



HAL
open science

Développement des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque

Ahmed Ali Ahmed

► **To cite this version:**

Ahmed Ali Ahmed. Développement des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS496 . tel-02078156

HAL Id: tel-02078156

<https://theses.hal.science/tel-02078156>

Submitted on 25 Mar 2019

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 de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud au Centre de Nanosciences et des Nanotechnologies

École doctorale n°575
Electrical, Optical, Bio: physics and Engineering (EOBE)

Spécialité de doctorat:
Electronique et Optoélectronique, Nano- et Microtechnologies

Thèse présentée et soutenue à Orsay le 04 Décembre 2018 par :

Ahmed Ali Ahmed

Développements des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque

Devant le Jury composé de :

| | | | |
|--------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------|
| Daniel Bouchier | Directeur de Recherche CNRS | C2N, Palaiseau | Président |
| Joël Eymery | Ingénieur- Chercheur | CEA, Grenoble | Rapporteur |
| Christophe Couteau | Maître de Conférences | LNIO, Troyes | Rapporteur |
| Benjamin Damilano | Chargé de Recherche CNRS | CRHEA, Valbonne | Examineur |
| Maria Tchernycheva | Directeur de Recherche CNRS | C2N, Palaiseau | Co-Directrice de thèse |
| François Julien | Directeur de Recherche CNRS | C2N, Palaiseau | Directeur de thèse |

Titre : Développements des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque

Résumé : Depuis une vingtaine d'année les nanofils des semiconducteurs suscitent un intérêt majeur pour des applications diverses grâce à leurs propriétés optoélectroniques particulières. Dans le domaine du photovoltaïque ils présentent aussi un atout majeur. La combinaison du fort coefficient d'absorption des semiconducteurs III-V et le faible coût des substrats de silicium permettraient la réalisation des cellules photovoltaïques à faible coût et à haut rendement. C'est dans ce contexte que s'est déroulé cette thèse qui visait le développement des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque. Dans une première partie, les techniques de nanofabrication pour la réalisation des dispositifs à base d'ensemble de nanofils pour les cellules photovoltaïques sont présentées. Ensuite, la fabrication et la caractérisation de dispositifs à base d'ensembles de nanofils de GaN pour les applications photovoltaïque sont permis d'ouvrir la voie au développement des cellules solaires tandems d'InGaN/Si. Dans la suite des travaux on a étudié la croissance des nanofils de GaAs du type cœur-coquille sur Si ainsi que les étapes technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils dans l'optique de préparer le terrain pour la réalisation d'une cellule tandem III-V sur Si. Enfin la croissance et la caractérisation électro-optique des nanofils contenant des jonctions axiales de GaAsP crues par la méthode VLS-EJM a permis de déterminer le type de dopage et l'optimisation de la structure en vue d'obtenir un effet photovoltaïque.

Mots clés : Semiconducteurs III-V, nanofabrication, photovoltaïques, GaN, cellule solaire tandem InGaN/Si, nanofil GaAs cœur/coquille, mode VLS-EJM, jonction axiale GaAsP.

Title: Developments of devices based on III-V nanowires for photovoltaics

Abstract: Over the past twenty years, semiconductor nanowires have attracted major interest for various applications thanks to their particular optoelectronic properties. The combination of the high absorption coefficient of the III-V semiconductors and the low cost of the silicon substrates would allow the realization of photovoltaic cells at low cost and high efficiency. It is in this context that this thesis was developed which focused on the development of devices based on III-V nanowires for photovoltaics. In a first part, the nanofabrication techniques for the realization of devices based on set of nanowires for photovoltaic cells are presented. Next, the fabrication and characterization of devices based on GaN nanowire arrays for photovoltaic applications is paving the way for the development of InGaN / Si tandem solar cells. In the following, we studied the growth of core-shell GaAs nanowires on Si as well as the technological steps for the fabrication of nanowire-based devices in order to prepare the ground for the realization of a tandem III-V cell on Si. Finally, the growth and electro-optical characterization of the nanowires containing axial junctions of raw GaAsP by the VLS-EJM method made it possible to determine the type of doping and the optimization of the structure in order to obtain a photovoltaic effect.

Keywords: Semiconductors III-V, nanofabrication, photovoltaics, GaN, InGaN / Si tandem solar cell, GaAs nanowires core/shell, VLS-EJM mode, GaAsP axial junction.



REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement toute les personnes qui m'ont aidées pendant l'élaboration de ma thèse et notamment Maria Tchernycheva, chercheur au C2N, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait découvrir le monde merveilleux des nanofils III-V. Durant les quatre années passées en sa compagnie j'ai beaucoup appris sur les procédés technologiques et les caractérisations électro-optiques. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa gentillesse, sa disponibilité malgré son emploi du temps chargé et pour les nombreux encouragements qu'elle m'a prodiguée.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à François Julien pour ses précieux conseils aux moments opportuns. Je le remercie pour sa bonne humeur et son humour dans le moment où l'on s'y attend le moins.

Je voudrais par ailleurs remercier Mr Daniel Bouchier d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance et suis reconnaissant envers Joël Eymery et Christophe Couteau, rapporteurs de ce manuscrit, pour les corrections et les discussions intéressantes. Je remercie également Mr Benjamin Damilano pour sa participation à mon jury de thèse en tant qu'examineur et aussi pour m'avoir encadré au sein du CRHEA durant mon stage de master2 sur les lasers GINA.

Je remercie également le Pr Philippe Lorenzini pour m'avoir initié dans le monde du semiconducteur en général et des transistors à haute mobilité électronique en particulier au sein du CRHEA durant mes études à Nice.

Je remercie les directeurs successifs du C2N ex-IEF, André de Lustrac et Giancarlo Faini de m'avoir accueilli dans ce laboratoire. C'est grâce à eux que j'ai pu concilier avec bonheur recherche théorique et appliquée pendant cette thèse.

J'adresse aussi des vifs remerciements au personnel de la centrale technologique Universitaire dans laquelle j'ai passé énormément de temps pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques, et en particuliers Etienne Herth et Fabien Bayle pour l'aide qu'ils m'ont apporté sur l'optimisation de mes process.

Une mention particulière à la dame de fer de l'école doctorale Mme Laurence Stephen pour m'avoir épaulé dans les démarches administratives surtout pendant la première expérience d'ADUM pour les pauvres doctorants un peu perdus dans l'immensité du monde de la physique.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de mes collègues de l'Université de Djibouti en particulier le doyen de la FS Ramadan, qui m'a suivi dans les démarches

administratives et m'a déchargé des cours magistraux pour me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la disponibilité et l'accueil chaleureux que m'ont témoignés Vladimir et Heizhi pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques et les caractérisations électro-optiques. Je remercie grandement mon binôme de thèse Valerio de Palerme pour les discussions scientifiques intéressantes et pour son soutien indéfectible pendant mon absence à Djibouti, je lui souhaite une belle carrière et je te dis « bon vent l'ami ». Je remercie toute la dream team nanofils : Omar, Nan, Lu, Nuno, Umar, Martina, Lorenzo, Buk. Merci à l'ensemble de l'équipe ex-photis pour son excellente ambiance.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années avec leur question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Je suis redevable à ma chère et tendre mère Kadidja qui est ma raison de vivre et mon cher père Ali, je leur souhaite longue vie. Mes remerciements les plus chaleureux à ma chère épouse, Aslie pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général et à mes deux enfants Ibrahim et Rahima, je sais que mon absence n'était pas facile pour vous mais l'avenir nous appartient et je me rattraperais les années à venir promis. Je remercie mes quatre adorables sœurs Madina, Saida, Halima, mimi et mon frère Ibrahim pour m'avoir encouragé depuis notre enfance, j'espère qu'un jour on se réunira tous avec nos enfants et nos parents autour d'un repas. Mes remerciements vont aussi à mes beaux-parents Robert et Mako.

Je remercie infiniment mes amis de la maison arts & métiers pour l'iftar collectif pendant le mois du ramadan et les longues soirées de « uno » autour des repas internationaux. Je passe ensuite une dédicace spéciale à tous les jeunes gens que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années à Paris, Mohamed Marocco, Sami l'algérien, Ganga l'indien, Amin le tunisien et j'en passe.

Une mention spéciale à mes amis de la muscu Hafid le houti, Walid, Abad avec une mention spéciale à mon meilleur ami de la gendarmerie Momo alias Rambo qui nous a quitté à la fleur de l'âge.

Pour clore ce préambule, je te remercie cher lecteur pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit dans son intégralité et pas uniquement ces quelques lignes de remerciements.

