dédiées aux PV. Nous avons fait le choix de réaliser ces structures uniquement par croissance MEE à basse (350°C).

Afin d'observer l'impact de ces différents paramètres, plusieurs échantillons ont été réalisés sur des substrats de Si(100). Après une préparation chimique de surface optimisée (voir IV.1.2), les substrats sont introduits dans le réacteur MBE (III-V) où ils subissent un traitement thermique in-situ à 800°C pendant 10 minutes. Puis, des couches minces de GaP d'une épaisseur de 20 nm et dopées Si (type n à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) pendant la phase de dépôt du Ga sont déposées à 350 °C par MEE en suivant le protocole présenté au Chapitre II.

Le Tableau 9 regroupe les caractéristiques des échantillons ainsi que les résultats obtenus par caractérisation AFM et PF-DRX. Ainsi, pour l'échantillon S1379 la croissance

a été initiée par une précouche de Ga de 0,9MC et le substrat est nominal (la désorientation résiduelle est de  $\pm 0,15^\circ$ ). Par la suite cet échantillon sera nommé « Ga-NO/0° ». Pour les échantillons S1482 et S1483, la croissance a été initiée par une précouche de Ga de 0,75MC et le substrat est respectivement désorienté de  $6^\circ$  ( $\rightarrow[110]$ ) et nominal. Ces échantillons seront respectivement nommés « Ga/6° » et « Ga/0° ». Pour les échantillons S1485 et S1498, la croissance a été initiée par une précouche de P et le substrat utilisé est respectivement nominal et désorienté de  $6^\circ$  ( $\rightarrow[110]$ ). Ces échantillons seront respectivement notés « P/0° » et « P/6° ».

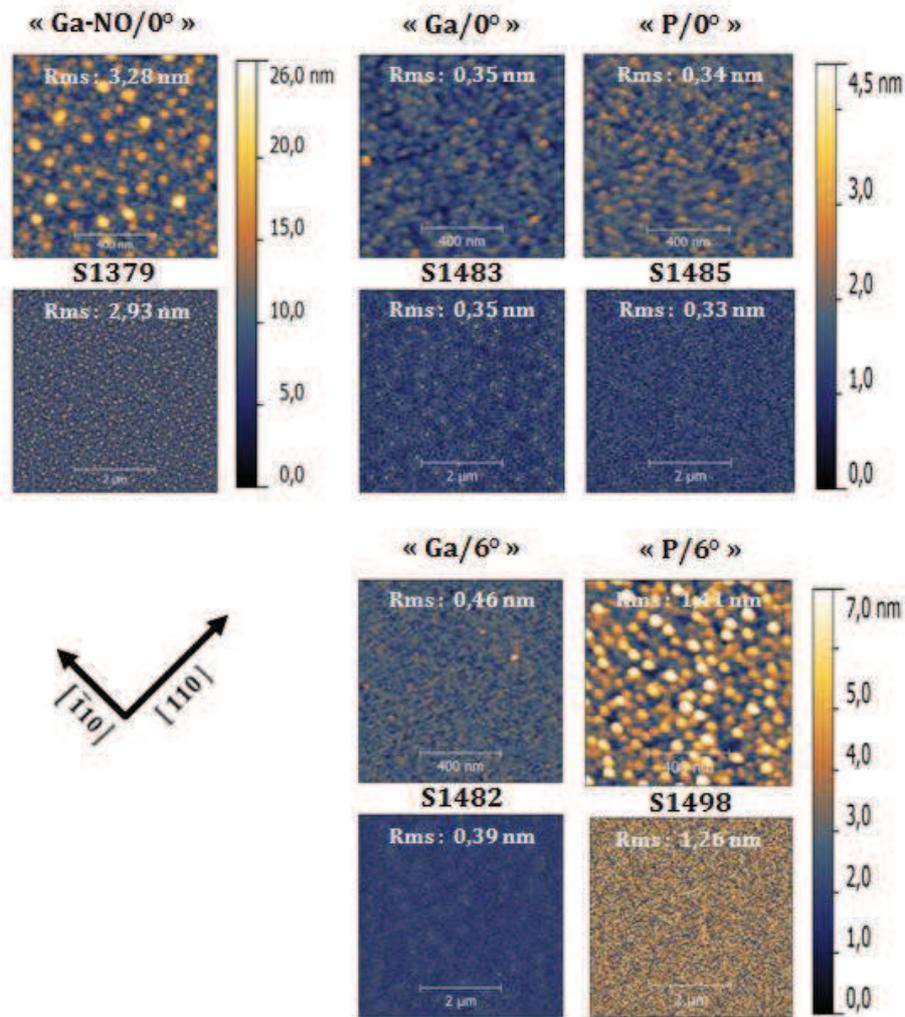
**Tableau 9 - Caractéristiques et résultats expérimentaux obtenus par caractérisation AFM et DRX d'hétérostructures GaP/Si(100).**

	Initiation	$\vartheta_{sub}$	RMS 5x5 $\mu\text{m}^2$ (nm)	Surface domains size(nm) (Anisotropy)	Surface defects density ( $\text{cm}^{-2}$ )	Surface defects size (nm)	MTs (%)
<b>S1379</b>	Ga (~0,9MC)	0°	2,3	64-74 (1,15)	16x10 <sup>8</sup> (h>7nm)	D=94 h>7	4
<b>S1482</b>	Ga (~0,75MC)	6° $\rightarrow[110]$	0,39	22-32 (1,45)	3,8x10 <sup>8</sup> (h>2nm)	D=60 h>2	<0,1
<b>S1483</b>	Ga (~0,75MC)	0°	0,35	46-55 (1,2)	4,0x10 <sup>8</sup> (h>1,7nm)	r=60 h>1,7	<0,1
<b>S1485</b>	P	0°	0,33	39-45 (1,15)	3,2x10 <sup>8</sup> (h>1,5nm)	D=102 h>1,5	<0,1
<b>S1498</b>	P	6° $\rightarrow[110]$	1,26	53-58 (1,1)	1,2x10 <sup>9</sup> (h>5nm)	D=93 h>5	15

Les caractéristiques des domaines ont été évaluées à partir de la largeur du pic principal de la fonction d'autocorrelation (centré en zéro) suivant les directions [110] et [1-10]. Le rapport des diamètres suivant les deux directions permet d'évaluer l'anisotropie des domaines. Les histogrammes des hauteurs (non montrés) présentent une dissymétrie qui traduit la présence de défauts de type îlots. La densité de défauts a été évaluée pour des hauteurs supérieures à une valeur à partir de laquelle on observe un écart par rapport à une distribution gaussienne. Nous avons également reporté la fraction volumique de MTs déduite des figures de pôles (DRX).

La comparaison des échantillons « Ga-NO/0° » et « Ga/0° » nous permet de constater que lorsque la précouche de Ga est proche de la monocouche, la surface est fortement rugueuse (RMS=2,3nm) et comporte une forte densité défauts de type « îlots » très volumineux (c.f. Figure 79). Lorsque la quantité de Ga est inférieure à la monocouche la surface est faiblement rugueuse (RMS=0,39nm), la densité défauts (h>2nm) est faible et les défauts observés sont moins volumineux. On constate également pour l'échantillon « Ga-NO/0° » une fraction volumique de macles élevée (4%) tandis que pour l'échantillon « Ga/0° » la valeur obtenue est inférieure à la limite de détection de la technique.

On observe donc ici un effet important de la quantité de Ga envoyée lors des premières phases Ga du cycle MEE. Lorsque cette quantité dépasse un taux de couverture critique qui dépend de la reconstruction de surface Ga/Si (et Ga/GaP), la surface est fortement rugueuse et comporte des défauts très volumineux dont l'origine peut être la formation d'agrégats d'atome de Ga excédentaires et l'apparition de gouttelettes de Ga. L'excès de Ga peut être également à l'origine des MTs par incorporation dans les tranchées présentes entre les rangées de dimères de Si ou de P. Afin de supprimer ces gros défauts d'une hauteur moyenne de l'ordre de 10 nm nous avons réduit par la suite la quantité de Ga à 0,75MC par cycle MEE lors de la phase de nucléation.



**Figure 79 - AFM  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (en haut) et  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (en bas) des surfaces des échantillons GaP/Si S1379, S1482, S1483, S1485 et S1498.**

La comparaison des échantillons « Ga/0° » et « Ga/6° » permet de constater que l'utilisation d'un substrat fortement désorienté permet d'obtenir une structuration de surface plus homogène avec des domaines de plus faible diamètre ( $D=22-32$  nm). On note l'absence de défauts volumineux et une faible rugosité caractérisée par une RMS légèrement supérieure à celle mesurée pour l'échantillon « Ga/0° ». Cette faible augmentation peut être attribuée à la présence d'une forte densité de marches. Dans le cas de l'échantillon « Ga/6° », l'utilisation d'un substrat fortement désorienté et la

réalisation d'un traitement thermique avant le dépôt doit favoriser la formation de marches diatomiques et l'obtention d'une surface de Si mono-domaine qui doit se traduire par une forte anisotropie. Toutefois, la résolution de l'AFM ne permet pas de visualiser la structuration des marches. On note que la désorientation du substrat donne lieu à une augmentation de l'anisotropie des domaines. Cependant elle reste faible et la faible dimension des domaines semble indiquer que le traitement thermique n'a pas permis d'obtenir une surface de Si majoritairement mono-domaine. La caractérisation de ces deux échantillons par PF-DRX n'a pas permis de comparer leurs structures cristallines puisque les fractions volumiques de MTs de ces structures sont inférieures à la limite de détection de la technique. On observe donc un état de surface plus homogène et une plus faible rugosité lors de l'utilisation d'un substrat fortement désorienté qui peut être ici synonyme d'une plus grande qualité cristalline. Toutefois, des analyses structurales complémentaires sont nécessaires pour conclure.

Les deux derniers échantillons concernent la croissance MEE avec une initiation par une précouche de P. Après l'optimisation du flux de phosphore (faible rapport des flux V/III et un arrêt de croissance suffisamment long), on constate que l'échantillon « P/0° » présente une faible rugosité (RMS=0,33nm) équivalente à celle mesurée pour l'échantillon « Ga/0° » en utilisant une initiation Ga. La distribution gaussienne des hauteurs et une valeur maximale inférieure à 2nm démontrent l'absence de défauts volumineux. L'étude statistique permet de mettre en évidence la présence de défauts ou domaines étendus ( $D_{\text{moyen}}=102$  nm) de hauteur supérieure à 1,5nm. L'échantillon « P/6° » avec une forte désorientation du substrat et une initiation phosphore présente une forte rugosité (RMS=1,3nm) et une forte densité de défauts volumineux de hauteur supérieure à 5nm ainsi que des domaines possédant une faible anisotropie. On note également la présence de MTs en forte densité ; la fraction volumique de MTs déduite de la figure de pôles (DRX) atteint une valeur de 15%. Cette forte dégradation de la qualité structurale de cet échantillon peut s'expliquer par un problème de reproductibilité du flux de phosphore et l'effet du taux de couverture en P sur la reconstruction de surface P/Si.

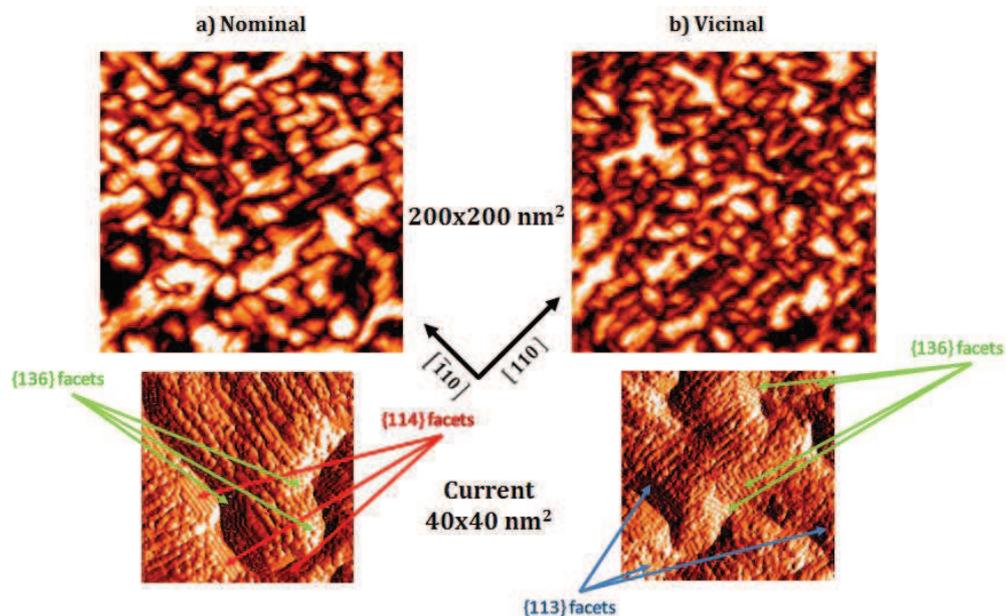
Un taux de couverture de P supérieur à 1 peut expliquer la présence de défauts volumineux. Il a été reporté dans ce cas qu'il se formait une couche inerte de P qui inhibe l'incorporation de Ga entraînant un excès de Ga et la formation de gouttelettes de Ga (voir chapitre I). De plus, les observations réalisées par Lin et al. <sup>7</sup> ont permis de montrer que la surface de Si(100) est perturbée lors de l'adsorption d'une faible quantité de phosphine à température ambiante. A plus haute température l'adsorption de phosphore se fait plutôt sous la forme de dimères P-P et P-Si qui possèdent des longueurs de liaisons légèrement plus faibles que celles des dimères Si-Si, entraînant une augmentation importante de la contrainte et de l'énergie de surface. Cette augmentation de la contrainte favorise le déplacement des adatoms de Si et le regroupement des marches. Pour un taux de couverture en P élevé, proche de 1, la relaxation de la contrainte ne peut se faire que par la formation de défauts de forme

linéaire par substitution d'atomes de Si par des atomes de phosphore dans le plan atomique sous-jacent<sup>8</sup>.

L'adsorption d'une première monocouche de phosphore à 350 °C sur la surface de Si(100) peut donc entraîner une variation des contraintes de surface et le regroupement progressif des marches monoatomiques qui la constituent. La forte fraction volumique de MTs pour l'échantillon « P/6° » peut donc s'expliquer par la présence de défauts linéaires lors de la formation de la pré-couche de P.

Ce même phénomène de regroupement de marches a été observé avec le gallium par S. Hara et al.<sup>3</sup> à une température de 600 °C et aussi avec de l'hydrogène (voir chapitre IV). Il n'a pas été observé ici pour la croissance de couches minces de GaP initiée par le dépôt de Ga en raison soit d'une température de croissance trop faible ou d'une adsorption de phosphore due à une pression partielle résiduelle de P dans le bâti qui perturbe la formation de la pré-couche de Ga.

La résolution de l'AFM ne permettant pas d'observer la structuration de la surface à l'échelle atomique, nous avons réalisé une caractérisation par STM (scanning tunnelling microscopy) d'une hétérostructure GaP/Si. La croissance de GaP (10nm) est réalisée par MEE et comporte une initiation de la nucléation par une précouche Ga. Les Figure 80-(a) et (b) présentent les images STM des hétérostructures GaP/Si(001) obtenues respectivement sur substrat nominal et désorienté de 6° vers [110].



**Figure 80 - Images STM montrant la topologie des hétérostructures GaP(10nm)/Si(001) sur substrats nominal (a) et désorienté de 6° vers [110] (b). Les images en mode courant mettent en évidence la présence de facettes (d'après P. Turban, IPR).**

On note la présence de rangées de dimères qui nous permet de visualiser les domaines d'antiphase (APD). Le changement de polarité entre deux domaines se traduit par une

rotation des rangées de dimères de 90°. Ces domaines ont des dimensions équivalentes à celles observées par AFM. Cette corrélation existe sur les substrats nominal et désorienté. Les APD présentent des dimensions plus faibles sur un substrat désorienté. Il n'existe pas une forte anisotropie qui pourrait nous indiquer la présence d'une phase prépondérante associée à une structuration de la surface de Si en marches diatomiques. Le traitement thermique à 800°C précédant la croissance n'apparaît donc pas efficace ici pour assurer la formation de marches diatomiques et une surface de Si mono-domaine. Ce problème peut s'expliquer par l'absence de couche tampon de Si et/ou la présence d'une pression partielle résiduelle de phosphore trop élevée entraînant l'absorption de P qui perturbe la structuration de la surface en marches diatomiques. Les images STM (40x40nm<sup>2</sup>) en mode courant permettent de mettre en évidence la présence de facettes suivant les plans (114), (113) et (136) qui correspond à une minimisation de l'énergie de surface.

En conclusion, l'optimisation de la croissance par MEE à basse température a permis d'obtenir des hétérostructures GaP(20nm)/Si présentant une faible rugosité (RMS~0,35nm) et une forte réduction des MTs (fraction volumique inférieure à la détection limite). Cette qualité est équivalente à celle obtenue pour une homoépitaxie de GaP ou pour une croissance en deux étapes (MEE et MBE). Cependant, les observations par STM montrent que la morphologie de la surface en petits domaines observée par AFM est corrélée à la présence d'APDs. La croissance MEE basse température ne semble pas adaptée pour favoriser l'annihilation des APDs.