Table des matières

| | |
|----------------------------|----|
| Introduction Générale..... | 11 |
| Bibliographie : | 13 |

Chapitre I: INTRODUCTION

| | |
|---|----|
| I. Les nanofils semiconducteurs III-V..... | 16 |
| A. Intérêt de la structure 1-D..... | 16 |
| II. Les propriétés des nanofils de GaAs et GaN | 19 |
| A. Propriétés structurales..... | 19 |
| B. Propriétés optoélectroniques | 20 |
| III. Les méthodes de croissance des nanofils III-V..... | 21 |
| A. L'épitaxie par jets moléculaires..... | 21 |
| B. Les méthodes d'élaboration des nanofils III-V | 23 |
| 1. Croissance auto-assemblée..... | 24 |
| 2. Croissance assistée par catalyseur métallique | 24 |
| 3. Croissance sélective..... | 26 |
| IV. Généralités sur les cellules solaires..... | 27 |
| A. Principe de fonctionnement..... | 27 |
| V. Cellules solaires tandem..... | 34 |
| VI. L'état de l'art des cellules solaires à nanofils..... | 36 |
| Bibliographie du chapitre..... | 38 |

Chapitre II: Techniques expérimentales et Optimisations technologiques

| | |
|---|----|
| I. Choix du matériau pour l'encapsulation des nanofils..... | 43 |
| A. Observation des nanofils au MEB..... | 43 |
| 1. Principe du MEB | 43 |
| 2. Nettoyage de surface des échantillons | 45 |
| 3. Encapsulation d'ensemble de nanofils..... | 45 |
| B. Gravure RIE..... | 56 |
| 1. Principe de la RIE | 56 |
| 2. Paramètre de la RIE | 56 |

| | |
|---|----|
| 3. Optimisation de la gravure | 57 |
| C. Photolithographie..... | 62 |
| D. Dépôt de contact transparent et la couche anti-reflet : Oxyde d'Indium étain(ITO)..... | 64 |
| E. Le procédé « lift-off » | 65 |
| F. Métallisations | 65 |
| G. Caractérisations EBIC..... | 68 |
| H. Conclusion du chapitre..... | 68 |
| Bibliographie du chapitre | 70 |

CHAPITRE III: Caractérisations des cellules solaires à base de nanofils de GaN sur Silicium

| | |
|--|----|
| I. Introduction..... | 72 |
| I. Photovoltaïque nitrures | 72 |
| 1. Motivations | 72 |
| 2. Problèmes des couches minces de nitrures | 72 |
| 3. Avantages des nanofils pour les cellules solaires..... | 73 |
| 4. Impact de la croissance de nanofils III-N sur le substrat..... | 73 |
| II. Elaboration des échantillons | 74 |
| A. Croissance des nanofils | 74 |
| B. Etapes technologiques pour le dispositif photovoltaïque..... | 75 |
| C. Structure du dispositif photovoltaïque | 76 |
| III. Caractérisations des échantillons..... | 79 |
| A. Caractérisation électrique du dispositif photovoltaïque..... | 79 |
| B. Première hypothèse sur l'origine de la conversion photovoltaïque | 81 |
| C. Caractérisation optique : Efficacité quantique externe | 83 |
| D. Caractérisation EBIC | 84 |
| 1. Principe de la microscopie de courant induite par le faisceau d'électron (EBIC) | 84 |
| 2. Mesures EBIC sur l'échantillon non-exposé au plasma..... | 84 |
| 3. Mesures EBIC sur l'échantillon exposé au plasma <i>CHF3</i> | 87 |
| E. Discussion sur l'origine de l'effet photovoltaïque de la cellule..... | 87 |
| IV. Conclusion du chapitre..... | 89 |
| Bibliographie du chapitre | 90 |

CHAPITRE IV: Etude des nanofils radiaux de GaAs et d'AlGaAs sur silicium pour le photovoltaïque

| | |
|----------------------|----|
| I. Introduction..... | 93 |
| A. Motivations | 93 |

| | | |
|------|--|-----|
| B. | Avantages des cellules solaires à base de semiconducteurs III-V sur Si..... | 94 |
| C. | Avantages des nanofils de III-V pour les cellules solaires | 95 |
| D. | Objectif de ce chapitre | 95 |
| II. | Elaboration des échantillons | 96 |
| A. | Croissance des nanofils | 96 |
| B. | Etapes technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils | 98 |
| III. | Caractérisations des échantillons..... | 100 |
| A. | Caractérisation optique des nanofils de GaAs par photoluminescence | 100 |
| B. | Caractérisations électriques : EBIC..... | 102 |
| 1. | Caractérisations EBIC des nanofils uniques..... | 102 |
| 2. | Caractérisations EBIC d'ensemble de nanofils | 106 |
| C. | Optimisation de la structure des nanofils en vue de la réalisation des dispositifs photovoltaïques..... | 118 |
| 1. | Optimisation du diamètre et de la structure des nanofils | 118 |
| 2. | Choix des structures étudiées et fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils | 119 |
| 3. | Mesures des photocourants des différentes structures sous lampe halogène | 120 |
| 4. | Mesures des courbes courant-tension et du courant de court-circuit des différentes structures sous excitation avec un laser vert | 124 |
| 5. | Mesures des paramètres photovoltaïques des différentes structures sous simulateur solaire | 127 |
| D. | Caractérisation spectrale : Efficacité quantique externe | 129 |
| IV. | Conclusion du chapitre..... | 130 |
| | Bibliographie du chapitre..... | 132 |

CHAPITRE V: Etudes de nanofils à jonction axiale de GaAsP sur Si pour les dispositifs photovoltaïques

| | | |
|------|---|-----|
| I. | Introduction..... | 135 |
| II. | Etude du type de dopage des nanofils axiaux de GaAsP sur Si | 136 |
| A. | Etude des nanofils GaAsP dopés au Be | 136 |
| 1. | Croissance des nanofils GaAsP dopés au Be | 136 |
| 2. | Caractérisation EBIC des nanofils GaAsP dopés au Be | 137 |
| B. | Etudes des nanofils de GaAsP dopés au Si | 141 |
| 1. | Croissance des nanofils GaAsP dopés au Si..... | 141 |
| 2. | Caractérisation EBIC des nanofils GaAsP dopés au Si | 141 |
| III. | Caractérisations électriques des nanofils p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné. | 144 |
| A. | Croissance et caractérisation EBIC des nanofils à jonction axiale p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné | 144 |

| | | |
|-----|---|-----|
| B. | Fabrication et caractérisation de dispositifs à base d'ensemble de nanofils..... | 148 |
| 1. | Fabrication de dispositifs à base d'ensemble de nanofils à jonction axiale p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné..... | 148 |
| 2. | Caractérisation EBIC du dispositif à base d'ensemble de nanofils p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné | 148 |
| 3. | Caractérisation électrique courant-tension sous lampe halogène | 149 |
| 4. | Caractérisation optique par photoluminescence des nanofils GaAsP avec et sans coquille passivante de GaP | 151 |
| IV. | Conclusions du chapitre | 152 |
| | Bibliographie du chapitre | 153 |
| | Conclusion générale | 154 |

Introduction Générale

C'est en 1839 que l'effet photovoltaïque a été mis en évidence par Alexandre-Edmond Becquerel à l'aide de cellules solaires électrochimiques [1]. Depuis la thématique de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est en très forte croissance dans toutes les régions du monde pour répondre à l'augmentation de la consommation énergétique mondiale.

Au début des années 2000 la communauté scientifique a tiré la sonnette d'alarme concernant l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère liée aux énergies fossiles, et en conséquence plusieurs pays ont commencé à promouvoir et subventionner l'utilisation d'énergies dites « propres ». Partant de ce constat, l'industrie photovoltaïque a connu un fort développement et une croissance quasi-exponentielle qui a permis de réduire considérablement le coût de la production estimé aujourd'hui à 1 *USD/Watt* [2].

La plupart des fabricants industriels de cellules solaires utilisent le silicium comme matière première. La technologie photovoltaïque à base du silicium est une technologie mature qui a un rapport *rendement/coût* acceptable ce qui fait d'elle un candidat privilégié pour le développement à grande échelle. Toutefois le rendement des cellules industrielles à base de silicium dépasse rarement les 20% et cela depuis plusieurs années, le rendement record étant de 25% [3].

Pour répondre à la forte demande en énergie « propre » qui ne cesse d'augmenter, les scientifiques explorent aujourd'hui d'autres matériaux, sous forme de couches minces ou de nanostructures, à base de semiconducteurs à bande interdite directe dans le but de dépasser le rendement du silicium (c.à.d. utilisant des matériaux III-V en configuration tandem) ou de réduire le coût (c.à.d. avec des couches minces de silicium amorphe). Si on prend l'exemple des semiconducteurs III-V, ces matériaux possèdent des rendements nettement supérieurs (le record s'approche de 46% pour les cellules tandem) à celles du silicium mais leurs coûts restent très supérieurs à celui du silicium.