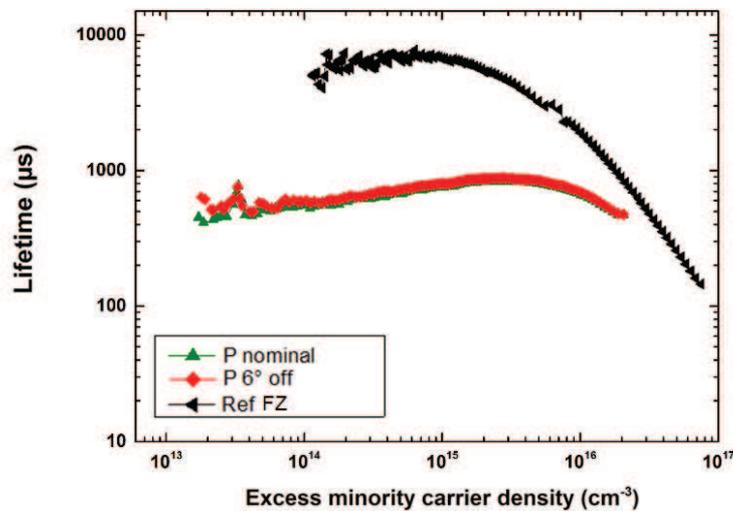
### V.1.3. Influence du procédé MEE sur la passivation des structures GaP/Si.

La passivation des surfaces et des interfaces des hétérojonctions a-Si:H/c-Si permise lors de la réalisation de l'émetteur et du BSF de a-Si:H par PECVD <sup>9-11</sup> est un des éléments clés de cette structure. L'optimisation des hétérojonctions a-Si:H/c-Si par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par un émetteur de GaP est donc intéressante à condition qu'elle permette aussi d'obtenir une passivation optimale de la face avant de la cellule. Dans le cas des structures a-Si:H/c-Si, cette passivation permet d'obtenir un temps de vie effectif des porteurs de charges minoritaires de l'ordre de la milliseconde correspondant à une  $V_{oc}$  supérieur à 700 mV. Le temps de vie effectif ( $\tau_{eff}$ ) d'une structure dépend de la qualité du substrat utilisé (recombinaison de volume ;  $\tau_{bulk}$ ) et de la passivation des surfaces et des interfaces de la structure (recombinaison de surface ;  $\tau_{surf}$ ) tel que (27):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surf}} \quad (27)$$

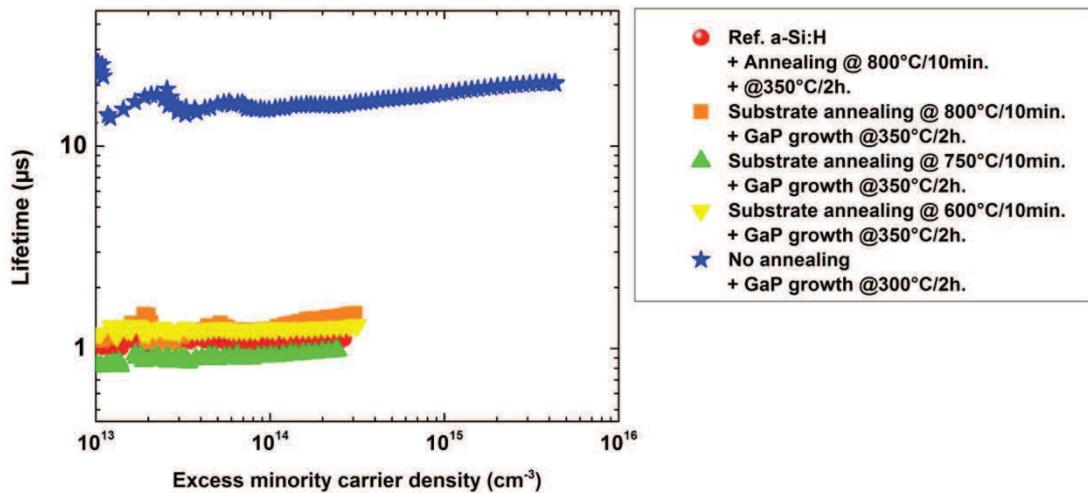
Ainsi, dans un premier temps la qualité des substrats utilisés pour cette étude a été caractérisée par QSSPC (voir la partie II.2.2-(c)). Tous les substrats utilisés ici sont des substrats de Si(100) dopée au Bore (type p - 4,6  $\Omega.cm$ ) d'une épaisseur de 280  $\mu m$  et polie sur les deux faces. La Figure 81 présente la mesure de temps de vie effectif pour trois substrats de c-Si : un substrat nominal (Cz), un substrat désorienté de 6° suivant la

direction [110] (Cz) et substrat nominal de référence (Fz) permettant l'obtention d'une  $V_{oc}$  de 730 mV.



**Figure 81 - Evolution du temps de vie effectif des porteurs de charges minoritaires en fonction de la densité de porteurs minoritaires en excès pour les trois substrats de c-Si(100) étudiés.**

Les deux faces de chaque substrat ont été passivées par des couches de a-Si:H(i) déposées par PECVD ( $\sim 50$  nm) à  $200^{\circ}\text{C}$ . La mesure du temps de vie effectif donne une valeur d'environ  $800 \mu\text{s}$  pour un excès de porteurs libres minoritaires de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $V_{oc \text{ imp}} \sim 690$  mV). Cette valeur est relativement faible mais elle permet tout de même d'étudier les propriétés de passivation de la couche de GaP sans être un facteur limitant. Ce faible temps de vie peut être dû à la qualité initiale des substrats ou à l'état des surfaces de dépôt (voir partie IV.1.1). La conservation des substrats à température ambiante sur une longue période entraîne généralement la formation d'une fine couche d'oxyde. Si l'étape de nettoyage n'est pas optimale, des résidus d'oxyde peuvent subsister sur la surface de dépôt et entraîner l'obtention d'une interface défectueuse qui va dégrader le temps de vie effectif de la structure. La Figure 82 présente les résultats de l'étude de l'influence du procédé de croissance MEE sur le temps de vie effectif des porteurs minoritaires dans les hétérojonctions GaP/Si/a-Si:H. Les substrats utilisés sont des substrats de Si(100) nominaux possédant les mêmes caractéristiques que les substrats précédant. Trois structures GaP/Si ont été réalisées. La température de croissance du GaP est maintenue constante ( $350^{\circ}\text{C}$ ), cependant la température du traitement thermique réalisé avant la croissance est différente pour chaque structures ( $600^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ ). Comme on peut le constater sur la Figure 82, la température du traitement thermique a une faible influence sur le temps de vie des porteurs minoritaires de ces structures ( $0,8 \mu\text{s} < \tau_{eff} < 2 \mu\text{s}$ ) lorsque la température du traitement reste supérieure à  $600^{\circ}\text{C}$ . Une dernière structure a été réalisée sans traitement thermique pré-dépôt et avec une température de croissance plus basse ( $300^{\circ}\text{C}$ ).



**Figure 82 - Evolution du temps de vie effectif des porteurs de charges minoritaires en fonction de la densité de porteurs de charge minoritaires en excès pour différentes structures étudiés.**

Les porteurs libres minoritaires de cette structure possèdent un temps vie supérieur à 10  $\mu\text{s}$  ce qui est très faible mais permet tout de même d’observer une évolution. Toutefois, la qualité de la couche de GaP ainsi obtenue impacte probablement le temps de vie effectif dans cette structure. Le traitement thermique pré-dépôt permet de désorber l’hydrogène présent sur la surface du substrat et résultant de la préparation chimique du substrat (voir la partie IV.1). Sans ce traitement thermique, l’hydrogène présent sur la surface de dépôt perturbe la nucléation de la couche de GaP et entraîne la formation d’une forte densité de défauts de nucléation. De plus, cet effet est probablement amplifié par la faible température de dépôt du GaP (300°C au lieu de 350°C). Cette dernière structure nous permet tout de même de voir que le traitement thermique est bien une des causes de la dégradation du temps de vie des porteurs minoritaires. La température de croissance du GaP doit probablement aussi avoir un impact sur le temps de vie effectif des porteurs libres étant donné le temps nécessaire pour obtenir une couche de 20 nm d’épaisseur de GaP par MEE (deux heures). Toutefois, le traitement thermique pré-dépôts, le temps et la température de croissance ne permettent pas d’expliquer à eux seuls la dégradation du temps de vie des structures GaP/Si. Le phénomène à l’origine de cette dégradation, qui semble être activé thermiquement, peut avoir différentes origines (précipitation d’oxygène <sup>12</sup>, formation de complexe B-O <sup>13</sup>, diffusion et activation de contaminations métalliques).

Une jonction de référence a-Si:H(n)/c-Si(p) réalisée au CEA-INES par PECVD a été introduite dans le réacteur MBE et a subi les différentes rampes thermiques imposées aux structures GaP/Si lors de leurs réalisations. Le substrat a donc subi un premier traitement thermique in-situ à 800 °C pendant dix minutes, puis la température est redescendue à 350 °C et maintenue pendant deux heures. Le temps de vie de cet échantillon de référence est très faible ( $\sim 1 \mu\text{s}$ ). Toutefois, cette dégradation du temps de vie des porteurs minoritaires dans la structure de référence peut être liée à la

crystallisation de la couche de a-Si:H et à la désorption de l'hydrogène entraînant une dégradation de la passivation de la structure. Ainsi, des études complémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre l'origine de cette dégradation (contribution du volume ou de l'interface GaP/c-Si) et pouvoir la supprimer.

## ***V.2. Caractérisations électriques d'hétérojonctions GaP/Si.***

### **V.2.1. Prise de contacts électriques sur les hétérostructures GaP(n)/Si(p)**

#### *a) Spécificités des contacts sur GaP(n) et Si(p)*

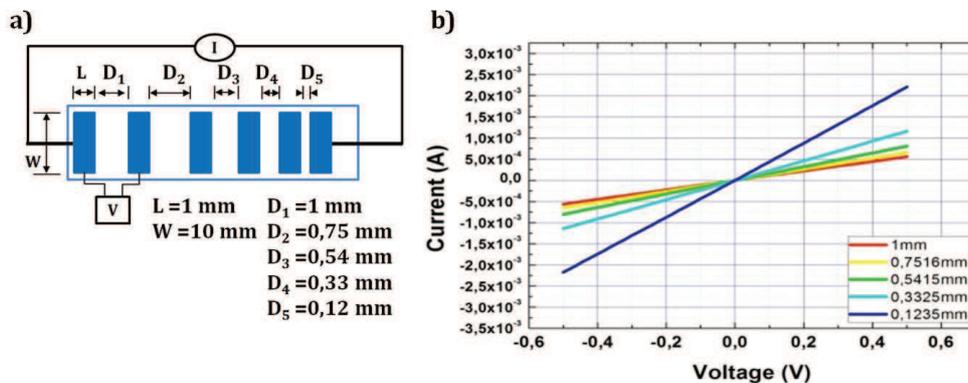
Les caractérisations électriques des hétérostructures nécessitent la réalisation de contacts électriques métalliques en face avant et arrière de la structure. La réalisation de ces contacts doit prendre en compte le passage de la lumière en face avant ainsi que le type de dopage des semi-conducteurs contactés.

Pour obtenir un bon contact électrique en face avant, le contact électrique doit posséder un niveau de Fermi proche de la bande de conduction du semi-conducteur contacté. Le semi-conducteur doit être sur-dopé au niveau du contact pour faciliter l'extraction des charges. De plus, l'épaisseur de la couche de GaP est seulement de 20 nm et les contacts électriques standards effectués sur les matériaux III-V, dont GaP, nécessitent généralement un recuit à haute température de (550 °C) pour obtenir un contact Ohmique <sup>14</sup>. A une telle température, la longueur de diffusion des matériaux qui composent le contact peut dépasser plusieurs dizaines de nanomètres dans la structure <sup>15</sup>. Le recuit du contact va donner lieu à la formation d'un alliage métal-GaP qui entraînera une forte dégradation de l'hétérostructure GaP/Si et des courants de fuite importants.

Afin de permettre l'obtention d'un contact ohmique sans recuit nous avons opté pour l'utilisation d'une couche d'oxyde transparent conducteur à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), très bon conducteur transparent dans le domaine spectral absorbé par le c-Si et utilisé dans la technologie HET a-Si:H/c-Si classique. Cette couche d'ITO permet d'augmenter la collection latérale des porteurs libres, mais elle nécessite tout de même l'utilisation d'un contact métallique. Une grille métallique en argent ou en aluminium est déposée sur l'ITO pour l'extraction du courant. En face arrière de la structure, nous avons opté pour un contact électrique pleine plaque en aluminium. L'utilisation d'Al permet l'obtention d'un contact ohmique par sur-dopage p++ de l'interface Si/Al même à faible température de dépôt. Le sur-dopage du substrat entraîne la formation d'un effet de champ à l'interface Si/Al qui permet ainsi d'obtenir un contact sélectif efficace (BSF). Toutefois, la formation d'un eutectique Al-Si homogène reste critique, il peut être obtenu par recuit de la structure à haute température (>600 °C) avec des rampes thermiques rapides <sup>16,17</sup>. Le recuit permet d'optimiser la prise de contact par réduction de la résistance de contact. Par ailleurs, il a été montré qu'il induisait un effet « gettering » qui permet d'améliorer le temps de vie de porteurs libres minoritaires dans le substrat <sup>17,18</sup>.

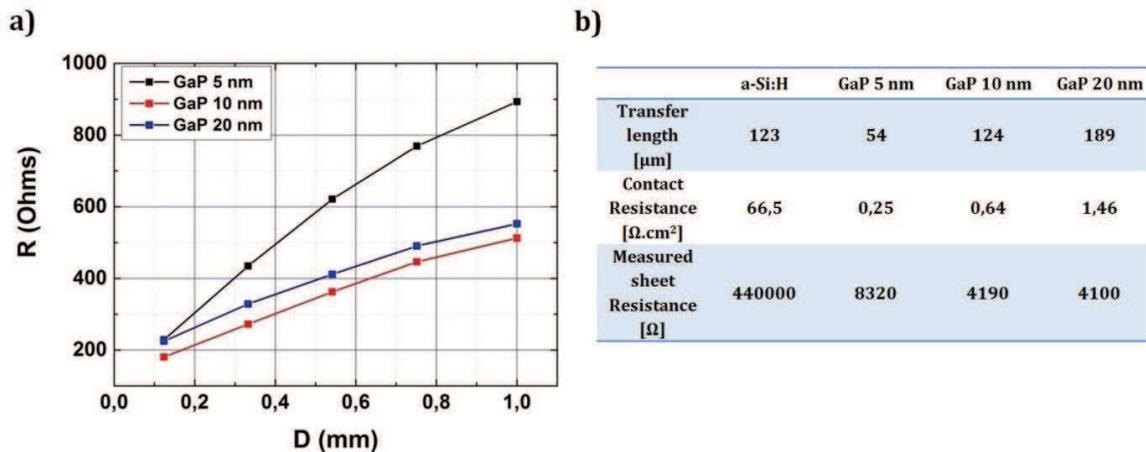
b) *Mesure TLM de la prise de contacts électriques Al/ITO sur GaP(n)*

Afin de vérifier la bonne prise de contact en face avant de la structure, la méthode TLM (Transmission Line Method) <sup>19</sup> a été utilisée. Trois hétérostructures GaP(n)/c-Si(p) ont été réalisés par MOVPE au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) et une quatrième hétérostructure a-Si:H/c-Si a été réalisée par PECVD au CEA-INES pour servir de référence. Le protocole suivi pour la réalisation de ces quatre échantillons est présenté dans la partie V.3.1.(a). L'épaisseur des couches de GaP déposées varie de 5 à 20 nm et celle de a-Si:H est d'environ 15 nm. Le dopage est d'environ  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour les couches de GaP et de  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour la couche de a-Si:H. La résistivité des substrats de Si de type p et d'une épaisseur de 770  $\mu\text{m}$  est égale à  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ . Des plots rectangulaires composés d'une première couche de 70 nm d'ITO et d'une seconde couche d'Al de 400 nm d'épaisseur ont été déposés sur la face avant des quatre hétérostructures en suivant la géométrie présentée sur la Figure 83-(a). Les résistances entre le premier plot et les plots suivant ont été déterminées grâce aux caractéristiques  $I(V)$  de chaque échantillon. La Figure 83-(b) présente les caractéristiques  $I(V)$  obtenues pour différents espacements entre les plots réalisés sur l'échantillon avec une couche de GaP de 10 nm d'épaisseur. Les caractéristiques obtenues pour les quatre échantillons sont parfaitement ohmiques. Un ajustement linéaire de chaque courbe a permis d'obtenir la résistance linéaire entre deux plots. La Figure 84-(a) présente l'évolution de cette résistance en fonction de la distance entre plots pour les trois hétérostructures GaP/c-Si.



**Figure 83 - (a) Représentation schématique de la géométrie des contacts rectangulaire utilisés pour la caractérisation TLM. (b) Caractéristiques  $I(V)$  obtenues par caractérisation TLM réalisée sur l'échantillon avec une couche de 10 nm d'épaisseur de GaP.**

La Figure 84-(b) présente les résultats des caractérisations TLM pour les quatre hétérostructures à partir de la Figure 84-(a): la résistance de contact  $R_c$ , la longueur de transfert des porteurs libres  $L_T$  et la résistance par carré  $R_{SH}$ . On constate dans un premier temps que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de GaP entraîne une augmentation de la résistance de contact. Ce phénomène est attribué au fait que les trois couches de GaP ont été dopées par un recuit qui assure la diffusion du Si du substrat dans la couche de GaP.



**Figure 84 - (a) Evolution de la résistance entre deux plots en fonction de la distance entre ces plots pour les trois hétérostructures GaP/c-Si. (b) Tableau 10 résumant les résultats des mesures TLM pour les quatre hétérostructures : la résistance de contact  $R_C$ , la longueur de diffusion des porteurs libres  $L_T$ , la résistance par carré  $R_{SH}$  19.**

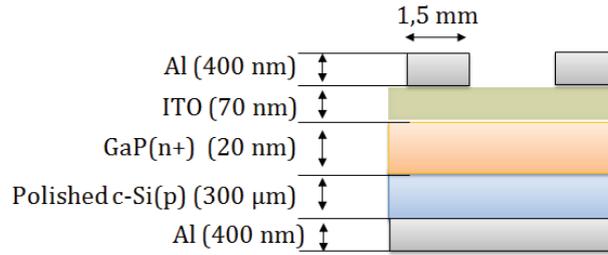
Le dopage de ces trois couches n'est pas homogène mais il diminue graduellement lorsque l'on s'éloigne de l'interface GaP/Si. Plus l'épaisseur de la couche de GaP augmente, plus le dopage au niveau de l'interface « métal »/semi-conducteur devient faible. La résistivité du contact dépend fortement du dopage à l'interface ITO/GaP, celui-ci doit être élevé pour permettre une faible résistance spécifique de contact. L'obtention d'un dopage graduelle de la couche de GaP, qui diminue lorsque l'on s'éloigne de l'interface GaP/Si, explique les variations de résistance spécifique de contact observées.

Les meilleures propriétés de conduction électrique du GaP(n+) permettent tout de même d'obtenir de manière générale un meilleur contact Ohmique sur GaP que sur une couche mince de a-Si:H. Toutefois, les résistivités spécifiques de contact mesurées pour Al/ITO/GaP (pour les trois épaisseurs) sont supérieures à celles obtenues pour un contact Ohmique classique recuit à haute température sur GaP(n+) (de l'ordre  $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ )<sup>20</sup>. Ainsi, l'association Al-ITO permet bien d'obtenir un contact ohmique sur GaP, mais la résistance spécifique de contact, de l'ordre de quelques  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , peut être grandement améliorée.

## V.2.2. Structures Al/ITO/GaP(n)/c-Si(p)/Al réalisées par MEE.

### a) Caractéristiques $J(V)$ sous obscurité

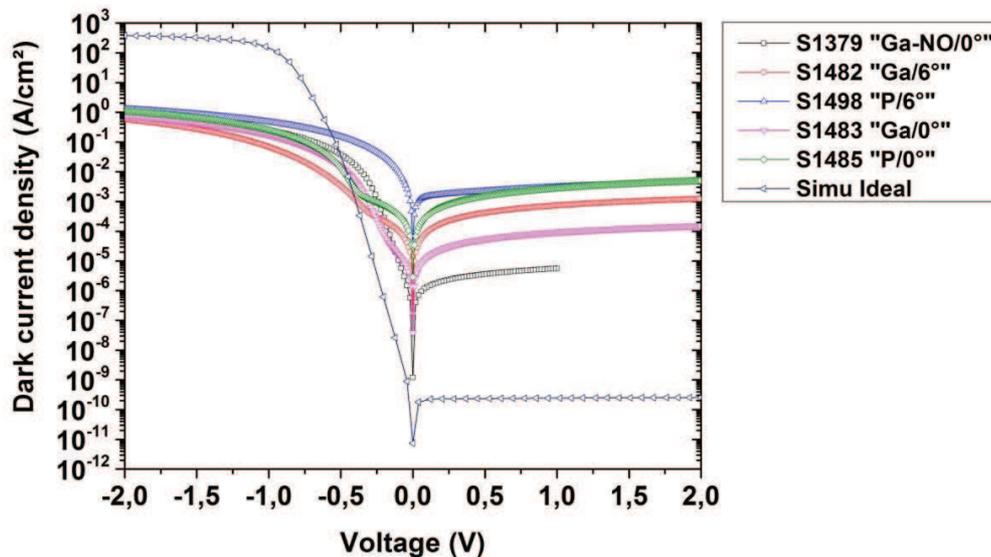
Des diodes GaP(n)/c-Si(p) ont été réalisées sur des substrats Si(100) type p (résistivité  $\sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Les couches de GaP déposées par MEE font 20 nm d'épaisseur et ont été dopées Si (type n) à  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  pendant la phase de gallium. Les contacts électriques ont été réalisés par un empilement Al(400 nm)/ITO(70 nm) (plots circulaires d'Al sur ITO pleine plaque) sur la face avant et une couche d'Al (400 nm) déposée pleine plaque sur la face arrière. Les diodes possèdent un diamètre de 1,5 mm. La structure de base est présentée sur la Figure 85.



**Figure 85 - Structure des diodes GaP/Si réalisées par MEE au laboratoire FOTON**

La Figure 86 présente les caractéristiques  $J(V)$  sous obscurité des 5 échantillons étudiés précédemment ainsi que la caractéristique  $J(V)$  de la diode idéale obtenue par simulation. Le Tableau 11 regroupe les résultats des caractérisations structurales (RMS et MTs) et les valeurs de la résistance série, de la résistance parallèle et du facteur d'idéalité (modèle à une diode) déduites des caractérisations  $J(V)$ .

Ces échantillons possèdent les particularités suivantes : La croissance de GaP a été initiée par Ga pour les structures S1379, S1482 et S1483, pour les structures S1485 et S1498 la croissance de GaP a été initiée P. Dans le cas de l'échantillon S1379, le flux de Ga n'est pas optimisé. Les structures S1379, S1483 et S1485 ont été réalisées sur des substrats nominaux, les structures S1482 et S1498 ont été réalisées sur un substrat vicinale. Dans la suite les échantillons S1379, S1482, S1483, S1485 et S1498 seront respectivement appelés « Ga-NO/0° », « Ga/6° », « Ga/0° », « P/0° » et « P/6° ».



**Figure 86 – Caractéristiques  $J(V)$  des échantillons S1379, S1482, S1483, S1485 et S1498.**

En polarisation directe on constate l'obtention de fortes résistances série  $R_s$  (4,4 à 9,4  $\Omega/\text{cm}^2$ ) qui sont en partie associées à une résistance de contact relativement importante. La forte résistance de contact peut être attribuée à la formation d'oxyde à l'interface Al/ITO et/ou à l'interface ITO/GaP du fait de l'utilisation d'un oxyde. La faible

conduction électrique du substrat de Si liée à la présence de pièges profonds dans le substrat entraînant un temps de vie effectif très faible est certainement aussi en cause dans l'obtention de fortes  $R_s$ . La plus faible résistance  $R_s$  pour les hétérostructures GaP/Si initiées P peut être reliée à un dopage de type n plus élevé à l'interface qui favorise l'effet tunnel à travers la barrière due à la discontinuité de bande conduction  $\Delta E_c$ .

**Tableau 11 - Résultats des caractérisations structurales et électriques (AFM, DRX et  $J(V)$ ) des hétérostructures GaP( $n:10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 20 nm)/Si(100). N.B.: Le facteur d'idéalité de la structure S1498 n'a pas pu être déterminé.**

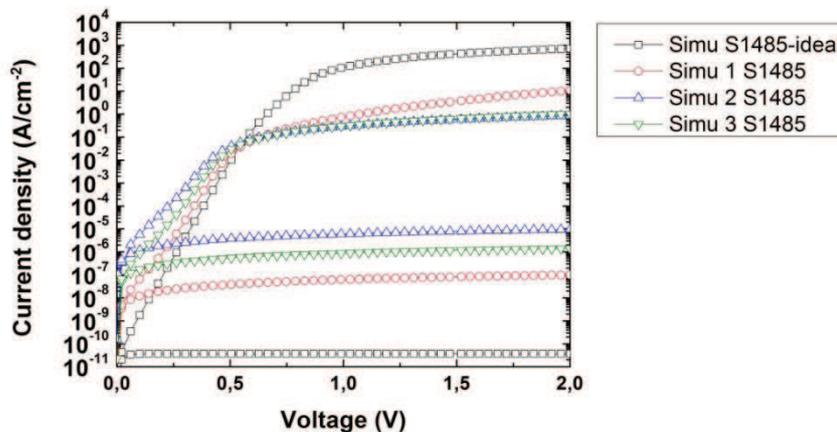
	Initiation	$\vartheta_{sub}$	Ideality factor n (1diode)	RMS 5x5 $\mu\text{m}^2$ (nm)	MTs (%)	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )
S1379	Ga	0°	1,2	2,28	4	$5 \times 10^6$	9,4
S1482	Ga	6° →[110]	3,5	0,39	<0,1	$6 \times 10^4$	6,9
S1483	Ga	0°	1,7	0,35	<0,1	$7,4 \times 10^5$	6,1
S1485	p	0°	2,3	0,33	<0,1	$2,5 \times 10^3$	4,4
S1498	p	6° →[110]	-	1,26	15	$1,5 \times 10^3$	4,8

En polarisation inverse, on observe que la résistance parallèle  $R_p$  la plus forte est obtenue pour la structure « Ga-NO/0° » ( $5 \times 10^6 \Omega.\text{cm}^2$ ). Les structures initié P, « P/0° » et « P/6° », possèdent les  $R_p$  les plus faibles (respectivement  $2,5 \times 10^3$  et  $1,5 \times 10^3 \Omega.\text{cm}^2$ ). Les structures « Ga/6° » et « Ga/0° » possèdent respectivement des  $R_p$  de  $6 \times 10^4 \Omega.\text{cm}^2$  et  $7.4 \times 10^5 \Omega.\text{cm}^2$ . Les faibles valeurs de  $R_p$  peuvent être reliées à la présence de niveaux pièges profonds liés à la présence d'APBs à l'interface GaP/Si. Comme il a déjà été démontré pour des hétérostructures GaAs/Ge<sup>21</sup> la faible résistance  $R_p$  est associée à la formation d'APD. Des études par AFM en conduction ont mis en évidence que la présence d'APD introduit des zones de forte conduction au voisinage des APBs qui entraîne un court-circuit de l'hétérojonction GaAs/Ge entraînant de très faibles valeurs de  $R_p$ .

Le coefficient d'idéalité (n) des différents échantillons, déterminé à partir du modèle à une diode, varie entre 1 et 3,5. Ces valeurs de n semblent indiquer une contribution plus ou moins importante du courant de génération-recombinaison associé à la présence de pièges profonds dans le substrat de Si et de défauts à l'interface GaP/Si. Cependant l'interprétation de n apparaît difficile car la partie linéaire (J en échelle logarithmique) de la caractéristique  $J(V)$  est dans certains cas fortement réduite par la forte résistance  $R_s$  et la faible résistance  $R_p$ .

Les caractéristiques  $J(V)$  expérimentales montrent des performances dégradées par rapport à la structure idéale. On peut résumer les phénomènes pouvant être à l'origine de cette dégradation et étudier leur importance en s'appuyant sur la simulation.

- Nous avons mis en évidence la dégradation de la durée de vie dans le substrat Si, qui contribue à une augmentation du courant en inverse due aux phénomènes de recombinaison et génération. La Figure 87 montre l'influence de la concentration de centres profonds ( $N_t$ ) sur la caractéristique  $J(V)$  par rapport au cas idéal. on peut constater que l'augmentation de  $N_t$  entraîne : une augmentation du courant en inverse, une diminution des pentes en polarisation directe pour une tension moyenne (0,1 à 0,5V) et pour une forte tension ( $>1V$ ). Ces variations indiquent respectivement une diminution de la résistance parallèle, une augmentation du facteur d'idéalité de la jonction n/p et une augmentation de la résistance série.



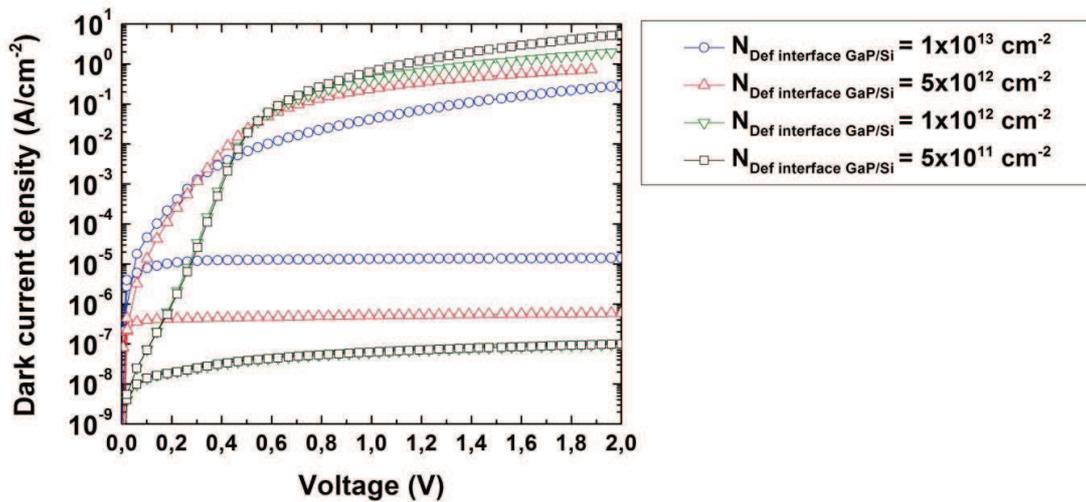
**Figure 87 - Etude de l'effet de la concentration de pièges profonds dans le volume du Si sur la caractéristiques  $J(V)$  sous obscurité par Simulation AFORS-HET des hétérostructures GaP/Si. La structure idéale est composée de : GaP (20nm;  $N_d=1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) / Si (280 $\mu\text{m}$ ;  $N_a=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ;  $N_t = 0$ ). Pour chaque simulation, le temps de vie effectif des porteurs minoritaires dans le Si ( $\tau_{Si \text{ bulk}}$ ) correspondant à  $N_t$  (densité de pièges dans le Si) est de : Simu 1-  $N_t = 7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  ( $\tau_{Si \text{ bulk}}=1,4\mu\text{s}$ ) ; Simu 2-  $N_t = 7 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  ( $\tau_{Si \text{ bulk}}=0,014\mu\text{s}$ ) ; Simu 3-  $N_t = 1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  ( $\tau_{Si \text{ bulk}}=0,1\mu\text{s}$ ).**

- La discontinuité de la bande de conduction  $\Delta E_c$  bien que relativement faible (0,25 eV) peut entraîner une accumulation d'électrons qui engendre un courant de recombinaison liée à la présence de pièges à l'interface GaP/Si.
- La mauvaise qualité de l'interface GaP/Si est certainement une des principales limitations. Elle peut avoir plusieurs origines :
  - Une préparation de surface non optimale (liée à des problèmes de reproductibilité) entraîne la présence de contaminants tels que le carbone et l'oxygène. Cette contamination conduit à la présence de pièges profonds dans le gap et peut fortement perturber la nucléation de GaP sur Si (croissance 3D) et induire des défauts. Ce problème peut être résolu par la croissance d'une couche tampon de Si.

- La maîtrise de la qualité d'une interface entre semi-conducteurs polaire et non polaire (ici GaP/Si) reste le principal verrou. Nous avons montré que la croissance MEE avec des conditions optimisées permet une croissance quasi 2D avec une forte diminution de la fraction volumique micro-macles. Cependant nous avons constaté par STM la présence d'APDs sur substrats nominal et désorienté. Le traitement thermique du substrat ne semble pas suffisamment efficace pour assurer une structuration parfaite de la surface sous forme de marches diatomiques. Il apparaît illusoire de vouloir supprimer complètement la formation d'APD. Plusieurs laboratoires ont démontré qu'une optimisation des conditions de croissance permet de favoriser la formation d'APB suivant des plans de hauts indices ( $\{111\}, \{112\}, \{113\} \dots$ ) conduisant à l'annihilation des APD sur une faible épaisseur<sup>22,23</sup>. Les APBs sont caractérisées par des liaisons homopolaires (Ga-Ga ou P-P) conduisant à des défauts présentant des excès de charge qui peuvent perturber la croissance ultérieure et affecter les performances du dispositif. Il faut noter que Les APBs suivant des plans de hauts indices peuvent présenter une compensation partielle de charges du fait de la présence des deux types de liaisons homopolaires. On peut aussi noter qu'il est difficile d'obtenir une interface GaP/Si vérifiant la neutralité de charges. Supplie et al.<sup>24</sup> ont mené une étude expérimentale et théorique de l'interface GaP/Si. Par le calcul *ab-initio* DFT, ils comparent l'énergie relative de formation d'interface en fonction du potentiel chimique du phosphore pour une hétéro-interface abrupte (Si-P-Ga ou Si-Ga-P) par rapport à une configuration compensée avec une couche mixte Ga<sub>0,5</sub>-P<sub>0,5</sub>-Si à l'interface. Comme attendue, la configuration compensée est la plus favorable. Cependant on constate que pour des conditions riches P l'interface abrupte Si-P-Ga est énergétiquement la plus favorable par rapport à l'interface abrupte Si-Ga-P. En accord avec les résultats théoriques, l'étude de polarité de GaP par RAS (Reflection Anisotropy Spectroscopy) montre la possibilité d'obtenir une interface abrupte Si-P-Ga. Dans des conditions riches P, la polarité de GaP est associée à des liaisons Si-P. Dans des conditions riches Ga, on observe un changement de polarité de GaP correspondant à des liaisons Si-Ga (empilement inversé Si-Ga-P). On peut donc s'attendre pour une interface abrupte GaP/Si à un excès de charges (négatives pour des liaisons Si-P et positives pour Si-Ga).