Ainsi pour trouver un compromis entre le rendement des cellules solaires et leurs coûts, les recherches actuelles convergent vers développement de technologies tandems à deux jonctions sur silicium cristallin. Ainsi la combinaison du coût modéré du silicium et les hauts rendements des cellules multijonctions à base des matériaux III-V présente une alternative séduisante donnant un bon compromis entre le rendement et le coût des cellules photovoltaïques. Vu les difficultés d'intégration des couches 2D III-V sur Si, l'utilisation des nanofils III-V pour le développement des cellules dites de 3^{ème} génération a été proposée [4][5].

Cette thèse a pour objectif le développement de cellules solaires à base de nanofils III-V sur silicium comme discuté dans le paragraphe précédent. Les nanofils III-V ont des propriétés intéressantes telles que l'absence de défaut traversant contrairement aux couches 2D et le piégeage efficace de la lumière. Grâce à cette dernière propriété, la quantité de matière utilisée pour les nanofils III-V pour obtenir une absorption efficace est inférieure à celle des couches 2D ce qui devrait abaisser le prix de la cellule.

Ce manuscrit se divise en 5 chapitres. Le chapitre 1 présente les propriétés des nanofils III-V, leurs différentes méthodes d'élaboration, les généralités et l'état de l'art des cellules photovoltaïques. Le rendement record des cellules photovoltaïques à base des nanofils est détaillé en fonction des différents matériaux utilisés.

Le chapitre 2 présente les techniques de nanofabrication pour la réalisation des dispositifs à base d'ensemble de nanofils pour les cellules photovoltaïques. Il s'agit d'explicitier toutes les étapes de la fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils. Les procédés décrits dans ce chapitre seront appliqués par la suite à la fabrication des dispositifs photovoltaïques utilisant des nanofils à base d'arséniures ou de nitrure.

Dans le chapitre 3, je présente la fabrication et la caractérisation d'ensembles de nanofils de nitrures pour les applications photovoltaïques. L'étude porte sur les fils de nitrure de gallium (GaN) de type n sur un substrat de Si. Je montre que la croissance de nanofils par épitaxie par jets moléculaires, réalisée à haute température, induit une diffusion d'Al dans la couche surfacique de Si et provoque ainsi la formation d'une jonction p-n dans le substrat.

Dans le chapitre 4 je discute la croissance des nanofils de GaAs de type cœur-coquille sur Si ainsi que les étapes technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils. Nous nous focaliserons sur les propriétés optiques et électriques des nanofils à jonctions radiales de GaAs sur Si.

Le chapitre suivant est dédié aux travaux réalisés en vue d'obtenir une cellule tandem GaAsP sur Si. Je présente la croissance et la caractérisation électro-optique des nanofils contenant des jonctions axiales de GaAsP crus par la méthode VLS-EJM. Je poursuis par l'étude du type de dopage des nanofils de GaAsP suivie de la caractérisation d'une jonction p-i-n.

Bibliographie :

[1] A.E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produit sous l'influence des rayons solaires Compte rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences 8 561 (1839).

[2] <http://pvinsights.com>

[3] Records de rendements des cellules solaires :

http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg

[4] J.Wallentin, N. Anttu, D. Assoli, M. Huffman, I.Aberg, G.Siefer, P.Fuss-Kailuweit, F.Dimroth, L.Samuels, K.Deppert, M.T. Borgström, Science, 339, pp1057-1060 (2013).

[5] M. Yao, N. Huang, S. Cong, C.Y. Chi, M.A. Seyed, Y.T. Lin, Y.Cao, M.L.Povinelli, P.D. Dpakus, and C.Zhou, Nano Letters, 14, pp. 3293-3303 (2014).

Sommaire

| | | |
|------|---|----|
| I. | Les nanofils semiconducteurs III-V | 16 |
| A. | Intérêt de la structure 1-D..... | 16 |
| II. | Les propriétés des nanofils de GaAs et GaN | 19 |
| A. | Propriétés structurales..... | 19 |
| B. | Propriétés optoélectroniques | 20 |
| III. | Les méthodes de croissance des nanofils III-V | 21 |
| A. | L'épitaxie par jets moléculaires..... | 21 |
| B. | Les méthodes d'élaboration des nanofils III-V | 23 |
| 1. | Croissance auto-assemblée..... | 24 |
| 2. | Croissance assistée par catalyseur métallique | 24 |
| 3. | Croissance sélective..... | 26 |
| IV. | Généralités sur les cellules solaires..... | 27 |
| A. | Principe de fonctionnement..... | 27 |
| V. | Cellules solaires tandem..... | 34 |
| VI. | L'état de l'art des cellules solaires à nanofils..... | 36 |
| | Bibliographie du chapitre | 38 |

I. Les nanofils semiconducteurs III-V

A. Intérêt de la structure 1-D

On appelle nanofils les nanostructures ayant pour diamètre quelques nanomètres voire plusieurs centaines de nanomètres avec un ratio *hauteur/diamètre* important. Les nanofils sont caractérisés par leurs surfaces latérales libres ainsi que leur rapport *surface/volume* important leur accordant des propriétés électriques, optiques et structurales innovantes comparées à celles du matériau massif. Leurs spécificités proviennent de leur géométrie particulière mais aussi du fait que l'on peut réaliser des hétérostructures différentes au sein du nanofil utilisant soit la direction axiale soit radiale.

L'un des problèmes majeurs auxquels les semiconducteurs sont confrontés lors de la croissance c'est de trouver un substrat adapté en paramètre de maille. En effet le fort désaccord de maille et la différence de coefficient de dilatation thermique existant entre les alliages III-V et leurs substrats engendrent des contraintes élevées. La relaxation des contraintes dues au désaccord de mailles se traduit par la formation des dislocations et peut s'avérer fatale pour les performances des dispositifs, en particulier dans les structures où le transport de charge est vertical. Dans ce contexte les nanofils présentent un avantage majeur par rapport aux couches planaires car leurs surfaces libres permettent de relaxer efficacement les contraintes dues au désaccord de maille avec le substrat ou lors de la formation des hétérostructures.

Il est donc possible de croître des nanofils III-V sur des substrats $Al_2O_3(0001)$ [1], $Al_2O_3(11 - 20)$ [2], Si (111) [3], Si (100) [4] fortement désaccordés en maille grâce à la relaxation de la contrainte par leurs surfaces libres. Même des substrats amorphes peuvent être utilisés pour faire croître des nanofils de bonne qualité [5].

Par ailleurs lors de la formation des hétérostructures axiales avec un fort désaccord de maille, la relaxation des contraintes permet d'avoir des structures sans défauts [6]. Il est important de noter que ces dislocations réduisent le rendement des dispositifs optoélectroniques, car quand la distance entre deux défauts est inférieure au libre parcours moyen des porteurs, elles agissent comme des centres de piégeage de ces derniers [7]. En diminuant la densité de dislocations on augmente l'efficacité de

transport et d'émission optique. La relaxation des contraintes dans les nanofils constitue donc un atout majeur pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques.

L'autre avantage majeur des nanofils réside dans la fabrication de structures à géométrie nouvelle. A titre d'exemple, les ensembles de nanofils peuvent piéger la lumière et ont donc le pouvoir d'absorber la lumière de façon efficace [8][9] faisant d'eux un bon candidat pour la réalisation des cellules photovoltaïques [10] [11].

La géométrie des nanofils offre la possibilité d'explorer la troisième dimension et ainsi de réaliser des hétérojonctions ou homojonctions *cœur/coquille* (c.-à-d. dans leur direction radiale) en plus des structures axiales connues pour les couches 2D. Pour des fils à grand rapport d'aspect, la surface de l'interface *coeur/coquille* mise en jeu peut être fortement supérieure à la surface du substrat. Ainsi la surface active du dispositif devient plus grande sans augmenter son « empreinte au sol », ce qui peut être exploité pour augmenter l'efficacité du dispositif. En ce qui concerne les cellules solaires à nanofils à structure radiale, les porteurs sont collectés sur une distance courte définie par le rayon du fil tandis que l'absorption de la lumière se passe sur une distance plus grande définie par la hauteur du fil. Ainsi, dans le cas où la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est courte, l'efficacité de la cellule n'est plus limitée par la diffusion des porteurs, contrairement aux structures à géométrie plane. Dans la géométrie radiale on découple donc l'absorption de la lumière (axiale) et la collecte des porteurs (radiale).

Dans ce type d'hétérostructures on a toujours la possibilité de croître les nanofils sur des substrats en désaccord de maille sans avoir des dislocations importantes. Cependant la géométrie cœur/coquille est moins favorable pour la relaxation des contraintes que dans le cas des matériaux empilés dans la direction radiale, comme illustré sur la figure I.1. Cette figure montre la dépendance de l'épaisseur critique au-delà de laquelle les dislocations apparaissent en fonction de la taille du nanofil et pour des différents désaccords de maille pour la géométrie axiale (à gauche) et radiale (à droite). Dans le cas d'une homojonction radiale (e.g. une jonction p-n ou p-i-n dans une cellule solaire à nanofil) il n'y a presque pas de désaccord de maille entre le cœur et la coquille et la géométrie radiale est donc bien adaptée.

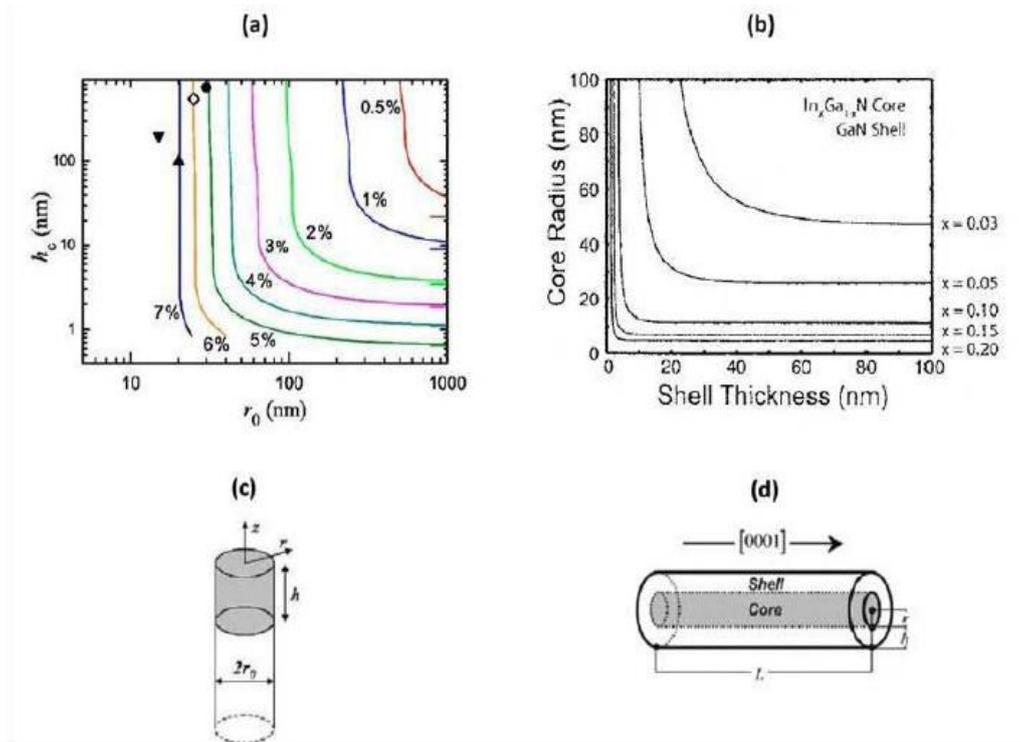


Figure I.1 (a) Epaisseur critique pour une hétérojonction axiale entre deux matériaux différents désaccords de maille en fonction du rayon de nanofil (extrait de [12]). (b) Epaisseur critique de la coquille dans une hétérojonction radiale en fonction du rayon du cœur (extrait de [13]).

Enfin le rapport *surface/volume* important des nanofils leurs confèrent des propriétés électriques très sensibles aux effets des surfaces. E.g. la conductivité des nanofils peut dépendre de leur atmosphère environnante dans le cas des nanofils « libres » ou du matériau encapsulant dans le cas des nanofils « enrobés ».

II. Les propriétés des nanofils de GaAs et GaN

A. Propriétés structurales

Pour les nanofils III-V les structures cristallines communément rencontrées sont les structures hexagonales dites « Wurtzite » et cubique dites « Zinc-blende » représentées sur la figure I.2 La structure wurtzite est composée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts d'éléments III et V enchevêtrés. L'un est décalé de l'autre dans la direction de l'axe c de $\frac{3}{8}$ de la hauteur de la cellule comme illustré sur la figure I.2 Dans cette structure nous avons un alignement direct des atomes dans les premières et troisièmes couches.

Dans la structure cubique les atomes de la colonne 5 (N, Z = 7 ; As, Z=33) du tableau périodique forment un empilement cubique face centré où l'atome de la colonne 3 (Ga, Z = 31) occupe la moitié des sites tétraédriques.

Pour les semiconducteurs III-N la structure cristalline la plus stable thermodynamiquement [14] est la phase Wurtzite (ainsi les nanofils de GaN discutés dans le chapitre IV possèdent une structure wurtzite.) En ce qui concerne le GaAs et les autres alliages III-V conventionnels, ils ont une tendance à cristalliser dans la structure Zinc-Blende dans la croissance de type planaire ou massif. Pour des nanofils GaAs, leur structure cristalline peut être aussi bien zinc-blende que wurtzite dépendant de la méthode d'élaboration et des conditions de croissance. Les nanofils étudiés dans cette thèse (décrits dans les chapitres 3, 4 et 5) présentent une structure cubique qui contient cependant des fautes d'empilement.

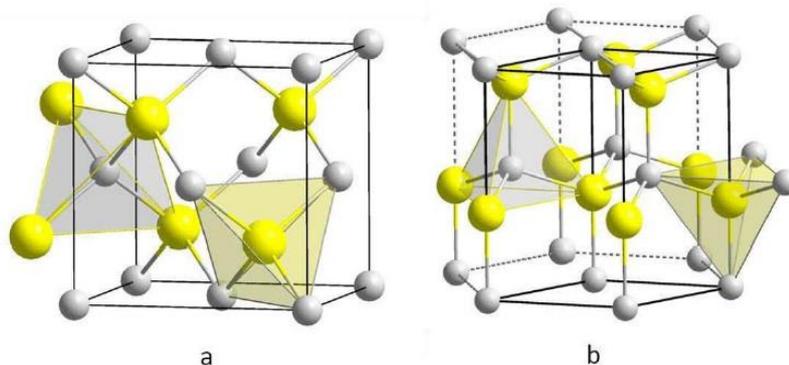


Figure I.2 Représentation schématique de (a) la maille cubique et (b) la maille hexagonale.

La différence entre la structure Zinc-blende et Wurtzite est faible et réside dans la séquence d'empilement des plans cristallins (cf. Figure I.3). En effet les deux structures ne diffèrent qu'à partir de leur troisième voisin, c'est donc cet entourage local qui fait que la structure cubique se transforme en structure hexagonale. Cependant, ces deux structures présentent une différence importante : la structure wurtzite n'est pas centrosymétrique (c.-à-d. elle n'a pas de symétrie d'inversion selon l'axe **c**) et elle possède un axe privilégié (axe **c**). A cause de la nature polaire des liaisons entre les atomes d'azote et du métal, il existe une polarisation électrique dirigée le long de l'axe **c**. Pour un cristal contraint, il existe en plus une polarisation piézoélectrique (elle aussi dirigée le long de l'axe **c**).

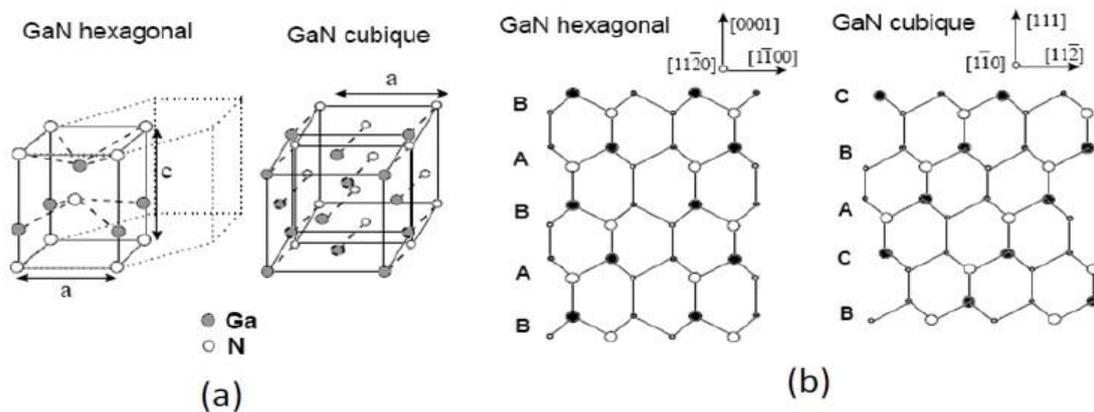


Figure I.3 (a) Maille élémentaire dans le GaN (b) Empilement des atomes dans les structures hexagonale et cubique et dans le plan $\{11\bar{2}0\}$ et $\{1\bar{1}0\}$.

B. Propriétés optoélectroniques

La particularité des semiconducteurs III-V réside dans leurs structures de bandes d'énergie, qui leurs confèrent des propriétés optoélectroniques intéressantes. En effet, le minimum de leur bande de conduction correspond au maximum de leur bande de valence, situé au centre de la zone de Brillouin au point Γ (c.-à-d. à $K = 0$). Du fait de leurs bandes interdites dites directes les matériaux III-V ont la faculté d'absorber la lumière pour générer des porteurs ou d'émettre la lumière en recombinant un électron et un trou de façon efficace. Ceci les rend très attractifs pour des applications optoélectroniques en comparaison avec le Silicium qui possède un gap indirect. Ainsi

donc les semiconducteurs ont la possibilité de transformer efficacement l'énergie lumineuse en énergie électrique ce qui est favorable pour la réalisation de cellules solaires.