On peut donc supposer la présence de charges en excès à l'interface abrupte GaP/Si dues aux liaisons Si-P (ou Si-Ga) et aux APBs non compensés. Ces charges doivent influencer fortement les caractéristiques  $J(V)$  des diodes GaP/Si. Pour étudier leur influence sur les caractéristiques  $J(V)$  par le biais de la simulation, nous avons introduit une couche d'interface de Si de faible épaisseur (1nm) avec des niveaux de pièges profonds donneur

ou accepteur afin de reproduire correctement le comportement des diodes sous obscurité observé expérimentalement (cf. Annexe Chapitre V). La Figure 88 donne l'évolution de la caractéristique  $J(V)$  en fonction de la densité de défauts à l'interface. Le dopage  $n$  de la couche GaP est constant égale à  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . L'augmentation de la densité de défauts à l'interface ( $N_{\text{Def interface GaP/Si}}$ ) entraîne une augmentation du courant en inverse, une diminution des pentes pour une polarisation directe entre 0,1 et 0,5V et au-delà de 0,5V.

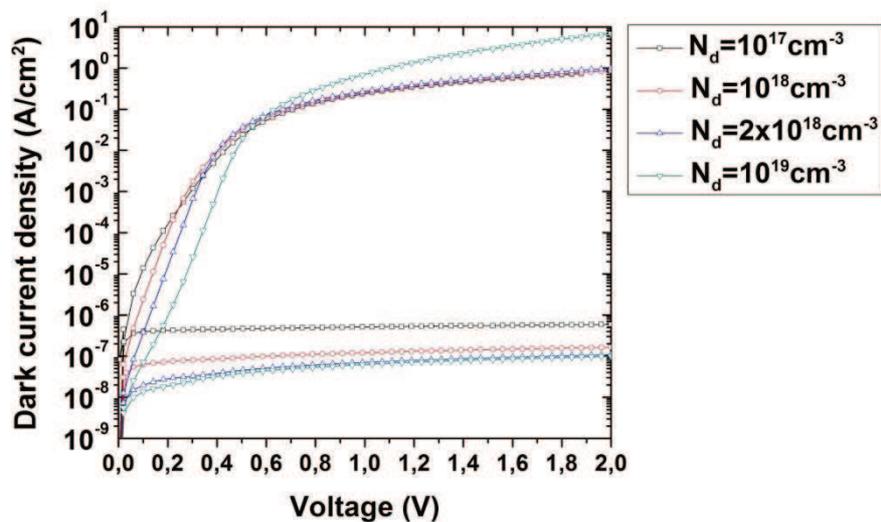


**Figure 88 - Etude de l'effet de la densité de défauts à l'interface GaP/Si sur la caractéristique  $J(V)$  sous obscurité par Simulation AFORS-HET pour une hétérostructure GaP (20nm,  $N_d=10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) / Si (1nm,  $N_a=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{\text{Def inter GaP/Si}}$  = variable) / Si (280 $\mu\text{m}$ ;  $N_a=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ;  $N_{\text{Def Si bulk}} = 7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ ). Les défauts d'interface sont modélisés par des niveaux pièges donneurs ou accepteurs présentant une distribution gaussienne en énergie (d'écart type  $\sigma=0,2 \text{eV}$ ).**

Ces variations indiquent respectivement une diminution de la résistance parallèle  $R_p$ , une augmentation du facteur d'idéalité  $n$  de la jonction  $n/p$  et une augmentation de la résistance série  $R_s$ .

La Figure 89 met en évidence l'effet du dopage  $N_d$  de la couche de GaP sur la caractéristique  $J(V)$  dans le cas d'une densité de défauts d'interface GaP/Si importante ( $N_{\text{Def interface GaP/Si}} = 5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ). L'augmentation du dopage  $N_d$  de GaP permet de réduire l'effet des défauts d'interface sur la caractéristique  $J(V)$ . Le fort dopage  $N_d$  entraîne un effet moins marqué de la barrière liée à la discontinuité de la bande de conduction  $\Delta E_c$  et une réduction du courant de recombinaison à l'interface. Ceci se traduit par une augmentation de la résistance  $R_p$ , une diminution du facteur d'idéalité  $n$  et une réduction de la résistance  $R_s$ . Par conséquent le fort dopage  $N_d$  de GaP permet de limiter l'impact des défauts d'interface GaP/Si sur les caractéristiques  $J(V)$ . Il est important de rappeler que la simulation ne prend pas en compte des défauts qui entraînent des court-circuits localisés de la jonction  $n/p$  et qui sont à l'origine de la faible résistance  $R_p$  mesurée pour certaines diodes.

Cette étude montre donc tout l'intérêt de l'étude structurale de la croissance GaP sur c-Si en lien avec l'étude du comportement électrique de composants puisque les structures fortement maclés possèdent une résistance  $R_p$  trop faible pour permettre l'observation des différents phénomènes limitant leurs performances. De plus, l'obtention de résistances  $R_s$  élevées et de faibles résistances  $R_p$  semble indiquer une forte densité d'APBs à l'interface GaP/Si, la présence de contamination n'est pas exclue. Le fort dopage de la couche de GaP permet néanmoins de diminuer l'impact de l'interface sur la qualité de la jonction GaP/Si et notamment l'impact de la courbure de bande de conduction qui semble aussi être un des facteurs limitant.



**Figure 89 - Etude de l'effet du dopage  $N_d$  de la couche de GaP sur la caractéristiques  $J(V)$  sous obscurité par simulation AFORS-HET de pour une hétérostructure GaP (20nm) / Si(1nm,  $N_a=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ,  $N_{Def \text{ inter GaP/Si}} = 5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ) / Si (280 $\mu\text{m}$ ,  $N_a=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  et  $N_{Def \text{ Si bulk}} = 7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ ).**

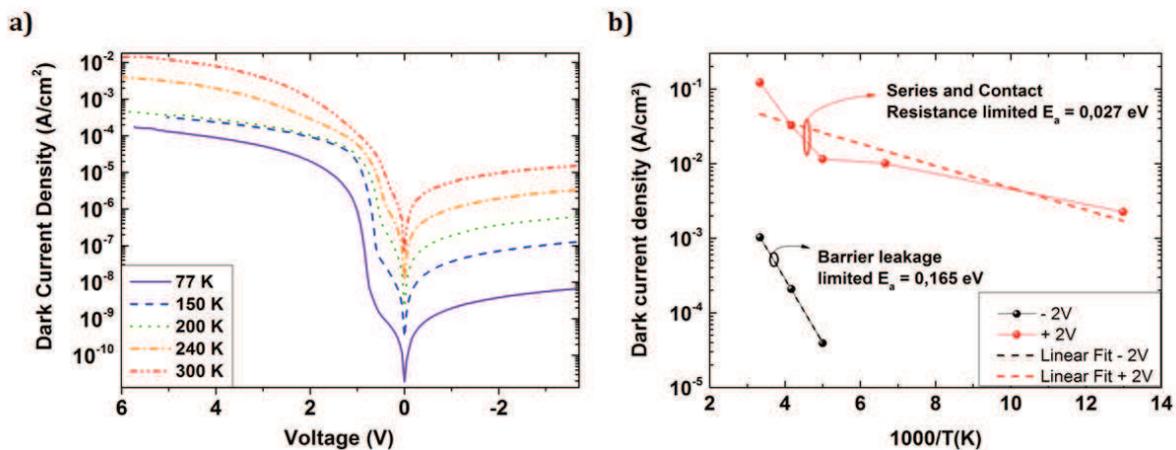
Ainsi, la réalisation et l'étude de diodes GaP/Si sous obscurité montrent qu'un examen approfondi de l'interface est nécessaire afin d'identifier distinctement les différentes limitations de ces hétérostructures et leurs origines.

Des cellules PV test ont été fabriquées à l'INES sur des hétérojonctions GaP(n)/Si(p) réalisées par MEE. Les caractérisations sous illumination donnent des résultats très médiocres (très faible rendement). Par ailleurs, Les caractéristiques  $J(V)$  sous obscurité montrent une forte dégradation en termes de résistances  $R_s$  et  $R_p$  par rapport à celles mesurées précédemment sur les diodes. Ceci peut être dû à un problème lors du procédé technologique de fabrication des cellules PV.

*b) Evolution en température et en fréquence.*

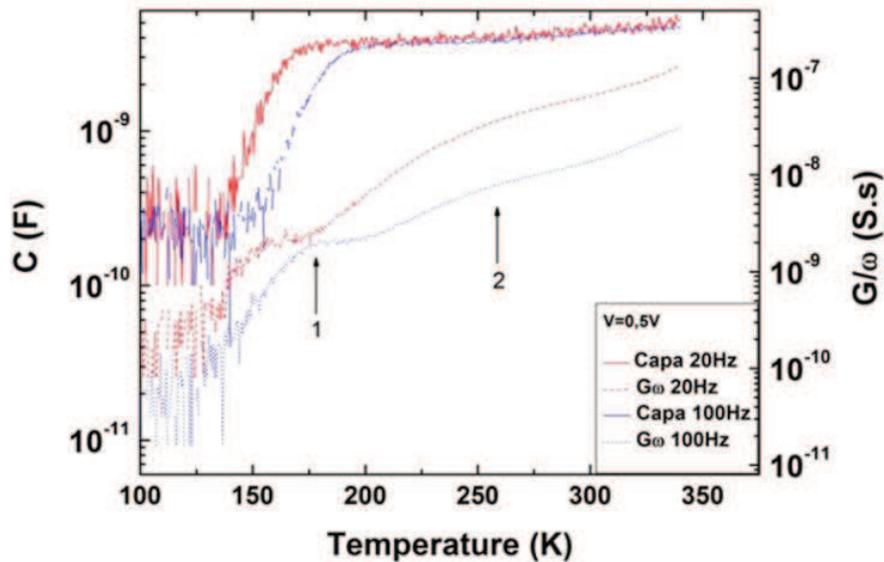
Les résultats précédents ont permis de montrer la nécessité de réaliser des caractérisations complémentaires pour identifier la nature des défauts à l'interface GaP/Si et dans le volume mais aussi de quantifier leur effet sur

les caractéristiques  $J(V)$ . Nous avons donc réalisé une étude préliminaire pour caractériser et identifier les pièges profonds qui limitent les structures GaP/Si. La Figure 90-(a) présente les caractéristiques  $J(V)$  à différentes températures de la diode GaP/Si S1482 (« Ga/6° »). La densité de courant diminue fortement à basse température, Par ailleurs, on constate que pour une polarisation direct l'allure des courbes change fortement avec la température. Pour des tensions moyennes en polarisation directe (0,5V à 2V), on observe à basse température ( $\leq 200\text{K}$  soit  $-73^\circ\text{C}$ ) une diminution du facteur d'idéalité et une augmentation de la tension de coude. Ceci indique qu'à très basse température, les pièges profonds conservent leur état de charge et ne participe plus au courant de génération-recombinaison.



**Figure 90 - (a) Densité de courant sous obscurité obtenue pour une structure GaP/Si à différentes température d'observation. (b) Tracé d'Arrhénius de la densité de courant obtenue à -2V et 2V en fonction de  $1000/T$ .**

L'observation de l'évolution du courant obtenue en fonction de l'inverse de la température (Figure 90 - (b)) à une tension fixée (ici, 2V et -2V) permet d'évaluer les énergies d'activations des différents phénomènes qui contrôlent le courant de l'hétérojonction étudiée. La limitation du courant en direct (2V) est due aux résistances série et de contact de la structure et on note dans ce cas une faible énergie d'activation. Pour une tension en inverse de -2V l'énergie d'activation est de 0,165 eV. Si on compare nos résultats à ceux obtenus dans la référence 25 ( $E_a=0,48\text{eV}$  en inverse (-2V) et  $E_a=0,09\text{eV}$  en direct (2V)) on constate que les énergies d'activations sont différentes. La plus faible énergie d'activation en direct peut être due à la nature différente du contact ohmique de type n et un dopage plus élevé de la couche de GaP. La plus faible énergie d'activation en inverse peut être liée à la présence d'une barrière d'énergie à l'interface GaP/Si plus importante ou à des défauts de nature différentes contribuant au phénomène de génération/recombinaison. Afin d'observer avec plus de précision les niveaux de pièges profonds dans nos hétérostructures, de la spectroscopie d'admittance à été réalisée<sup>25</sup> sur l'échantillon S1498 (« P/6° ») dont les résultats sont présentés sur la Figure 91. Cette technique consiste à mesurer la capacité (C (F)) et le rapport de la conductance et de la pulsation ( $G/\omega$  (S.s)) de la diode en fonction de la température de l'échantillon pour une tension et une fréquence de mesure fixées.



**Figure 91 - Spectres d'admittance (capacité  $C$  et conductance  $G$ ) en fonction de la température de la structure GaP/Si S1498 réalisés à 20Hz et 100Hz et une tension de 0,5V. Les flèches 1 et 2 indiquent la position des deux pics sur la courbe  $G/\omega$  associés à la présence de pièges dans le gap du Si.**

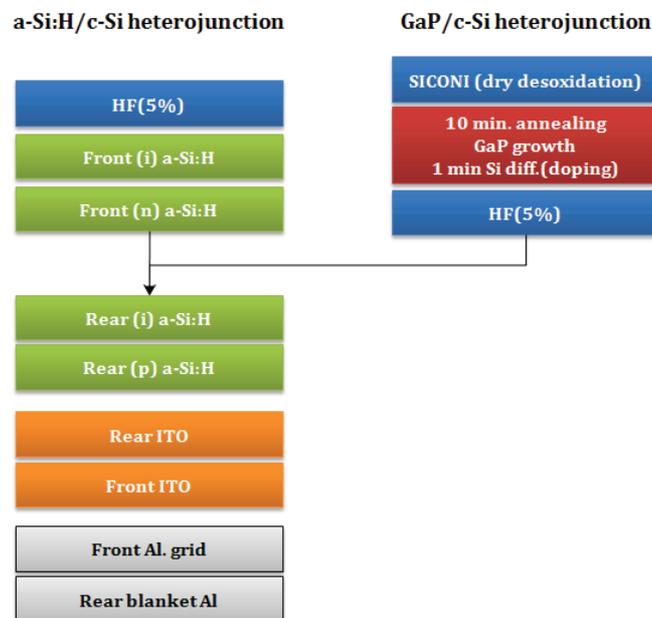
En faisant varier la température, la fréquence de modulation du signal et la tension on peut obtenir une cartographie des états profonds recombinants placés dans le gap. Le spectre d'admittance de cette diode permet d'observer la présence de deux pics sur la courbe  $G/\omega$  à 100Hz, indiquant la présence de niveaux pièges. Le suivi du déplacement en température du pic avec la fréquence de mesure permet de déterminer l'énergie d'activation. Le pic 1, à basse température présente une énergie d'activation de 0,19 eV. Le pic 2 à plus haute température apparait sous la forme d'un épaulement dont l'évolution du maximum est difficile à suivre avec précision. Cependant, nous avons pu évaluer une énergie d'activation de l'ordre de 0,5 eV. Le pic 1 peut être attribué à la barrière d'énergie formée par la discontinuité de la bande conduction  $\Delta E_c$  dont la valeur donnée dans la littérature est de 0,25 eV. La différence entre la valeur mesurée par spectroscopie d'admittance et la valeur de  $\Delta E_c$  peut être attribuée au fort dopage de la couche de GaP ( $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) qui permet de diminuer l'effet de la barrière en favorisant l'effet tunnel. L'épaulement 2 est attribué à un niveau typiquement associé à un piège métallique (contamination Cu, Fe et/ou Ti) dans le volume du Si. Cette étude préliminaire montre que la spectroscopie d'admittance est une technique bien adaptée pour caractériser les pièges dus aux défauts d'interface et les pièges de volume. Cependant une étude plus exhaustive sur des structures de diode adaptées serait nécessaire pour corrélérer les pièges et la nature des défauts à l'interface GaP/Si.

### **V.3. Hétérojonctions GaP(n)/c-Si(p) réalisées par MOCVD**

#### **V.3.1. Procédé de réalisation des échantillons**

La Figure 92 présente le procédé de fabrication des trois structures GaP/c-Si et de la structure de référence a-Si:H/c-Si présentées précédemment lors de l'étude TLM.

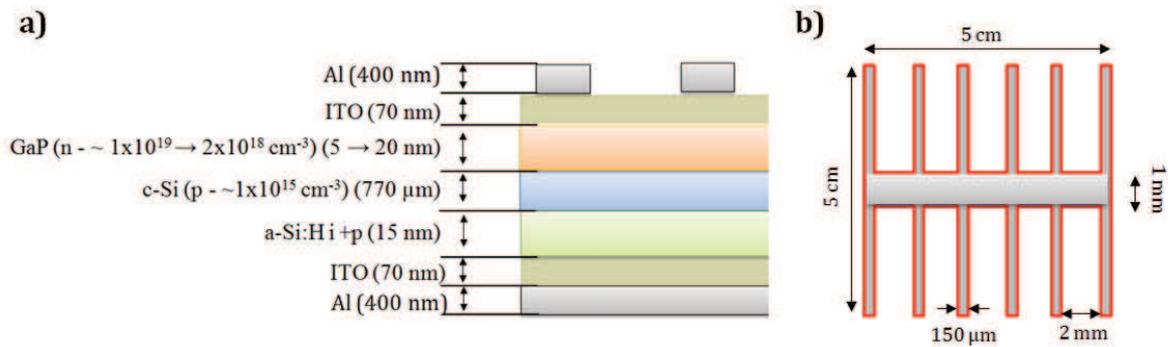
Pour leur réalisation, quatre substrats de Si(100) type p d'une épaisseur de 770  $\mu\text{m}$  et de 300 mm de diamètre ont été utilisés. Trois substrats ont été utilisés pour la réalisation d'hétérostructures GaP/c-Si de différentes épaisseurs (5 nm, 10 nm et 20 nm). Le bâti MOVPE utilisé pour réaliser ces hétérostructures est composé de deux réacteurs 300 mm alloués à des tâches spécifiques et il a été spécialement conçu pour l'épitaxie de matériaux III-V <sup>26</sup>. Dans le premier réacteur, l'élimination de la couche d'oxyde natif est réalisée par un procédé SICONI <sup>27</sup> qui consiste à traiter la surface du substrat par un plasma de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ . Ce traitement entraîne la formation d'un sel de  $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$  qui désorbe à une température de 180°C. Le second réacteur est dédié à la croissance de matériaux III-V. Dans le cas du GaP, la croissance est initiée par un traitement thermique suivi de la croissance de la couche de GaP (initiation de la croissance par Ga). Un traitement thermique finale d'une minute a permis d'obtenir un dopage de type n du GaP par diffusion des atomes de Si à partir du substrat.