En réalisant des alliages ternaires de type AlGaAs, InGaN, InGaAs et en modulant la composition des espèces on a la possibilité de moduler leur bande interdite, leur paramètre de maille ou leurs propriétés de transport. Par exemple en modulant le pourcentage d'In dans le ternaire InGaN on a la possibilité de moduler sa bande interdite de l'infrarouge à l'ultraviolet. C'est donc un alliage pouvant fonctionner sur toute la gamme du spectre du visible. Cet avantage permet potentiellement la réalisation de dispositifs photovoltaïques multi-jonctions à base d'InGaN ainsi minimisant les pertes de thermalisation existant dans des cellules solaires à jonction. Pour pouvoir calculer l'énergie de bande interdite des ternaires III-V il est commode de faire une approximation utilisant la loi suivante [15] [16] de la forme :

$$E_{g(AB-V)} = (1 - x)E_{g(A-V)} + xE_{g(B-V)} - b_{AB-V} x(1 - x).$$

Où $E_{g(A-V)}$, $E_{g(B-V)}$ sont les bandes interdites des composés A-V et B-V, $E_{g(AB-V)}$ est le gap du ternaire $A_{1-x}B_xV$ et b est le terme de non-linéarité (« bowing parameter » en anglais) représentant la déviation par rapport à la loi linéaire.

Outre la composition des alliages ternaires la bande interdite des matériaux III-V dépend d'autres paramètres en particulier de la température et de la contrainte du matériau. Cependant ces dépendances ne sont pas cruciales pour l'optimisation des cellules photovoltaïques, je ne rentrerai donc pas dans ces détails.

III. Les méthodes de croissance des nanofils III-V

A. L'épitaxie par jets moléculaires

Les techniques de croissance dominantes qui permettent la réalisation de GaN, GaAs ou les alliages AlGaAs et GaAsP sont l'épitaxie en phase vapeur par organométalliques ou l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Les échantillons que j'ai

étudiés durant ma thèse ont été élaborés par la méthode de croissance d'EJM que je détaille ici.

L'EJM est une méthode de croissance sous ultra vide qui permet de déposer sur un substrat monocristallin des couches de matériau semiconducteur. L'épaisseur peut varier de quelques monocouches atomiques (inférieure à un nanomètre) à quelques microns. Le principe consiste généralement à chauffer des espèces contenues dans des cellules et à les évaporer dans une enceinte à ultravide (où la pression résiduelle est inférieure à $10^{-10} Torr$). Le vide est tel que le libre parcours moyen de l'espèce évaporée est supérieur à la distance cellule-substrat. Ainsi on obtient des jets de molécules ou d'atomes qui viennent se condenser sur le substrat sans collision ni interaction entre les atomes des différents jets. Pour la croissance des nanofils GaN, l'azote est obtenu grâce à une cellule plasma transformant les molécules inertes N_2 en azote atomique N qui est réactif (d'où le nom de la technique « EJM assistée par plasma d'azote »). Un des avantages de l'EJM réside dans le fait qu'on peut utiliser la technique RHEED (en anglais « Reflexion High Energy Electron Diffraction » [17]) pour contrôler l'épaisseur et la morphologie du dépôt. Le principe consiste à faire diffracter et réfléchir des électrons accélérés sur la surface en croissance, en incidence rasante. L'image du réseau est récupérée sur un écran phosphorescent. Cette technique permet de déterminer in-situ les vitesses de croissance et donne aussi accès, en temps réel, aux caractéristiques de la surface (par l'analyse du diagramme de RHEED). Ainsi on peut déterminer les modes de croissances (e.g. la croissance planaire couche par couche ou la croissance tridimensionnelle) et les reconstructions de surfaces qui renseignent sur la stœchiométrie [18] (rapport des éléments III/V). Les paramètres les plus importants pour la croissance sont la température du substrat et le rapport III/V qui vont régir la vitesse de croissance. En effet, la température du substrat doit être relativement basse pour éviter la perte importante des adatoms par ré-évaporation, mais néanmoins suffisante pour que les adatoms puissent migrer vers leurs sites d'incorporation. La température du substrat peut varier de 400 à 800 °C. Elle est contrôlée par un pyromètre optique qui pointe sur l'échantillon. A titre d'exemple, les nanofils de Ga(Al)As(P) étudiés dans ce manuscrit ont été réalisés à 550-600°C, tandis que les nanofils de GaN ont été épitaxiés vers 780-800°C.

Par ailleurs, la faible vitesse de croissance généralement employée (de l'ordre de monocouche atomique par seconde, permet de réaliser et de contrôler des structures

nanométriques telles que des boîtes quantiques Stranski-Krastanov ou des disques quantiques ou puits quantiques radiaux dans des nanofils.

Les substrats utilisés dans ce travail pour l'élaboration de nanofils sont des lingots de Si de 2 pouces de diamètre et d'orientation (111), prêts à l'épitaxie. Les matériaux épitaxiés sont les semiconducteurs III-V usuels GaAs, AlGaAs, GaAsP, GaN. Il faut noter que la température du substrat permet d'obtenir un coefficient de collage égal à 1. Pour le dopage des matériaux les sources utilisées sont généralement des cellules d'évaporation contenant le Be pour Ga(Al)As(P) ou Mg pour le GaInN pour le dopage de type P et le Si pour le dopage de type N.

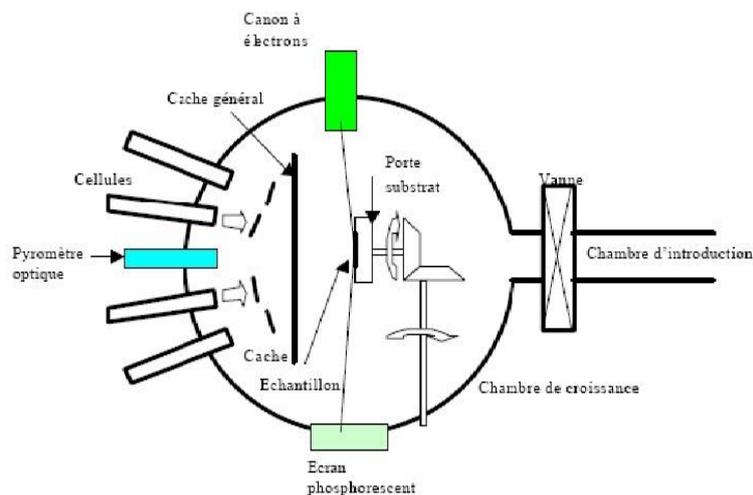


Figure I.4 Schéma de principe d'un bâti d'EJM à sources solides.

B. Les méthodes d'élaboration des nanofils III-V

Habituellement la croissance des nanofils III-V se réalise avec ou sans catalyseur et avec ou sans masque diélectrique. Dans le cas où la croissance des nanofils est obtenue sans masque diélectrique et sans catalyseur on parle de croissance spontanée ou croissance auto-assemblée.

1. Croissance auto-assemblée

Dans la méthode dite auto-assemblée sans catalyseur la croissance se fait directement sur le substrat sous des conditions particulières privilégiant l'avancement rapide d'une facette cristallographique (e.g. pour les fils de GaN ce sont des conditions riches en azote avec une haute température du substrat). Les conditions de croissance régissent la morphologie des fils et permettent de définir le mode de croissance (axial ou radial) choisi selon les dispositifs souhaités. L'intérêt majeur de la croissance spontanée réside dans le fait que quand la croissance se fait sans catalyseur d'un matériau étranger au cristal, il n'y a pas de contamination possible des nanofils par des impuretés qui peuvent être une source de recombinaisons non radiatives. On a ainsi la possibilité d'obtenir des nanofils de grande qualité cristalline. Les nanofils III-N étudiés dans ce manuscrit ont été synthétisés par la méthode EJM en mode auto-assemblé [19].

Toutefois le facteur limitant l'application de la méthode auto-assemblée est la dispersion des paramètres qui lui est inhérente. En effet, il est difficile d'obtenir des nanofils identiques, la variation du diamètre et de la hauteur est toujours présente. De plus, d'autres sources peuvent introduire une inhomogénéité, comme par exemple l'existence d'un gradient de température sur des échantillons de grande taille. La densité des nanofils se voit affectée par le gradient de température aussi bien dans le mode de croissance EJM [20] ou MOVPE [21].