**Figure 92 - Procédés de fabrication des hétérojonctions a-Si:H/c-Si et GaP/c-Si. Tirée et modifiée de M. Darnon et al.<sup>28</sup>.**

L'hétérojonction de référence a-Si:H/c-Si a été réalisée dans un bâti de dépôt Jusung, composé de deux chambres de dépôts de a-Si:H par PE-CVD et d'une chambre de dépôt d'ITO par pulvérisation cathodique magnétron <sup>29</sup>. Avant leur introduction dans le bâti Jusung, les trois hétérostructures GaP(n)/c-Si(p) et le substrat utilisé pour réaliser l'hétérostructure de référence ont été nettoyés par immersion dans un bain chimique de HF (5%). L'hétérostructure de référence comprend un empilement a-Si:H(i)/a-Si:H(n+) (5 nm/10 nm d'épaisseur) sur la face avant, et un empilement a-Si:H(i)/a-Si:H(p+) (5 nm/10 nm d'épaisseur) sur la face arrière. Un empilement a-Si:H(i)/a-Si:H(p+) (5 nm/10 nm d'épaisseur) a aussi été déposé sur la face arrière des trois hétérostructures GaP/c-Si afin de la passiver. Une couche d'environ 70 nm d'ITO est ensuite déposée sur les deux faces des quatre structures. Les contacts électriques sont réalisés par évaporation d'aluminium (ou Ag) à basse pression ( $<5 \times 10^{-6}$  mBar). En face arrière, une

couche de 400 nm d'Al est déposée pleine plaque et en face avant des hétérostructures, le dépôt d'Al a été réalisé à travers un masque métallique permettant d'obtenir une grille de 400 nm d'épaisseur et dont les caractéristiques géométriques sont données par la Figure 93 - (b) ci-dessous. La structure finale des cellules est présentée sur la Figure 93-(a).



**Figure 93 - a) Structure des cellules GaP/Si réalisées par MOCVD. b) Grille de contact électrique réalisée sur la face avant des hétérostructures par évaporation d'Al. au travers d'un masque.**

### V.3.2. Caractérisations des cellules réalisées par MOCVD

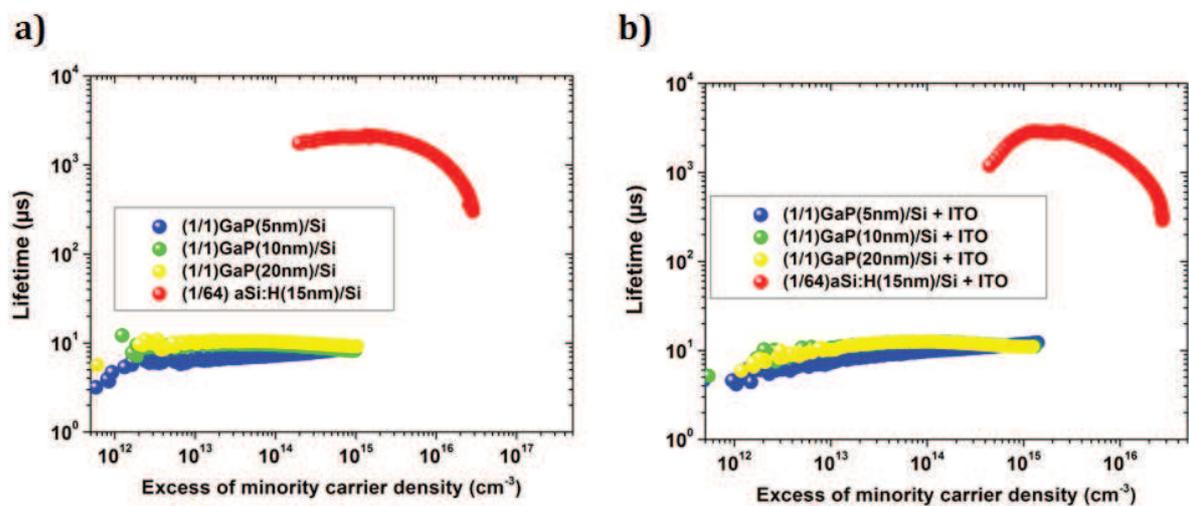
#### a) Mesure de temps de vie effectif.

Les structures présentées précédemment ont été caractérisées par QSSPC (voir Chapitre II) afin de comparer le temps de vie effectif des porteurs minoritaires photogénérées pour les quatre structures. La Figure 94 présente les résultats obtenus pour les trois structures GaP/Si et la référence a-Si:H/c-Si avant (a) et après (b) le dépôt des couches d'ITO sur les deux faces de chaque hétérojonction. Les temps de vie effectifs obtenus pour les structures GaP/c-Si sont équivalents (de l'ordre de 10  $\mu\text{s}$  pour  $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche de GaP. Ces temps de vie sont faibles lorsqu'on les compare à celui obtenu pour la référence a-Si:H/c-Si (de l'ordre de 1 ms pour  $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Le faible temps de vie obtenu dans le cas des hétérostructures GaP/c-Si pouvant être dus à des recombinaisons surfaciques, les quatre hétérostructures ont de nouveau été caractérisées après le dépôt des couches d'ITO en face avant et arrière des structures. Toutefois, aucune amélioration n'a été constatée, la dégradation du temps de vie des porteurs minoritaires dans les structures GaP/c-Si n'est donc pas directement liée aux recombinaisons de surface de la couche de GaP. Afin de s'assurer de cette observation et d'améliorer la passivation de la face avant, un dépôt de silicium amorphe a été effectué sur le GaP.

Pour le premier test, une couche de a-Si:H intrinsèque épais (60 nm) a été déposée sur la face avant de l'hétérostructure GaP(20 nm)/c-Si. Cet échantillon a ensuite été recuit à 150°C pendant 30 minutes. Pour le second test, une couche de a-Si:H type n de 15 nm d'épaisseur a été déposée sur la face avant de l'hétérostructure GaP(20 nm)/c-Si. Cet

échantillon a ensuite été recuit à 150°C pendant 30 minutes. Pour le troisième test, la face avant de l'échantillon GaP(5 nm)/c-Si a subi un traitement au plasma d'hydrogène atomique de faible intensité. L'hydrogène atomique est connu pour son fort pouvoir de passivation. Cet échantillon a ensuite été recuit à 150°C pendant 30 minutes. Pour ce test la structure possédant l'émetteur de GaP le moins épais a été utilisé pour augmenter l'impact du traitement plasma sur l'interface GaP/c-Si.

Tous ces tests n'ont pas eu d'effet significatif sur la passivation, le temps de vie reste proche de 10  $\mu$ s (pour  $\Delta n=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) dans les six cas. Même un recuit à basse température, qui a normalement dû permettre la diffusion de l'hydrogène présent dans les couches de a-Si:H (ou incorporer lors du traitement plasma) vers l'interface GaP/c-Si, n'a eu aucun effet.



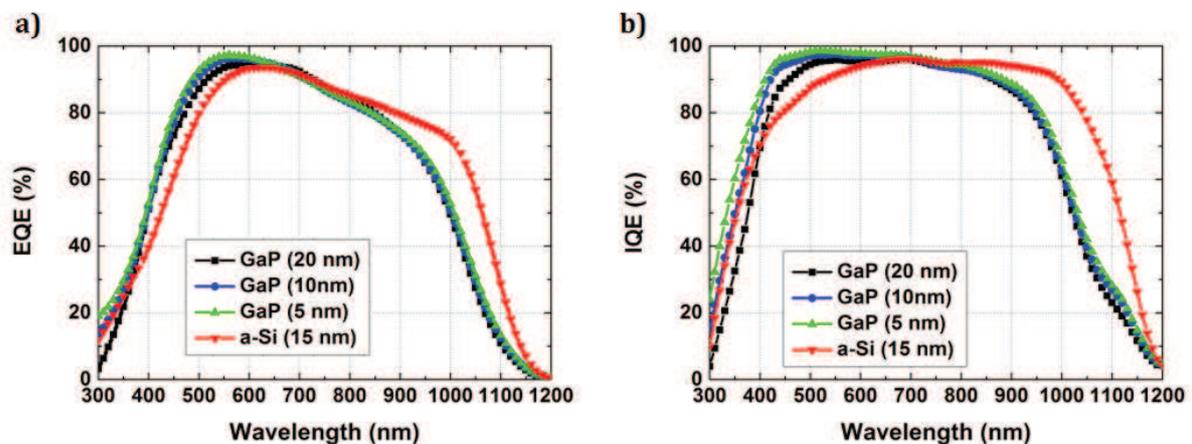
**Figure 94 - Caractérisation du temps de vie des porteurs libres minoritaires des structures GaP/c-Si et de la référence a-Si:H/c-Si, (a) avant le dépôt des couches d'ITO en face avant et arrière, et (b) après.**

Les recombinaisons à la surface du GaP et à l'interface GaP/c-Si ne semblent donc pas directement reliées à la limitation du temps de vie des porteurs minoritaires. De plus, la référence avec un émetteur a-Si:H ne présente pas cette limitation, or les quatre substrats utilisés pour la réalisation des quatre hétérostructures étudiées sont identiques. Le seul paramètre qui différencie ces quatre structures, hormis le matériau qui compose l'émetteur, est le procédé de réalisation de l'émetteur (préparation de surface du Si et condition de dépôts).

#### *b) Evolution des rendements quantiques interne et externe*

Comme attendu on peut voir sur la Figure 95 que l'utilisation d'un émetteur de GaP permet d'obtenir un rendement quantique nettement plus important dans le domaine des faibles longueurs d'ondes (400-700nm). Toutefois, on constate aussi que le rendement quantique de ces trois structures diminue plus rapidement et plus fortement que celui de la référence pour les grandes longueurs d'ondes. L'observation de l'IQE, qui

qui permet de s'affranchir des différences de réflectivité de la face avant des structures étudiées, nous permet de montrer que ce phénomène n'est pas dû aux propriétés optiques de la face avant. La diminution du rendement quantique se situe proche du seuil d'absorption du c-Si. La dégradation du temps de vie des porteurs minoritaires pour les structures GaP/c-Si semble donc provenir d'une dégradation du substrat ayant lieu pendant le procédé de réalisation de la couche de GaP. Cela explique le fait que pour la référence ce phénomène n'est pas été rencontré. On retrouve ici la dégradation du temps de vie des porteurs libres minoritaires rencontrée précédemment dans le cas de la croissance de l'hétérostructure GaP/c-Si par MBE et principalement attribué au procédé de dépôt.



**Figure 95 - Rendements quantiques interne (a) et externe (b) des trois hétérostructures GaP/c-Si et de la référence a-Si:H/c-Si.**

### c) Performances des cellules solaires GaP/c-Si

Le Tableau 12 présente les résultats obtenus pour les quatre structures précédemment présentées sous illumination ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) à température ambiante. Les structures GaP/c-Si possèdent des performances inférieures à la structure de référence a-Si:H. La tension de circuit ouvert des structures varie respectivement de 486 mV à 525 mV lorsque l'épaisseur de l'émetteur augmente de 5 nm à 20 nm. Le facteur de forme évolue indépendamment de l'épaisseur de la couche de GaP, la valeur minimale est atteinte pour une épaisseur de GaP de 5 nm (42 %) et la valeur maximale pour une épaisseur de 10 nm (>55 %). La densité de courant photogénéré est environ la même pour les trois hétérostructures GaP/c-Si ( $29 \text{ mA/cm}^2$ ). Le rendement moyen obtenu pour ces structures est de 7,4 % contre 13% pour la cellule de référence.

Comme on peut le constater, malgré une forte dégradation des performances des cellules GaP/Si dans l'IR (basse énergie), le gain permis par l'absorption plus faible du GaP dans l'UV (haute énergie) est suffisant pour obtenir un courant presque équivalent à celui obtenu avec la cellule de référence a-Si:H/c-Si. Ainsi, le gain optique apporté par l'utilisation du GaP en tant qu'émetteur de la structure HET possède véritablement un

fort potentiel. De plus, les performances des structures GaP/Si sont masquées par les fortes résistances  $R_p$  et  $R_s$ , il est donc difficile de conclure sur le potentiel réel de ces hétérojonctions.

Les différents résultats obtenus mettent en avant deux limitations majeures des structures GaP/Si réalisées par MOCVD. La mesure du temps de vie de porteurs libres minoritaires a permis de montrer que les hétérostructures GaP/Si réalisées par MOCVD sont également impactées par le procédé de croissance.

**Tableau 12 - Performances des cellules MOCVD GaP/Si et de la référence a-Si:H/Si obtenue par caractérisation par simulateur solaire ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ).**

	S ( $\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
GaP 5 nm	25,0	486,3	29,5	42,2	6,1	$7,2 \times 10^3$	9
GaP 10 nm	16,0	522,1	29,0	55,8	8,4	$3,7 \times 10^5$	4,7
GaP 20 nm	26,2	525,2	29,5	48,9	7,6	$1,6 \times 10^5$	6,9
a-Si:H	19,2	654,7	33,2	60,6	13,2	$2,3 \times 10^4$	3,2

Les différents traitements thermiques du procédé entraînent une dégradation du substrat similaire à celle observée pour les structures GaP/c-Si réalisées par MBE. L'amélioration des performances des cellules GaP/c-Si nécessite des études complémentaires pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine de cette dégradation. La mesure du rendement quantique des cellules confirme que ce phénomène provient bien du substrat<sup>30,31</sup> et permet aussi de montrer le gain optique permis par le remplacement de l'émetteur de a-Si:H par du GaP. La mesure des performances électriques des cellules sous illumination montrent que les contacts électriques des deux faces des cellules sont aussi un facteur limitant. En plus de la forte résistance spécifique de contact entre le contact Al/ITO et GaP, les hétérojonctions Al/ITO/GaP/Si/a-Si:H/ITO/Al présentent une forte résistance série. L'optimisation de la résistance série et l'adaptation du procédé de réalisation des structures, pour éviter la dégradation du temps de vie des porteurs minoritaires dans le volume du silicium, sont deux étapes qui pourraient permettre l'obtention d'hétérostructures GaP/c-Si dont les performances surpassent celles de la référence a-Si:H/c-Si.

## ***Conclusion Chapitre V***

Les différentes études présentées ont permis de montrer dans un premier temps la qualité des hétérostructures GaP/c-Si réalisées par MEE-MBE avec et sans couche tampon de Si. L'utilisation d'une couche tampon de Si permet de limiter la formation de macles pendant la croissance de GaP. Cette limitation est aussi probablement due au transfert sous ultravide du substrat vers le réacteur MBE qui assure une très faible recontamination lors du transfert CVD-MBE. Nous avons montré que la désorientation du substrat mais aussi l'initiation de la croissance (par P ou Ga) sont deux paramètres qui influencent la structuration de surface des couches de GaP et aussi sa qualité cristalline. La réalisation et la caractérisation des contacts électriques de la face avant des structures a permis de montrer le fort potentiel d'optimisation des contacts électriques mais aussi la plus grande conductivité des couches minces de GaP par rapport aux couches minces de a-Si:H. La caractérisation des diodes Al/ITO/GaP(n)/Si(p)/Al met en évidence des résistances séries relativement élevées et de faibles résistances parallèles. Ces limitations ont été attribuées à la présence de niveaux pièges profonds dans le gap du Si (liés à une contamination métallique du volume du Si) et à l'obtention d'une interface GaP/Si possédant une forte densité d'APBs. La courbure de bande de conduction à l'interface GaP/Si semble aussi intervenir dans la limitation des performances des hétérojonctions. L'étude de la passivation de la face avant par la couche de GaP a permis d'observer un phénomène de dégradation lors du procédé de croissance qui limite le temps de vie des porteurs libres minoritaires dans les structures. La caractérisation des cellules PV n'ont pas permis de mesurer des rendements significatifs. Ceci peut être dû à un problème lors du procédé technologique de fabrication des cellules PV. Dans un second temps, des hétérostructures Al/ITO/GaP(n)/Si(p)/a-Si:H(i+p)/ITO/Al réalisées par MOCVD sont présentées et étudiées. Ces structures réalisées au LTM possèdent la même dégradation du temps de vie des porteurs minoritaires dans le volume du substrat que celle observée pour les structures MEE. Toutefois, les performances des cellules PV de ces trois hétérostructures sont nettement supérieures. La dégradation semble donc moins forte lors de croissance MOCVD que lors de croissance MBE. Ainsi, les différentes caractérisations indiquent plusieurs phénomènes limitant les performances des hétérojonctions GaP/Si et agissant directement sur le temps de vie effectif des porteurs minoritaires des structures étudiées: une limitation liée à la présence de contaminations métalliques dans le substrat générées lors des traitements thermiques et une limitation liée à l'interface GaP/Si (APBs et/ou neutralité électrique). Les structures réalisées par MOCVD ont tout de même permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 7% malgré les nombreuses optimisations qui restent encore à apporter. Ainsi, la compréhension des phénomènes de dégradation de la durée de vie dans les substrats lors de la réalisation des hétérojonctions est une première étape incontournable.

## ***Bibliographie Chapitre V***

1. Grassman, T. J. *et al.* Control and elimination of nucleation-related defects in GaP/Si(001) heteroepitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 232106 (2009).
2. Grassman, T. J. *et al.* Nucleation-related defect-free GaP/Si(100) heteroepitaxy via metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **102**, 142102–142102–4 (2013).
3. Hara, S. *et al.* Behavior of Ga atoms on Si(001) surface at high temperature. *Journal of Applied Physics* **98**, 083513 (2005).
4. Yamane, K. *et al.* Growth of pit-free GaP on Si by suppression of a surface reaction at an initial growth stage. *Journal of Crystal Growth* **311**, 794–797 (2009).
5. Yamane, K., Kawai, T., Furukawa, Y., Okada, H. & Wakahara, A. Growth of low defect density GaP layers on Si substrates within the critical thickness by optimized shutter sequence and post-growth annealing. *Journal of Crystal Growth* **312**, 2179–2184 (2010).
6. Corre, A. L. *et al.* Influence of oxygen incorporation on beryllium-doped InGaAs grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* **51**, 1597–1599 (1987).
7. Lin, D.-S., Ku, T.-S. & Sheu, T.-J. Thermal reactions of phosphine with Si(100): a combined photoemission and scanning-tunneling-microscopy study. *Surface Science* **424**, 7–18 (1999).
8. Wang, Y., Chen, X. & Hamers, R. J. Atomic-resolution study of overlayer formation and interfacial mixing in the interaction of phosphorus with Si(001). *Phys. Rev. B* **50**, 4534–4547 (1994).
9. Page, M. R. *et al.* Amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells with varying i-layer thickness. *Thin Solid Films* **519**, 4527–4530 (2011).

10. Ge, J., Ling, Z. P., Wong, J., Mueller, T. & Aberle, A. G. Optimisation of Intrinsic a-Si:H Passivation Layers in Crystalline-amorphous Silicon Heterojunction Solar Cells. *Energy Procedia* **15**, 107–117 (2012).
11. Ghahfarokhi, O. M., Maydell, K. von & Agert, C. Enhanced passivation at amorphous/crystalline silicon interface and suppressed Schottky barrier by deposition of microcrystalline silicon emitter layer in silicon heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **104**, 113901 (2014).
12. Borghesi, A., Pivac, B., Sassella, A. & Stella, A. Oxygen precipitation in silicon. *Journal of Applied Physics* **77**, 4169–4244 (1995).
13. Schmidt, J. A., Arce, R., Buitrago, R. H. & Koropecski, R. R. Light-induced defects in hydrogenated amorphous silicon studied by the constant-photocurrent method. *Phys. Rev. B* **55**, 9621–9627 (1997).
14. Zhang, F. *et al.* Pb/Zn/Pd ohmic contacts to p-GaP. *Materials Science and Engineering: B* **48**, 198–201 (1997).
15. Galván-Arellano, M., Díaz-Reyes, J. & Peña-Sierra, R. Ohmic contacts with palladium diffusion barrier on III–V semiconductors. *Vacuum* **84**, 1195–1198 (2010).
16. Park, S. *et al.* Effects of controllable process factors on Al rear surface bumps in Si solar cells. *Current Applied Physics* **12**, 17–22 (2012).
17. Joshi, S. M., Gösele, U. M. & Tan, T. Y. Improvement of minority carrier diffusion length in Si by Al gettering. *Journal of Applied Physics* **77**, 3858–3863 (1995).
18. Li, M. *et al.* Parameter optimization of silicon solar cell back surface field (BSF) formation. in **6984**, 69840X–69840X–4 (2008).
19. Meier, D. L. & Schroder, D. K. Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell. *IEEE Transactions on Electron Devices* **31**, 647–653 (1984).

20. Peternai, L., Jakabovič, J. & Michalka, M. Ohmic contacts to n- and p-type GaP. in *9th International Workshop APCOM* 157–160 (2003).
21. Hudait, M. K. & Krupanidhi, S. B. Transmission electron microscopic study of GaAs/Ge heterostructures grown by low-pressure metal organic vapor phase epitaxy. *Materials Research Bulletin* **35**, 125–133 (2000).
22. Beyer, A. *et al.* Influence of crystal polarity on crystal defects in GaP grown on exact Si (001). *Journal of Applied Physics* **109**, 083529–083529–6 (2011).
23. Volz, K. *et al.* GaP-nucleation on exact Si (001) substrates for III/V device integration. *Journal of Crystal Growth* **315**, 37–47 (2011).
24. Supplie, O. *et al.* Atomic scale analysis of the GaP/Si(100) heterointerface by *in situ* reflection anisotropy spectroscopy and *ab initio* density functional theory. *Phys. Rev. B* **90**, 235301 (2014).
25. Losee, D. L. Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers. *Journal of Applied Physics* **46**, 2204–2214 (1975).
26. Pal, A. *et al.* Electrical Characterization of GaP-Silicon Interface for Memory and Transistor Applications. *IEEE Transactions on Electron Devices* **60**, 2238–2245 (2013).
27. Yang, R. *et al.* Advanced *in situ* pre-Ni silicide (Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) cleaning at 65 nm to resolve defects in NiSi<sub>2</sub> modules. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **28**, 56–61 (2010).
28. M. Darnon *et al.* Investigation of Gallium Phosphide/Silicon Heterojunction for Solar Cells Application. (2014).
29. Muñoz, D. *et al.* Development of LASER fired contacts on silicon heterojunction solar cells for the application to rear contact structures. *Phys. Status Solidi (c)* **7**, 1029–1032 (2010).

30. Garcia-Tabarés, E., Garcia, I., Rey-Stolle, I., Algora, C. & Martín, D. Integration of III-V materials on silicon substrates for multi-junction solar cell applications. in *2011 Spanish Conference on Electron Devices (CDE)* 1–4 (IEEE, 2011). doi:10.1109/SCED.2011.5744190
31. Elisa García-Tabaré, I. G. Impact of a Metal–Organic Vapor Phase Epitaxy Environment on Silicon Substrates for III–V-on-Si Multijunction Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, (2012).

# Conclusion générale

Les études de la structure HET a-Si:H/c-Si reportées dans la littérature ont amenées à la conclusion que cette structure peut encore être optimisée. L'utilisation d'un matériau cristallin à grand gap et compatible avec la maille cristalline du silicium est une voie d'amélioration de plus en plus étudiée. La simulation d'hétérojonction GaP/Si a de plus récemment été reportée dans la littérature et montre l'intérêt naissant pour le GaP (cf. Chapitre I). Le phosphore de gallium possède les spécificités requises pour l'élaboration d'une hétérostructure se basant sur la structure HET a-Si:H/c-Si. Les premières informations donnés dans la littérature ont montré que la croissance d'hétérostructures GaP/Si possédant une faible densité de défauts de nucléation (APDs, SFs, MTs) et de dislocations nécessite de nombreuses précautions mais reste parfaitement envisageable. La maîtrise des paramètres de dépôts et la mise au point d'une séquence d'épitaxie MEE (ou ALE) permettent le contrôle de la croissance du GaP sur Si(100) à l'échelle atomique et l'obtention d'une nucléation 2D.

En partant des bases fournies par la littérature, la simulation et l'étude expérimentale des propriétés optiques de couches minces de a-Si:H et de GaP sur c-Si a permis de démontrer le gain apporté par l'utilisation du GaP comme émetteur. La simulation des structures GaP(p)/c-Si(n) démontre un diagramme de bandes présentant un effet de champ à l'interface GaP/Si qui limite fortement le courant et ne permet pas un effet PV observable. La simulation de structures HET a-Si:H(n)/c-Si(p) et GaP(n)/Si(p) grâce au programme AFORS-HET a permis de quantifier les gains potentiels en termes de densité de courant  $J_{sc}$  (+1,8 mA/cm<sup>2</sup>) et de tension  $V_{oc}$  (+ 56 mV) qui peuvent être obtenues. L'origine du gain en tension est lié au raccord de bandes de la structure GaP(n)/c-Si(p) qui permet d'obtenir un effet de champ beaucoup plus importante à l'interface. L'utilisation d'un émetteur de GaP doit permettre une augmentation du rendement global de 2,4% par rapport à une structure HET a-Si:H/c-Si. Les résultats de la simulation montrent que la structure GaP(n)/c-Si(p) est moins sensible que la structure a-Si:H(n)/c-Si(p) aux variations du dopage, de la densité de défauts d'interface et de l'épaisseur de l'émetteur. Les optimisations de la structure HET permises par l'utilisation d'un émetteur de GaP sont directement reliées au grand gap du GaP et à l'effet de champ qu'il produit. La simulation indique que les meilleures performances seront obtenues pour les faibles épaisseurs (< 20 nm) et les forts dopages (> 1x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>).

L'étude bibliographique relative à la préparation chimique de la surface de silicium et l'étude expérimentale menée ont permis l'élaboration d'une préparation chimique de surface simplifiée, reproductible et l'obtention d'une surface possédant les spécificités recherchées (surface monodomaine). L'étude de la structuration des surfaces de Si(100) a permis de présenter les trois phénomènes à prendre en compte dans l'étude des surfaces de Si :

- Les contraintes de surface qui dépendent de la désorientation du substrat de Si.
- Le phénomène de diffusion anisotrope dépendant de la température.
- La nature des liaisons et le taux de couverture de la surface des substrats de silicium.

L'étude de ces trois phénomènes a permis de réaliser des couches de Si sur Si(100) possédant une surface majoritairement mono-domaine (à marches diatomiques) et faiblement rugueuse grâce à l'utilisation d'un substrat fortement désorienté.

La dernière étape de ce travail a permis de montrer que la réalisation d'une couche tampon de Si sur le substrat (avant une reprise d'épitaxie III-V par MBE) et le transfert sous UHV de l'échantillon, du réacteur UHV-CVD(Si) vers le réacteur MBE (III-V) permettent de limiter la re-contamination de la surface et la formation de MTs lors de la croissance de GaP. Les différentes études structurales présentées ont permis de démontrer l'optimisation apportée à la croissance de GaP non dopé et dopé sur Si réalisées par MEE. L'ajustement des paramètres de croissance lors de la phase de nucléation a permis une forte diminution de la fraction volumique de macles mesurée dans GaP et une amélioration significative de la rugosité moyenne de la surface de la couche mince de GaP (RMS équivalente à celle obtenue dans le cas d'une homoépitaxie). Toutefois, des analyses TEM et STM ont révélées une forte densité d'APBs à l'interface GaP/Si et démontrent que l'obtention d'une interface GaP/Si exempte de défauts de nucléation reste difficile. La réalisation des contacts électriques Al/ITO sur GaP(n) et la plus grande conductivité du GaP a permis réduire la résistance de contact par rapport à a-Si:H. L'étude électrique des hétérostructures MEE GaP/Si via la caractérisation de diodes Al/ITO/GaP(n)/Si(p)/Al a mis en évidence la présence de niveaux pièges profonds dans le Si. Ces pièges sont attribués à une contamination métallique du volume du Si ainsi qu'à la présence d'APBs à l'interface GaP/Si. La courbure de bande de conduction à l'interface GaP/Si semble aussi intervenir dans la limitation des performances des jonctions mais elle est fortement diminuée par le dopage élevé de la couche de GaP. L'étude du temps de vie effectif dans les structures MEE a permis d'observer un phénomène qui semble lié au procédé de dépôt et limite le temps de vie des porteurs libres minoritaires dans les structures. Des hétérostructures réalisées par MOCVD au LTM montrent la même limitation du temps de vie des porteurs minoritaires dans le volume du substrat mais avec un effet limité. L'étude des structures réalisées par MEE ont permis de donner des éléments de solution permettant de réduire les limitations des hétérostructures GaP/Si : l'optimisation de la phase de nucléation du GaP sur Si lors de la croissance (limitation de la formation d'APDs), la croissance d'une couche tampon de Si et l'optimisation du traitement thermique avant la croissance de GaP (limitation de la durée et de la température). Les structures réalisées par MOCVD ont permis l'obtention de rendements de l'ordre de 7% malgré les nombreuses optimisations qui sont encore à apporter.

# Perspectives

La simulation d'hétérojonction sous AFHORS-HET a permis d'identifier certains problèmes intrinsèques aux structures HET GaP/Si. Toutefois, AFORS-HET est limité dans la modélisation et le traitement des défauts d'interface. Or, l'étude expérimentale a mis en évidence l'intérêt qui doit être apporté à ces défauts. Ainsi, l'approfondissement de l'étude de la structure GaP/Si via SILVACO permettrait une meilleure compréhension des phénomènes observés expérimentalement.

L'étude de la structuration de surface de Si après le dépôt de la première monocouche de Ga (non dopée) est un élément déterminant pour la phase de nucléation. L'étude en température de l'évolution de la structuration de la surface de Si après l'adsorption de Ga permettrait de favoriser la formation d'un mono-domaine entraînant la limitation de la formation d'APDs. Après cette première étape, l'étude de la réaction de la surface Ga/Si avec le phosphore permettrait un ajustement très fin des conditions de nucléation du GaP favorisant une croissance 2D. L'optimisation de la nucléation pourrait ainsi permettre une diminution de la contribution des APDs aux pertes en courant sous la forme d'une résistance série élevée. En parallèle, cette étude pourra être complétée par l'étude d'une étape de traitement thermique flash à très haute température (>1000°C) avant la croissance. Ce traitement thermique couramment utilisé pour l'homoépitaxie de Si doit permettre de retrouver un temps de vie effectif correct dans le substrat.

L'amélioration de la prise de contacts électriques en face avant et en face arrière est aussi un élément critique. La mise au point d'un protocole de métallisation adapté à la croissance GaP/Si est un point clé. L'étude de la réalisation du BSF et de la prise de contact en face arrière de la structure devra être effectuée pour diminuer les limitations en courant observées. De plus, l'utilisation d'un contact électrique classique sur III-V réalisé sur le GaP devrait permettre de retirer la couche d'ITO permettant une optimisation électrique et optique de la face avant non négligeable.



# Résumé

L'objectif de ce travail de thèse a été d'étudier une alternative à la cellule photovoltaïque à hétérojonction classique de silicium amorphe/cristallin avec un matériau (GaP) qui permettrait une amélioration de rendement grâce à ses propriétés optiques et électriques. L'étude du potentiel des hétérojonctions GaP/Si pour des applications PV nous a amené à étudier chacun des aspects critiques inhérents à leur réalisation. La préparation chimique de la surface des substrats et les mécanismes qui contrôlent la structuration de la surface de Si(100) ont été étudiés afin d'obtenir une surface de silicium mono-domaine (à marches diatomiques) et faiblement rugueuse par homoépitaxie (dépôts par UHV-CVD). Cette étude a été complétée par l'étude de l'influence de la préparation de surface (préparation chimique et homoépitaxie) du substrat sur la qualité cristalline du GaP déposé en deux étapes par MEE et MBE. La croissance de GaP par MEE a par la suite été effectuée sur des substrats de Si(100) ayant uniquement subi une préparation chimique de surface. Les paramètres de la séquence de croissances MEE ont été étudiés et ajustés afin d'optimiser la phase de nucléation du GaP. La qualité structurale des dépôts a été évaluée par des caractérisations par AFM et DRX. Les couches minces de faibles épaisseurs (20nm) présentent une faible rugosité de surface équivalente à une homoépitaxie et une fraction volumique de MTs inférieure à la limite de détection. La croissance MEE permet d'assurer une nucléation 2D. Cependant les caractérisations par TEM et STM révèlent la présence de parois d'antiphase. En parallèle, la simulation de structures HET GaP/Si (effectuée grâce au programme AFORS-HET) et la réalisation de diodes et de démonstrateurs cellules GaP/Si ont permis de démontrer les optimisations apportées par l'utilisation d'un émetteur de GaP. Ces composants ont été étudiés par caractérisations optiques et électriques. Nous avons constaté une limitation des performances due à la présence de pièges à l'interface et dans le volume. Ces différentes études ont donc permis d'identifier les verrous technologiques à lever pour exploiter pleinement les cellules à hétérojonctions GaP sur silicium afin d'obtenir des hauts rendements photovoltaïques.



# Abstract

The main objective of this thesis is to study an alternative to conventional amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell using gallium phosphide (GaP) as an emitter layer. This would allow a performance improvement because of its optical and electrical properties. The potential of GaP/Si heterojunction solar cells have been evaluated by studying each of the critical issues inherent to their fabrication process. The chemical preparation of the substrates surface and the mechanisms controlling the structure of the Si (100) surface have been studied in order to obtain a single domain silicon surface (with diatomic steps) and slightly roughened by homoepitaxy (UHV-CVD). This work was completed by the study of the impact of surface preparation (chemical preparation and homoepitaxy) of the substrate on the crystalline quality of GaP deposited in two steps by MBE and MEE. The growth of GaP by MEE was subsequently carried out on Si(100) substrates having only undergone a chemical surface preparation. MEE growth sequence parameters were studied and adjusted to optimize GaP nucleation. The structural quality of the thin films was evaluated by AFM and XRD characterizations. Thin films of 20 nm have lower surface roughness equivalent to an homoepitaxy and a volume fraction of MTs below the detection limit. The MEE growth ensures a 2D nucleation. However, TEM and STM characterizations reveal the presence of antiphase boundaries. In parallel, simulations of the structure HET GaP/Si (with AFORS-HET) have been performed to evaluate the potential of the structure. First, diodes and demonstrator cells with GaP/Si junction have been fabricated and optically/electrically characterized. Limitations in performance due to the presence of traps at the interface and silicon volume degradation have been observed. All this work has allowed us to identify the technological issues to overcome in order to fully exploit the GaP/Si heterojunction cells to improve solar cell performance.