2. Croissance assistée par catalyseur métallique

Ce type de croissance dite catalytique a été découvert pour la première fois par Wagner et Ellis en 1964 pour la synthèse des fils de Silicium par VPE [45] [46]. C'est une méthode très répandue pour la croissance des nanofils semiconducteurs III-V. Le procédé nécessite le dépôt préalable d'un catalyseur métallique choisi judicieusement afin de former un alliage avec le Gallium. Les éléments III(Ga) (mais aussi V (As, N) bien que dans la moindre quantité) se trouvant en phase vapeur pénètrent dans le catalyseur. Quand une sursaturation du catalyseur est atteinte, les espèces viennent s'incorporer à l'interface entre le catalyseur et le substrat produisant un nanofil. En fonction de la température de croissance et de la température eutectique de l'alliage *III/catalyseur*, cette dernière se trouve dans l'état liquide et on parle de

mécanisme VLS (« Vapeur Liquide Solide », illustré dans la figure I.5) ou bien (plus rarement) dans un état solide et la croissance est appelée VSS (« Vapeur Solide Solide »). Dans le premier mécanisme nous avons trois processus qui se passent simultanément :

- Incorporation des espèces III-V via le catalyseur (croissance axiale)
- Diffusion des espèces adsorbées sur le substrat et sur les facettes du fil vers le catalyseur
- Condensation vapeur-solide des espèces gazeuses sur les parois des fils (croissance radiale).

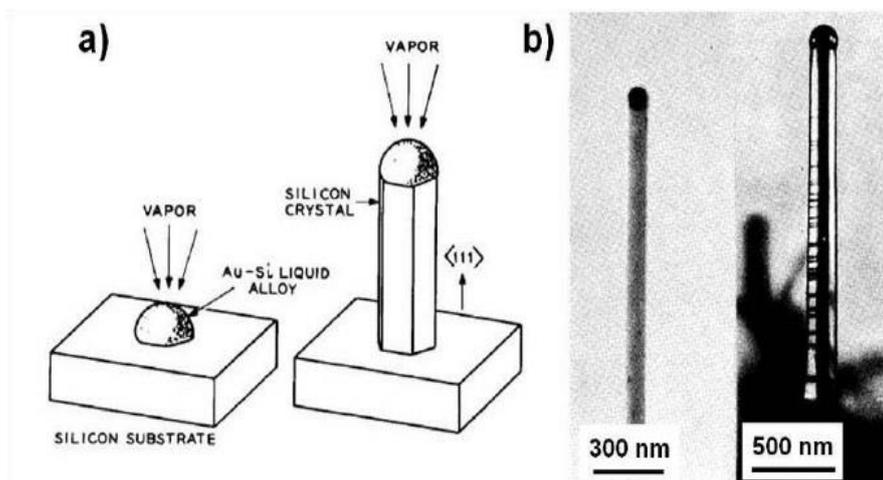


Figure I.5 (a) Représentation schématique de la croissance VLS des nanofils du Si montrant l'état au début et à la fin de croissance. (b) Image MEB du premier nanofil de Silicium [22]

Ces trois mécanismes définissent la morphologie des nanofils à savoir la longueur et le diamètre. Il est donc primordial de contrôler le diamètre de la goutte et sa dispersion sur le substrat si l'on souhaite prévoir l'organisation des nanofils.

Il faut noter qu'il est possible de croître des nanofils III-V avec comme catalyseur l'élément III du matériau dont le fil est composé (c.-à-d. Ga pour GaAs(P)). Une gouttelette de gallium peut être formée directement dans la chambre de croissance sous des conditions expérimentales précises par la méthode MBE [23] [24] [25]. Dans ces conditions on parle de croissance autocatalytique. Les nanofils obtenus par la voie

autocatalytique sont supposés avoir des meilleures propriétés optoélectroniques en comparaison avec les nanofils obtenus avec un catalyseur métallique de type or [26]. Une partie des nanofils de GaAs(P) et Ga(Al)As que j'ai étudiés dans ma thèse a été synthétisée suivant la méthode autocatalytique.

3. Croissance sélective

Cette méthode de croissance nécessite la fabrication préalable d'un masque (composé habituellement d'un matériau diélectrique comme le SiO_x ou SiN) sur le substrat. La différence des longueurs de diffusion des espèces réactives et la nucléation dans les ouvertures et non pas sur le masque diélectrique permet d'obtenir une croissance uniquement localisée dans les ouvertures. La figure I.6 montre les différentes étapes de fabrication d'un masque diélectrique pour la croissance des nanofils GaAs. On peut combiner la croissance sélective avec celle utilisant un catalyseur métallique en déposant précisément le catalyseur sur les ouvertures du masque diélectrique. En pratique, il est possible de déposer le Ga sur toute la surface et ensuite de chauffer l'échantillon pour faire migrer le Ga dans les ouvertures. La croissance sélective auto-catalysée de fils de GaAs sur substrat de Si/SiO_2 a ainsi été démontrée en déposant une faible quantité de gallium [27] [28] [29] [30]. Une partie des échantillons GaAs(P) et Ga(Al)As que j'ai étudiés a été élaborée en utilisant cette méthode.

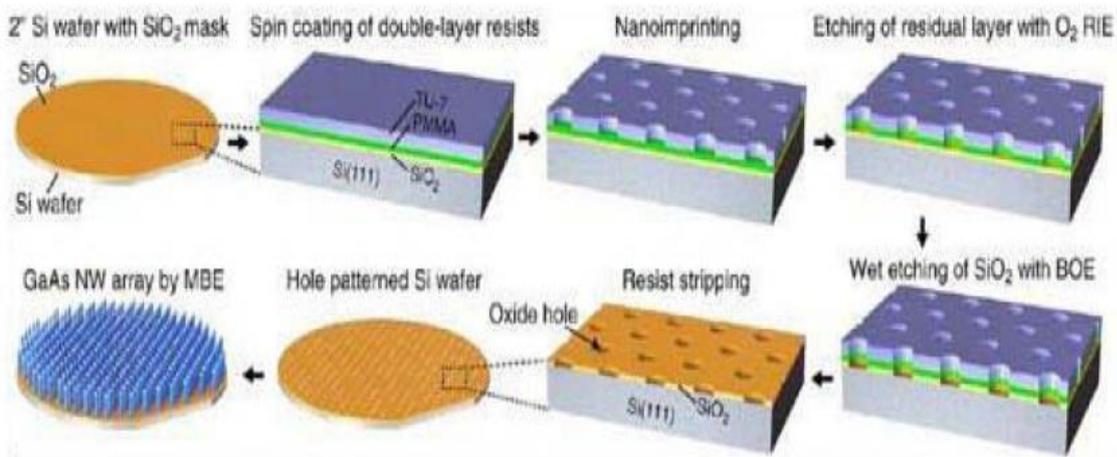
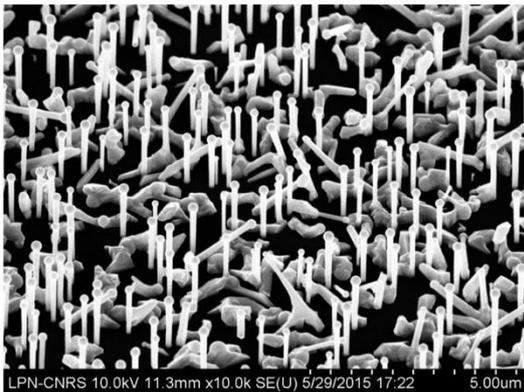


Figure I.6 Représentation schématique des étapes de fabrication d'un masque nanopatterné.

La Figure I.7 illustre la différence de morphologie des fils obtenus par la méthode autocatalysée (une grande dispersion de taille des fils et une croissance parasite sur le substrat sont observées) et par la croissance sélective auto-catalysée (une bien meilleure homogénéité est obtenue).

Croissance auto-catalysée



Croissance sélective auto-catalysée

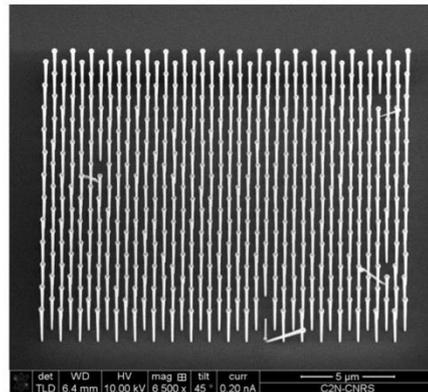


Figure I.7 Images MEB des nanofils GaAsP sur Si(111) élaborés suivant la méthode auto-catalysée (gauche) et par la croissance sélective auto-catalysée avec un masque de SiOx (droite).

IV. Généralités sur les cellules solaires

A. Principe de fonctionnement

Parmi la grande quantité d'énergie radiante que produit le soleil continuellement, notre planète en récolte une infime partie à sa surface. On peut décrire cette énergie solaire par son spectre et sa puissance. Chaque photon du rayonnement solaire (i.e. chaque quantum d'énergie électromagnétique) possède une énergie donnée par la relation d'Einstein : $(h \times c) / \lambda$. La puissance moyenne pouvant atteindre le bord externe de l'atmosphère terrestre est de 1367 W/m^{-2} (le spectre du rayonnement solaire à cet endroit est noté « AM0 » et montré sur la figure I.8. Lors du passage dans l'atmosphère, le rayonnement électromagnétique peut être réfléchi, diffusé et/ou absorbé par des éléments tel que les particules de poussière, les gaz... On estime à 1000 W/m^{-2} la puissance du rayonnement électromagnétique qui atteint la mer à midi dans un ciel dégagé quand le soleil est au zénith. On dénote la masse d'atmosphère

(Air-mass) correspondante à ce rayonnement comme AM1. Usuellement on définit le spectre solaire standard atteignant la surface de la terre comme « AM1.5G ». Cette définition est illustrée sur la Figure I.8 et le spectre est montré sur la figure I.9. Le chiffre 1.5 correspond à la distance 1.5 fois supérieure que peut parcourir le soleil dans l'atmosphère comparée à sa position au zénith (ce qui correspond à un angle d'inclinaison du soleil égal à 45°). Le « G » représente le rayonnement global qui inclut le rayonnement direct et celui diffus. Ainsi donc pour simuler le soleil au laboratoire, on tient compte du spectre normalisé de 1.5AMG qui correspond à une densité de puissance totale de 1000 W/m^{-2} à la température ambiante.

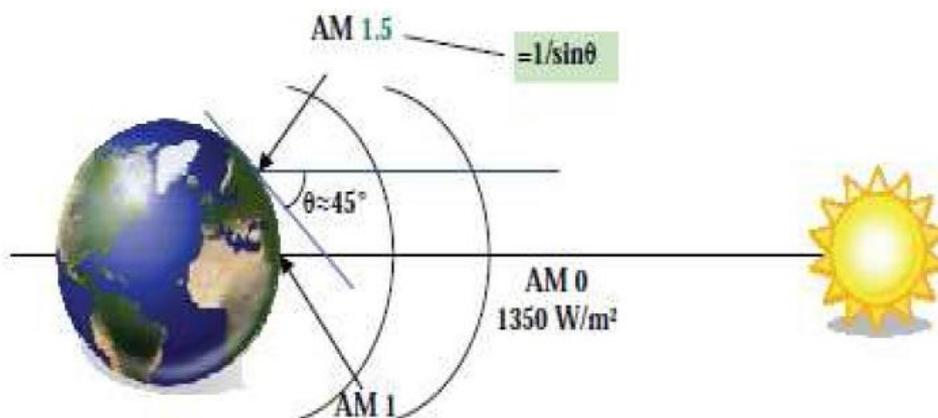


Figure I.8 Normes des mesures du spectre solaire [31]

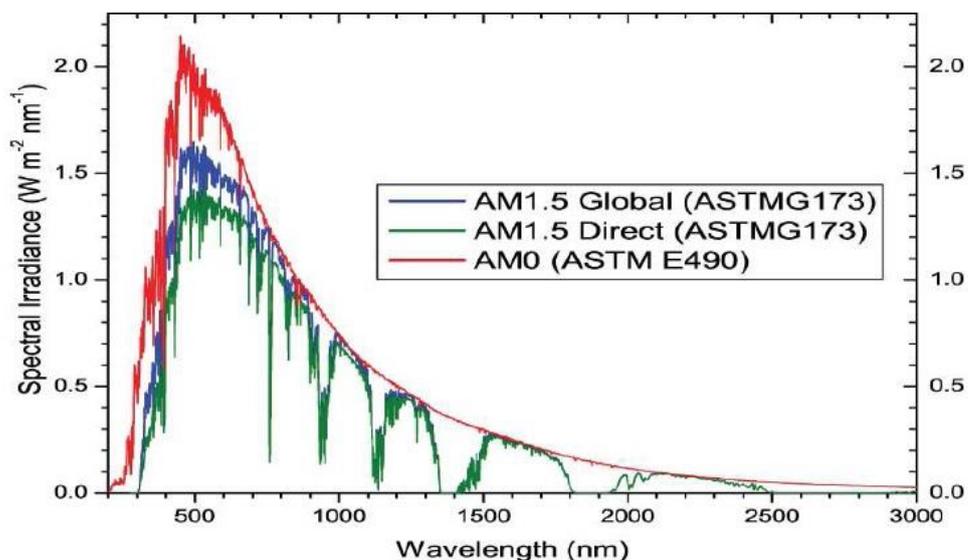


Figure I.9 Spectres solaires AM1.5 et AM0.

Pour convertir cette énergie solaire (photons) en énergie électrique (électrons) il convient d'utiliser une cellule photovoltaïque. Cette dernière n'a pas la possibilité de stocker l'énergie, on doit donc la connecter à une charge (e.g. une batterie) afin de collecter son énergie électrique. Le but principal d'une cellule est donc de convertir la lumière en électricité. Les deux principales étapes de conversion sont l'absorption de la lumière dans le semiconducteur pour créer des porteurs et la collecte de ces derniers par les électrodes.

Les semiconducteurs, utilisés pour la fabrication des cellules solaires, sont caractérisés par leur bande interdite (« gap ») qui détermine la part de l'énergie incidente qui sera absorbée. En effet les photons incidents ayant une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite seront absorbés. Dans le cas où l'énergie du photon incident est inférieure au gap du matériau, le photon le traverse sans être absorbé. Dans le cas où son énergie est supérieure au gap, l'excès est transformé en énergie thermique, on parle alors de la thermalisation des porteurs et des pertes de thermalisation.

L'absorption des photons dans le semiconducteur se traduit par un déséquilibre électrique (création des paires électron-trou). Un des facteurs qui régissent l'absorption des photons est le coefficient d'absorption propre à chaque matériau noté $\alpha(h\nu)$. En général les matériaux à bande interdite dite « directe » ont un coefficient d'absorption supérieur à ceux ayant un gap dit « indirect ».

Pour la collecte des porteurs photogénérés, une cellule solaire doit être composée d'un absorbeur et de deux couches de contact dopées n et p pour la collecte des électrons et des trous. Dans les semiconducteurs III-V la cellule peut être composée d'un même matériau (on parle d'homojonction) ou de deux matériaux différents (et on parle d'hétérojonction). Le plus souvent le profil du dopage dans une cellule est dissymétrique : la couche contact pour les électrons (l'émetteur) est fortement dopée tandis que la couche dopée p (l'absorbeur) possède un niveau de dopage faible (avec souvent une couche très fortement dopée p rajoutée en surface arrière pour repousser les porteurs minoritaires, appelée « back surface field »). A l'interface *émetteur/absorbeur* une jonction p-n se crée ce qui se traduit par l'apparition d'un fort champ électrique interne. Ce dernier permet de séparer les porteurs et crée une région où le mouvement des porteurs se passe en régime de drift (et pas en régime de diffusion comme dans les parties à bandes plates situées de chaque côté de la jonction).

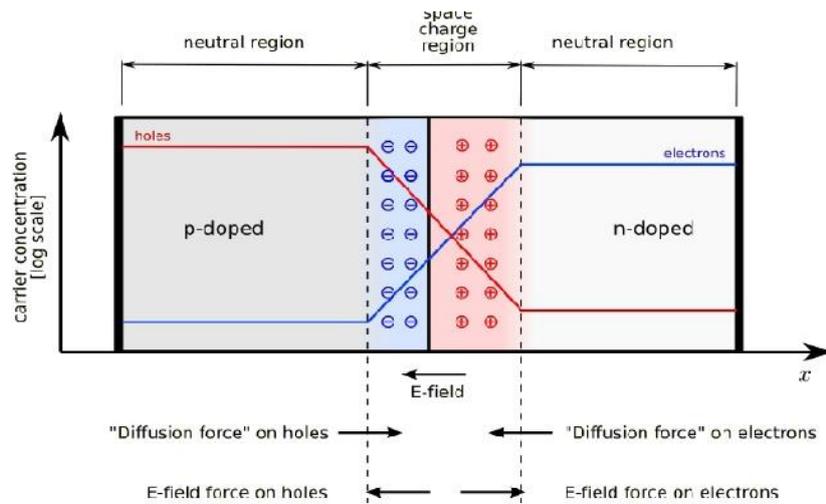


Figure I.10 Schéma représentatif d'une jonction p-n.

La figure IV.3 illustre les différentes régions de la jonction p-n : la région déplétée soumise à un fort champ interne au voisinage direct de la jonction. Dans cette région les ions accepteurs ou donneurs ne sont pas neutralisés électriquement et cela engendre une charge d'espace. La région déplétée est entourée par des régions sans champ interne où les porteurs se transportent par diffusion. Quand un photon est absorbé, il génère une paire électron-trou dans une des trois zones de la jonction à savoir :

- La zone de charge d'espace
- La zone neutre dopée n
- La zone neutre dopée p.