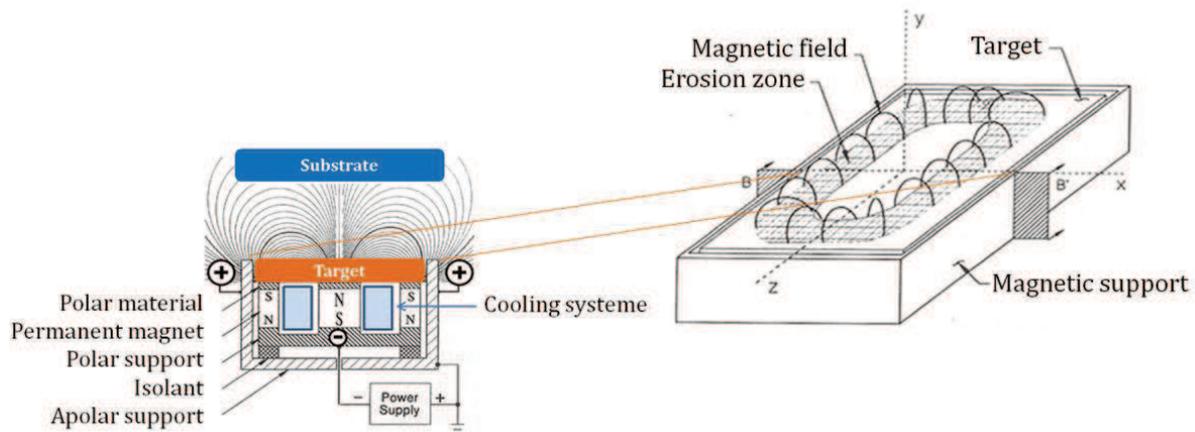
# Annexe Chapitre II

## *Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron*

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est assez simple : après avoir fait le vide ( $\sim 10^{-5}$  mBar), on introduit de l'argon (Ar) dans l'enceinte de pulvérisation. L'échantillon est placé au niveau de l'anode et la cible au niveau de la cathode. L'application d'un courant continu entre les deux électrodes crée un plasma (ionisation de Ar en  $Ar^+$ ) que l'on peut visualiser grâce à l'apparition d'une décharge dite électroluminescente. Les ions  $Ar^+$  ( $\sim 1\%$  du nombre total d'atome présents dans l'enceinte) attirés par la cathode, viennent la percuter à grande vitesse. Sous le choc et les transferts de quantité de mouvement, des atomes de la cible sont éjectés ainsi que des électrons secondaires qui vont entretenir le plasma. Les atomes éjectés vont se condenser sur les surfaces qu'ils rencontrent, d'où l'obtention d'une couche mince.

Il existe trois principaux types de réacteurs utilisant la technique de pulvérisation cathodique <sup>1</sup>:

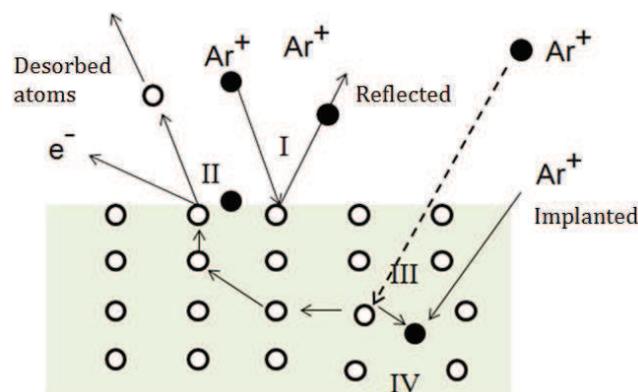
- La pulvérisation diode : c'est la méthode la plus simple, mais elle est peu efficace car les vitesses de dépôt sont faibles. De plus, elle permet seulement de déposer des matériaux conducteurs et la température de formation du dépôt est élevée ( $400^\circ C$ ).
- La pulvérisation triode : le plasma est entretenu indépendamment de la cible grâce à l'utilisation d'une seconde cathode chauffée (généralement en tungstène) permettant l'émission d'électrons. L'ajout de bobines permet d'orienter les électrons créés par cette deuxième cathode.
- La pulvérisation magnétron : de puissants aimants sont placés derrière la cible (cf. Figure 96). Les lignes de champs magnétiques qui en résultent sont perpendiculaires au champ électrique. La force créée produit une accélération inversement proportionnelle à la masse. Ainsi, les ions  $Ar^+$ , dont la masse est importante, ne subissent pas cette force. Par contre les électrons, de masse négligeable, sont déviés suivant une trajectoire cycloïdale autour des lignes de champ magnétique. Le libre parcours moyen des électrons à proximité de la cathode augmente, augmentant la probabilité d'ionisation des atomes d'argon. On peut donc obtenir une vitesse de dépôt plus élevée même à basse pression.



**Figure 96 - Schéma d'une cathode magnétron avec vue en coupe. Tirée de D. Glocker et S. Shah <sup>2</sup>.**

Si on s'intéresse maintenant aux interactions entre les ions  $\text{Ar}^+$  et la surface de la cathode, trois phénomènes peuvent se produire et sont représentés par la Figure 97 :

- L'ion peut être réfléchi avec ou sans neutralisation (I).
- L'ion peut être adsorbé à la surface de la cathode (II), désorbant par effet mécanique un atome et un ou plusieurs électrons secondaires. C'est le phénomène recherché.
- L'ion peut être absorbé par la cathode (III). On parle donc d'implantation ionique. La structure de la cible est déformée localement (IV). Un atome de la cible est éjecté de même qu'un ou plusieurs électrons secondaires.



**Figure 97 - Schéma des différentes réactions ayant lieu à la surface de la cible, tirée et modifiée de <sup>3</sup>.**

L'atome désorbé vient alors s'adsorber sur le substrat avec une énergie proche de celle qui lui a été initialement cédée. Si cette énergie est suffisante, l'atome peut diffuser à la surface du substrat jusqu'à ce qu'il trouve un site définitif d'adsorption, ou qu'il soit désorbé <sup>2</sup>. Si l'atome est adsorbé, il se met alors en place une phase de nucléation puis une phase de croissance à la suite de laquelle la couche mince est formée.

Bibliographies :

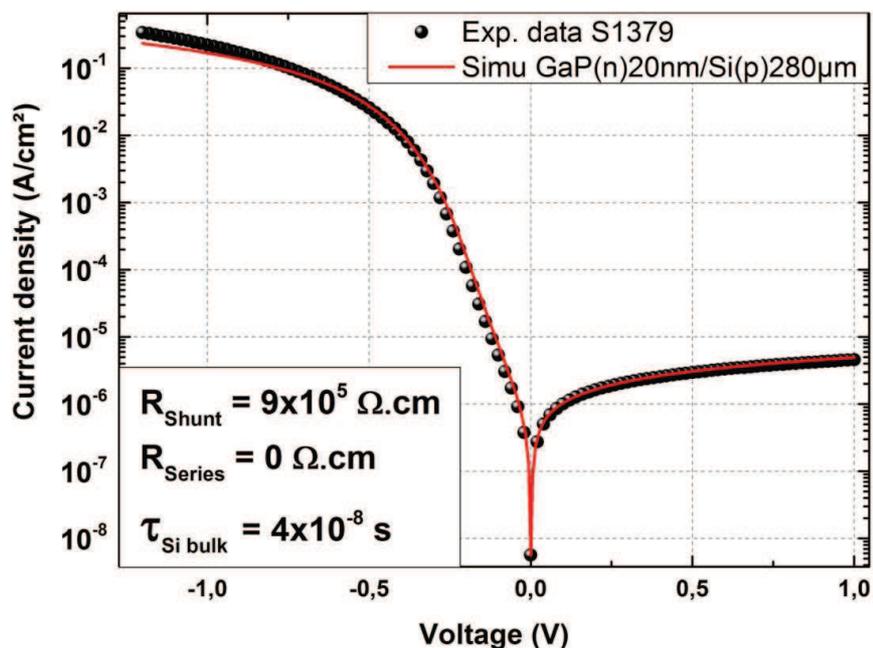
1. Christian Monasterski. *Pulvérisation cathodique industrielle*. (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005).
2. D Glocker & S Shah. *Handbook of Thin Film Process Technology, CD-ROM*. at <http://www.crcpress.com/product/isbn/9780750304092>
3. Alain BILLARD & Frédéric PERRY. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'Ingénieur* (2005).



# Annexe Chapitre V

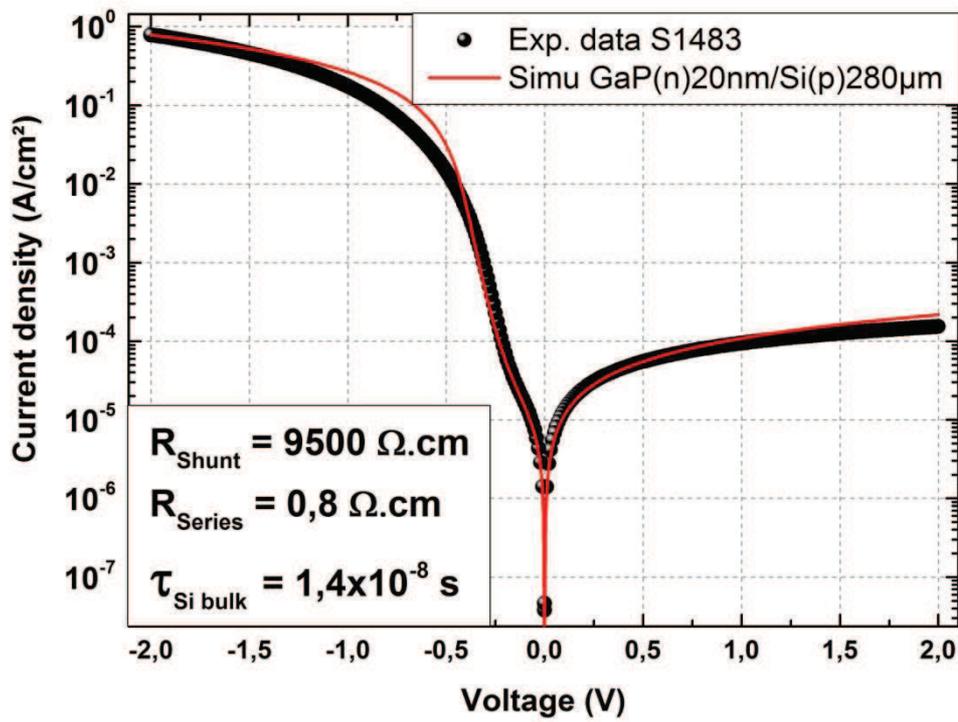
## Ajustements linéaires des caractéristiques $J(V)$ via AFORS-HET

a) Ajustement linéaire de la caractéristique  $J(V)$  de la structure S1379



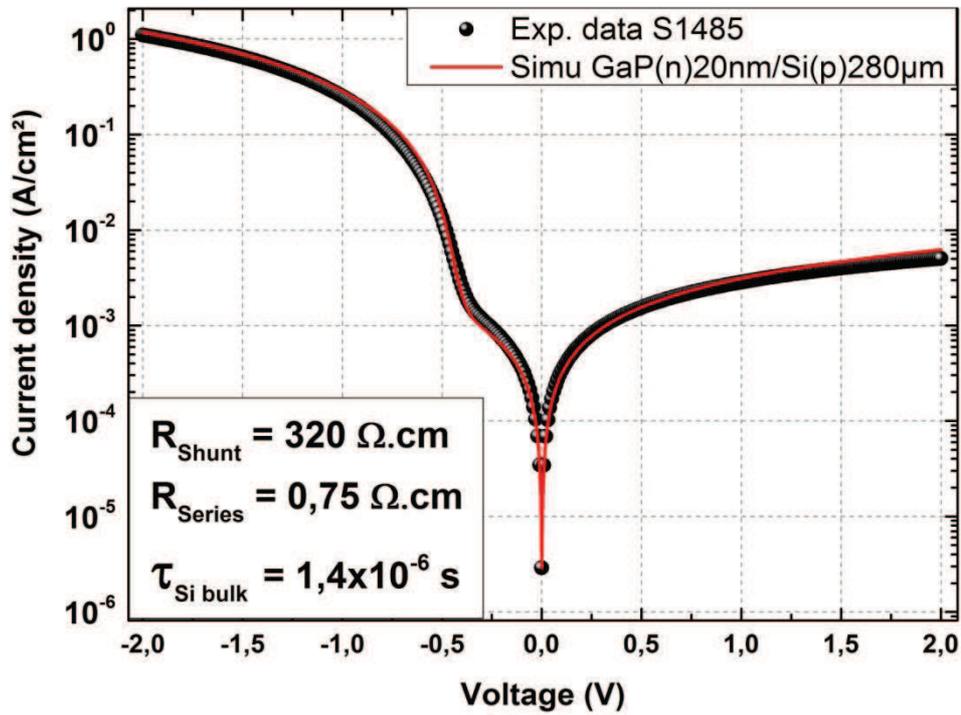
Fit_S1379	GaP(n)	c-Si Def. Layer	c-Si(p)
Thickness	20 nm	1 nm	280 µm
Electron mobility (cm²/Vs)	200	0.5	1450
Hole mobility (cm²/Vs)	100	0.5	450
Doping concentration of acceptor (cm⁻³)	0	1x10¹²	1.1x10¹⁴
Doping concentration of donor (cm⁻³)	2x10¹⁸	0	0
Total Gaussian density of states $N_{it}$ (cm⁻³)		7x10¹⁹	-
Gaussian peak energy (eV) donors ; acceptors		0,5612; 0,7612	-
Standard deviation (eV)		0,2	-
Capture cross section for donor states (cm²) donors ; acceptors		3x10⁻¹⁵; 3x10⁻¹⁴	-
Capture cross section for acceptor states (cm²) donors ; acceptors		3x10⁻¹⁴; 3x10⁻¹⁵	-
Total midgap density of states (cm⁻³)	-	-	2.5x10¹⁴
Switch over energy (eV)	-	-	0,5612
Standard deviation (eV)	-	-	0,15
Capture cross section for donor states (cm²) donors ; acceptors	-	-	-
Capture cross section for acceptor states (cm²) donors ; acceptors	-	-	1x10⁻¹⁴; 1x10⁻¹⁴

b) Ajustement linéaire de la caractéristique J(V) de la structure S1483



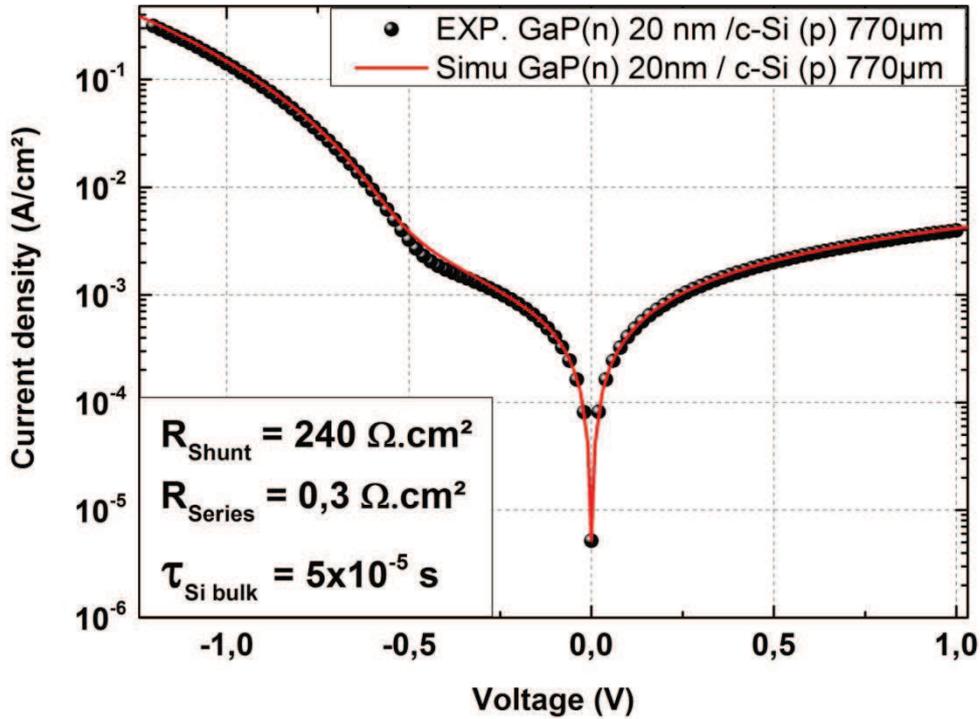
Fit_S1483	GaP(n)	c-Si Def. Layer	c-Si(p)
Thickness	20 nm	1 nm	280 µm
Electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	200	0.5	1050
Hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	100	0.5	150
Doping concentration of acceptor (cm <sup>-3</sup> )	0	1x10 <sup>12</sup>	9x10 <sup>14</sup>
Doping concentration of donor (cm <sup>-3</sup> )	5x10 <sup>18</sup>	0	0
Total Gaussian density of states N <sub>it</sub> (cm <sup>-3</sup> )		4.5x10 <sup>19</sup>	-
Gaussian peak energy (eV) donors ; acceptors		0,5612;0,7612	-
Standard deviation (eV)		0,2	-
Capture cross section for donor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors		3x10 <sup>-15</sup> ; 3x10 <sup>-14</sup>	-
Capture cross section for acceptor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors		3x10 <sup>-14</sup> ; 3x10 <sup>-15</sup>	-
Total midgap density of states (cm <sup>-3</sup> )	-	-	7x10 <sup>14</sup>
Switch over energy (eV)	-	-	0,5612
Standard deviation (eV)	-	-	0,15
Capture cross section for donor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	-	-	-
Capture cross section for acceptor states (cm <sup>2</sup> ) donors ; acceptors	-	-	1x10 <sup>-14</sup> ; 1x10 <sup>-14</sup>

c) Ajustement linéaire de la caractéristique J(V) de la structure S1485



Fit_S1485	GaP(n)	c-Si Def. Layer	c-Si(p)
Thickness	20 nm	1 nm	280 µm
Electron mobility(cm²/Vs)	200	0.5	1100
Hole mobility (cm²/Vs)	100	0.5	200
Doping concentration of acceptor (cm⁻³)	0	1x10¹²	5x10¹⁴
Doping concentration of donor (cm⁻³)	5x10¹⁹	0	0
Total Gaussian density of states N <sub>it</sub> (cm⁻³)		1.5x10¹⁹	-
Gaussian peak energy (eV) donors ; acceptors		0,5612;0,7612	-
Standard deviation (eV)		0,2	-
Capture cross section for donor states (cm²) donors ; acceptors		3x10⁻¹⁵; 3x10⁻¹⁴	-
Capture cross section for acceptor states (cm²) donors ; acceptors		3x10⁻¹⁴; 3x10⁻¹⁵	-
Total midgap density of states (cm⁻³)	-	-	7x10¹¹
Switch over energy (eV)	-	-	0,5612
Standard deviation (eV)	-	-	0,15
Capture cross section for donor states (cm²) donors ; acceptors	-	-	-
Capture cross section for acceptor states (cm²) donors ; acceptors	-	-	1x10⁻¹⁴; 1x10⁻¹⁴

d) Ajustement linéaire de la caractéristique J(V) de la structure LTM GaP(20nm)



Fit_LTM_20nm	GaP(n)	c-Si Def. Layer	c-Si(p)
Thickness	20 nm	1 nm	770 µm
Electron mobility(cm²/Vs)	200	0.5	1000
Hole mobility (cm²/Vs)	100	0.5	150
Doping concentration of acceptor (cm⁻³)	0	1x10¹²	7x10¹²
Doping concentration of donor (cm⁻³)	1x10¹⁷	0	0
Total Gaussian density of states N <sub>it</sub> (cm⁻³)		1.5x10¹⁹	-
Gaussian peak energy (eV) donors ; acceptors		0,5612;0,7 612	-
Standard deviation (eV)		0,2	-
Capture cross section for donor states (cm²) donors ; acceptors		3x10⁻¹⁵; 3x10⁻¹⁴	-
Capture cross section for acceptor states (cm²) donors ; acceptors		3x10⁻¹⁴; 3x10⁻¹⁵	-
Total midgap density of states (cm⁻³)	-	-	2x10¹¹
Switch over energy (eV)	-	-	0,5612
Standard deviation (eV)	-	-	0,15
Capture cross section for donor states (cm²) donors ; acceptors	-	-	-
Capture cross section for acceptor states (cm²) donors ; acceptors	-	-	1x10⁻¹⁴; 1x10⁻¹⁴

# Communications

## *Articles dans des revues avec comité de lecture répertoriées dans les bases de données internationales.*

2012

C. Cornet, T. Nguyen Thanh, **T. Quinci**, S. Almosni, T. Rohel, J. Kuyyalil, A. Rambaud, A. Létoublon, N. Bertru, O. Durand and A. Le Corre, "Preferential incorporation of substitutional nitrogen near the atomic step edges in diluted nitride alloys", Appl. Phys. Lett. 101, 251906 (2012). I. f.: 3.8.

T. Nguyen Thanh, C. Robert, A. Létoublon, C. Cornet, **T. Quinci**, E. Giudicelli, S. Almosni, N. Boudet, A. Ponchet, J. Kuyyalil, M. Danila, O. Durand., N. Bertru, A. Le Corre, "Synchrotron X-ray diffraction analysis for quantitative defect evaluation in GaP/Si nanolayers", Thin Solid Films (2012).

2013

**T. Quinci**, J. Kuyyalil, T. Nguyen Thanh, Y. Ping Wang, A. Létoublon, T. Rohel, K. Tavernier, N. Chevalier, O. Dehaese, M. Baudrit, Y. Veschetti, N. Boudet, J.F. Bérrar, S. Loualiche, J. Even, N. Bertru, A. Le Corre, O. Durand and C. Cornet. "Defect limitation in epitaxial GaP on bisteped Si surface using UHVCVD-MBE growth cluster." Journal of Crystal Growth Volume 380, 1 October 2013, Page 157-162.

J. Kuyyalil, T. Nguyen Thanh, **T. Quinci**, S. Almosni, A. Létoublon, T. Rohel, N. Bertru, A. Le Corre, O. Durand and C. Cornet. "Nitrogen-phosphorus competition in the molecular beam epitaxy of GaPN". Journal of Crystal Growth, Volume 377, 15 August 2013, Pages 17-21.

Almosni S., Robert C., Nguyen T. T., Cornet C., Létoublon A., **Quinci T.**, Levallois C., Perrin M., Kuyyalil J., Pedesseau L., Balocchi A., Barate P., Even J., Jancu J.-M., Bertru N., Marie X., Durand O., Le Corre A. "Evaluation of InGaPN and GaAsPN materials lattice-matched to Si for multi-junction solar cells." Journal of Applied Physics, 113 12, 123509 (2013).

## *Communications avec actes dans un congrès international. Proceedings jugés avec les procédures des revues régulières.*

2013

S. Almosni, C. Cornet, **T. Quinci**, T. Nguyen Thanh, J. Kuyyalil, P. Rale, L. Lombez, J.-F. Guillemoles, J. Stodolna, A. Ponchet, C. Robert, Y. Ping Wang, A. Létoublon, M. Baudrit, Y. Veschetti, N. Boudet, C. Levallois, N. Bertru, O. Durand and A. Le Corre, "UHVCVD-MBE growth cluster for III-N-V/Si solar cells", IPRM, CSW 2013, Kobe, Japan (2013).

2015

Renaud Varache, Maxime Darnon, Médéric Descazeaux, **Thomas Quinci**, Mickael Martin, Thierry Baron Delfina Muñoz, « c-Si/GaP heterojunction solar cells: limitation brought by bulk c-Si », Oral presentation at SiliconPV 2015.

***Communications avec actes dans un congrès international (proceedings).***

2013

Jithesh Kuyyalil, Tra Nguyen Thanh, **Thomas Quinci**, Charles Cornet, Antoine Létoublon, Y. Ping Wang, Julien Stodolna, Francois Demangeot, Anne Ponchet, Nicolas Bertru, Olivier Durand, Alain Le Corre, “Growth of GaP on biatomic Si steps using a UHVCVD-MBE cluster”, 17th European Molecular Beam Epitaxy Workshop Euro-MBE 2013, 10-13 03 2013, Levi, Finland, oral presentation.

Charles Cornet, Tra Nguyen Thanh, **Thomas Quinci**, Samy Almosni, Jithesh Kuyyalil, Antoine Létoublon, Nicolas Bertru, Olivier Durand, Alain Le Corre, “Enhanced incorporation of nitrogen on atomic step edges adsorption sites in diluted nitrides alloys”, 17th European Molecular Beam Epitaxy Workshop Euro-MBE 2013, 10-13 03 2013, Levi, Finland, Poster.

O.Durand, C. Robert, T. Nguyen Thanh, S. Almosni, **T. Quinci**, J. Kuyyalil, C. Cornet, A. Létoublon, C. Levallois, J.-M. Jancu, J. Even, L. Pédesseau, M. Perrin, N.Bertru, A. Sakri, N. Boudet, A. Ponchet, P. Rale, L. Lombez, J.-F. Guillemoles, X. Marie, A. Balocchi, P. Turban, S. Tricot, Mircea Modreanu, S. Loualiche, A. Le Corre, Structural and optical properties of (In,Ga)As/GaP quantum dots and (GaAsPN/GaPN) diluted-nitride nanolayers coherently grown onto GaP and Si substrates for photonics and photovoltaics applications, Photonics west 2013 San Francisco (2013-02-06), SPIE, Photonics West 2013 OPTO OE113 Quantum Sensing and nanophotonic Devices X, Invited talk.

***Communications dans les conférences internationales.***

2012

S. Almosni, C. Robert, **T. Quinci**, T. Nguyen Thanh, C. Cornet, A. Létoublon, C. Levallois, J. Even, J.M. Jancu, N. Bertru, O. Durand and A. Le Corre, “Evaluation of InGaP(N) and GaAsP(N) materials lattice-matched to Si for multi-junction solar cells.” 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), September 23-28, 2012, Nara, Japan. Poster

S. Almosni, C. Robert, **T. Quinci**, T. Nguyen Thanh, C. Cornet, C. Levallois, A. Létoublon, J. Even, J.M. Jancu, N. Bertru, O. Durand and A. Le Corre, “Evaluation of InGaP(N) and Ga(As)P(N) materials lattice-matched to Si for multi-junction solar, cells”, Poster at international MBE conference 2012, Nara, Japan (2012).

2013

Charles Cornet, Tra Nguyen Thanh, **Thomas Quinci**, Samy Almosni, Jithesh Kuyyalil, Antoine Létoublon, Nicolas Bertru, Olivier Durand, Alain Le Corre, “Enhanced incorporation of nitrogen on atomic step edges adsorption sites in diluted nitrides alloys”, 17th European Molecular Beam Epitaxy Workshop Euro-MBE 2013, 10-13 03 2013, Levi, Finland, Poster.

***Communications dans les conférences et séminaires nationaux.***

2012

S. Almosni, C. Robert, C. Cornet, C. Levallois, **T. Quinci**, A. Létoublon, J. Even, J.M. Jancu, O. Durand and A. Le Corre., “Potentiality of InGaPN and GaAsPN for tandem solar cells on silicon” Poster at international PVTc, Aix-en-Provence, France (2012)

**T. Quinci**, J. Kuyyalil, T. Nguyen Thanh, C. Cornet, A. Létoublon, N. Bertru, O. Durand and A. Le Corre, “ Growth of III-V GaP on biatomic Si steps using a UHVCVD-MBE cluster ”, poster at JNPV 2012, Chantilly, France (2012).

C. Cornet, O. Durand, A. Létoublon, C. Robert, T. Nguyen Thanh, S. Almosni, **T. Quinci**, Y. Ping Wang, J. Kuyyalil, L. Pédesseau, M. Perrin, C. Levallois, S. Boyer-Richard, J.-P. Burin, Y. Léger, H. Folliot, J. Even, J.-M. Jancu, S. Loualiche, N. Bertru and A. Le Corre, “ Emetteurs/absorbeurs optiques sur silicium : intégration pseudomorphique de semi-conducteurs III-V” Invited talk at IPR (2012).

T. Nguyen Thanh, C. Robert, A. Létoublon, C. Cornet, **T. Quinci**, E. Giudicelli, S. Almosni, N. Boudet, A. Ponchet, J. Kuyyalil, M. Danila, O. Durand., N. Bertru and A. Le Corre, “Synchrotron X-ray diffraction complementary peak analysis for quantitative defect evaluation in GaP/Si nanolayers”, Talk at EMRS 2012, Strasbourg, France (2012).

C. Robert, T. Nguyen Thanh, S. Almosni, **T. Quinci**, M. Perrin, C. Cornet, J. Even, J.M. Jancu, A. Létoublon, C. Levallois, O. Durand and A. Le Corre, “Dilute nitride GaNAsP for photonic applications on silicon”, Poster ISTN2012 : International Symposium on nitrides, Saint Malo, France, June 3th-6th 2012

S. Almosni, C. Robert, T. Nguyen Thanh, C. Cornet, A. Létoublon, C. Levallois, **T. Quinci**, J. Even, J.M. Jancu, O. Durand and A. Le Corre, “InGaPN and GaAsPN layers for tandem solar cells on silicon”, Poster at EMRS 2012, Strasbourg, France, (2012).

S. Almosni, C. Robert, C. Cornet, C. Levallois, **T. Quinci**, A. Létoublon, J. Even, J.M. Jancu, O. Durand and A. Le Corre, “Potentiality of GaAsPN and InGaPN for photovoltaic applications”, Poster at PVTc 2012, Thin films and advanced silicon solutions, Aix-en-provence, France, (2012).

2013

**T. Quinci**, R. Varache, Y. Ping Wang , C. Cornet, A. Létoublon, D. Munoz, M. Baudrit, O. Durand<sup>1</sup>, and A. Le Corre. “New concept of photovoltaic heterostructure GaP/Si : AFORS-HET simulation and first pseudomorphic approach.” poster at JNPV 2013, Dourdan, France (2013).

C. Cornet, C. Robert, S. Almosni, T. Nguyen Thanh, **T. Quinci**, A. Létoublon, M. Perrin, J. Even, N. Bertru, A. Balocchi, P. Barate, X. Marie, O. Durand and A. Le Corre, “GaAsPN compounds for Si photonics”, Proceedings of the Workshop “Silicon & Photonics”, Rennes June 11-12, 2013.





## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse:**

Composant photovoltaïque innovant à base d'hétérojonction GaP/Si

**Nom Prénom de l'auteur : QUINCI THOMAS**

**Membres du jury :**

- Monsieur ALCUBILLA Ramon
- Monsieur BARON Thierry
- Monsieur KLEIDER Jean-Paul
- Madame MUÑOZ Delfina
- Monsieur HARMAND Jean-Christophe
- Monsieur LE CORRE ALAIN
- Monsieur LETOUBLON Antoine

**Président du jury :**

Jean-Paul KLEIDER

**Date de la soutenance : 02 Juillet 2015**

Reproduction de la these soutenue

- Thèse pouvant être reproduite en l'état  
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 02 Juillet 2015

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI





## Résumé

L'objectif de ce travail de thèse a été d'étudier une alternative à la cellule photovoltaïque à hétérojonction classique de silicium amorphe/cristallin avec un matériau (GaP) qui permettrait une amélioration de rendement grâce à ses propriétés optiques et électriques. L'étude du potentiel des hétérojonctions GaP/Si pour des applications PV nous a amené à étudier chacun des aspects critiques inhérents à leur réalisation. La préparation chimique de la surface des substrats et les mécanismes qui contrôlent la structuration de la surface de Si(100) ont été étudiés afin d'obtenir une surface de silicium mono-domaine (à marches diatomiques) et faiblement rugueuse par homoépitaxie (dépôts par UHV-CVD). Cette étude a été complétée par l'étude de l'influence de la préparation de surface (préparation chimique et homoépitaxie) du substrat sur la qualité cristalline du GaP déposé en deux étapes par MEE et MBE. La croissance de GaP par MEE a par la suite été effectuée sur des substrats de Si(100) ayant uniquement subi une préparation chimique de surface. Les paramètres de la séquence de croissances MEE ont été étudiés et ajustés afin d'optimiser la phase de nucléation du GaP. La qualité structurale des dépôts a été évaluée par des caractérisations par AFM et DRX. Les couches minces de faibles épaisseurs (20nm) présentent une faible rugosité de surface équivalente à une homoépitaxie et une fraction volumique de MTs inférieure à la limite de détection. La croissance MEE permet d'assurer une nucléation 2D. Cependant les caractérisations par TEM et STM révèlent la présence de parois d'antiphase. En parallèle, la simulation de structures HET GaP/Si (effectuée grâce au programme AFORS-HET) et la réalisation de diodes et de démonstrateurs cellules GaP/Si ont permis de démontrer les optimisations apportées par l'utilisation d'un émetteur de GaP. Ces composants ont été étudiés par caractérisations optiques et électriques. Nous avons constaté une limitation des performances due à la présence de pièges à l'interface et dans le volume. Ces différentes études ont donc permis d'identifier les verrous technologiques à lever pour exploiter pleinement les cellules à hétérojonctions GaP sur silicium afin d'obtenir des hauts rendements photovoltaïques.

## Abstract

The main objective of this thesis is to study an alternative to conventional amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell using gallium phosphide (GaP) as an emitter layer. This would allow a performance improvement because of its optical and electrical properties. The potential of GaP/Si heterojunction solar cells have been evaluated by studying each of the critical issues inherent to their fabrication process. The chemical preparation of the substrates surface and the mechanisms controlling the structure of the Si (100) surface have been studied in order to obtain a single domain silicon surface (with diatomic steps) and slightly roughened by homoepitaxy (UHV-CVD). This work was completed by the study of the impact of surface preparation (chemical preparation and homoepitaxy) of the substrate on the crystalline quality of GaP deposited in two steps by MBE and MEE. The growth of GaP by MEE was subsequently carried out on Si(100) substrates having only undergone a chemical surface preparation. MEE growth sequence parameters were studied and adjusted to optimize GaP nucleation. The structural quality of the thin films was evaluated by AFM and XRD characterizations. Thin films of 20 nm have lower surface roughness equivalent to an homoepitaxy and a volume fraction of MTs below the detection limit. The MEE growth ensures a 2D nucleation. However, TEM and STM characterizations reveal the presence of antiphase boundaries. In parallel, simulations of the structure HET GaP/Si (with AFORS-HET) have been performed to evaluate the potential of the structure. First, diodes and demonstrator cells with GaP/Si junction have been fabricated and optically/electrically characterized. Limitations in performance due to the presence of traps at the interface and silicon volume degradation have been observed. All this work has allowed us to identify the technological issues to overcome in order to fully exploit the GaP/Si heterojunction cells to improve solar cell performance.