Dans le cas où les paires électron-trou sont générées dans la zone de charge d'espace elles sont rapidement séparées par le fort champ interne régnant dans cette zone et la collecte est maximale. Lorsque les porteurs sont générés dans les zones quasi-neutres les porteurs minoritaires doivent diffuser jusqu'à la zone de charge d'espace pour pouvoir être collectés. La distance parcourue par les porteurs minoritaires avant de se recombiner est appelé une longueur de diffusion L_n pour les électrons dans la région de type p et L_p pour les trous dans la région de type n.

On modélise le courant, sous obscurité de la jonction p-n de façon analytique, par l'équation de Shockley :

$$I_0 = I_s (e^{\frac{qV}{KT}} - 1)$$

avec I_0 le courant, V la tension appliquée aux bornes de la jonction, K la constante de Boltzmann, T la température et I_s le courant de saturation donné par l'équation suivante :

$$I_s = q \times n_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right)$$

Avec n_i la concentration des porteurs intrinsèques, D_n et D_p les constantes de diffusion des électrons et des trous, L_n et L_p les longueurs de diffusion des électrons et des trous et N_a et N_d la concentration de dopants donneurs et accepteurs.

Sous illumination l'équation caractéristique du courant est donc :

$$I_{illumination} = I_0 - I_{photogénéré}$$

La figure I.11 montre le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination (un générateur de courant symbolise la création des porteurs photogénérés, la résistance d'accès et la résistance de fuites sont négligées).

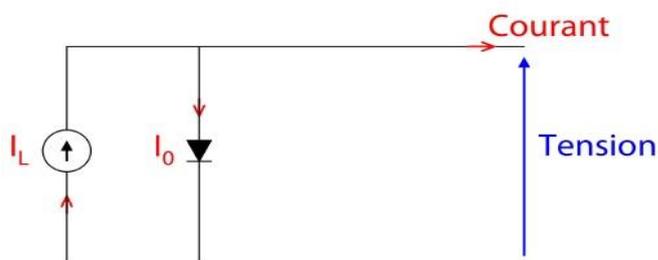
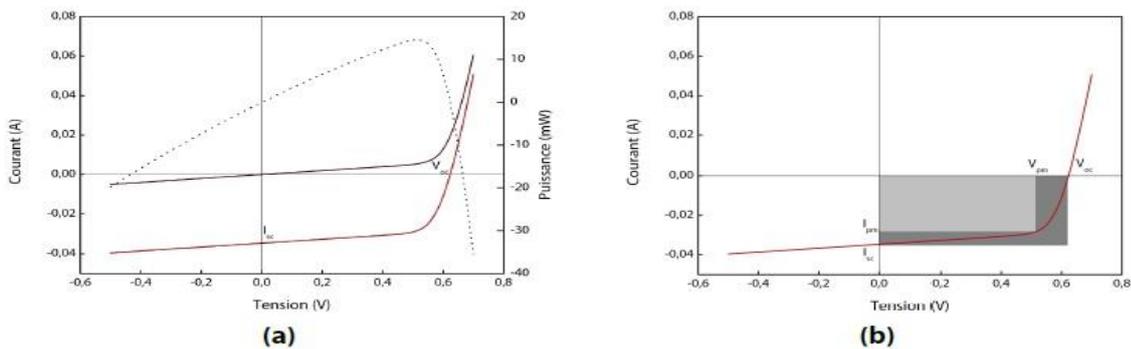


Figure I.11 Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale

Pour mesurer le rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule solaire il est nécessaire de mesurer ses caractéristiques électriques I-V sous illumination avec un simulateur solaire. Un exemple de caractéristique I-V, dans l'obscurité et sous illumination, d'une cellule solaire est tracé sur la figure I.12. Le courant de court-circuit est noté I_{cc} et la tension de circuit-ouvert est notée V_{co} . Puisque les surfaces de toutes les cellules solaires ne sont pas identiques, pour pouvoir faire une comparaison de leurs caractéristiques il faut utiliser la densité de courant surfacique :

$$J_{cc} (A. cm^{-2}) = \frac{I_{cc}}{S}$$

Où S est la surface de la cellule en cm^2 .



**Figure I.12 (a) Caractéristique I-V dans l'obscurité et sous illumination
 (b) Caractéristique I-V sous illumination montrant le point de puissance maximum.**

A partir des caractéristiques courant-tension on peut déduire le rendement de la cellule qui est le rapport entre la puissance maximale délivrée (illustrée sur la figure I.12 b) et la puissance optique incidente (dans des conditions standards elle est de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Pour caractériser la forme de la courbe I-V, on définit le facteur de forme (« Fill Factor ») qui représente l'écart à l'idéalité de la caractéristique courant-tension de la cellule. Le facteur de forme est défini comme étant le rapport entre l'aire du rectangle de puissance maximum et le rectangle d'aire $V_{co}I_{cc}$:

$$FF = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{V_{co} \times I_{cc}}$$

Ainsi on peut calculer l'efficacité de conversion de la cellule solaire par la formule :

$$\eta = \frac{P_{delivrée}}{P_{incidente}} = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{P_{incidente}} = \frac{V_{co} \times I_{cc} \times FF}{P_{incidente}}$$

En pratique les cellules solaires sont limitées par les résistances qui dégradent leur efficacité. Pour modéliser les cellules solaires non-idéales on doit prendre en compte les résistances séries et parallèles. Le circuit équivalent comporte donc en plus des éléments présentés dans la figure I.11 une résistance en parallèle avec la diode notée R_p et une résistance R_s en série avec la charge. Dans les cellules solaires à nanofils GaAs(P) étudiées dans ce travail, la R_s est souvent élevée et la R_p peut être faible. L'optimisation de ces paramètres est très importante pour l'optimisation des performances. Le schéma équivalent de la cellule solaire réelle, prenant en compte les résistances parallèles et séries, est représenté sur la figure I.13.

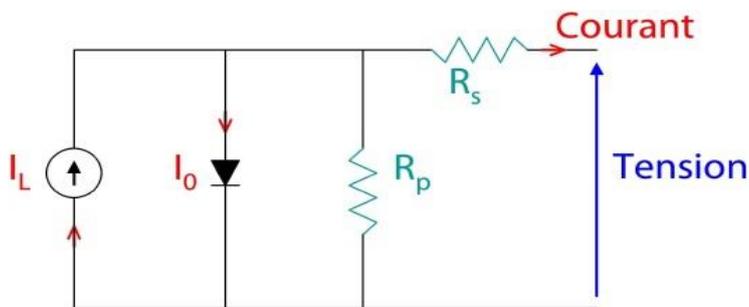


Figure I.13 Schéma équivalent d'une cellule solaire, prenant en compte les résistances séries et parallèles

Enfin un paramètre important à évaluer pour une cellule photovoltaïque est le rendement quantique externe qui est le rapport entre le nombre de photons incidents et le nombre d'électrons collectés. Pour déterminer le RQE il est nécessaire de faire une mesure de la réponse spectrale de la cellule photovoltaïque. Cette mesure

consiste à illuminer la cellule solaire avec une lumière monochromatique de longueur d'onde variable dans la plage spectrale d'absorption du matériau. On obtient donc la réponse spectrale (RS) en mesurant le photocourant (en conditions de court-circuit) en fonction de la longueur d'onde et à l'aide de la formule :

$$RS(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{P(\lambda)}$$

A partir de la réponse spectrale on obtient le rendement quantique externe (RQE) par la formule :

$$RQE = \frac{J(\lambda)}{P(\lambda)} \times \frac{hc}{q\lambda}$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, q la charge élémentaire et λ la longueur d'onde de la lumière incidente.

Deux facteurs peuvent réduire le RQE dans une cellule solaire :

- La recombinaison de surface des porteurs
- Les faibles longueurs de diffusions des électrons et des trous dans les matériaux III-V.

V. Cellules solaires tandem

Je note que l'efficacité de conversion record aujourd'hui pour les cellules à simple jonction est de 28,8 % démontrée avec des cellules à base du GaAs [32]. Cette efficacité est limitée par des pertes de nature fondamentale (dite limitation de Shockley-Queisser). Il s'agit de pertes d'absorption pour les photons à grande longueur d'onde et des pertes de thermalisation pour les photons à courte longueur d'onde.

Une approche pour dépasser la limite de Shockley-Queisser sont les cellules tandem. Il s'agit de cellules qui combinent deux ou plusieurs matériaux pour réduire les pertes de thermalisation et de transmission. Un schéma d'une cellule tandem est présenté dans la figure 1.14a, il montre que les photons de courte longueur d'onde sont absorbés dans la cellule supérieure à grande bande interdite, les photons moins énergétiques sont absorbés dans la couche suivante et ainsi de suite. Cette

technologie tient aujourd'hui le record de l'efficacité de conversion (46% sous concentration) obtenu avec une cellule InGaP/GaAs/InGaAsP/InGaAs à 4 jonctions [33]. Le RQE d'une cellule tandem à 4 jonctions est montré dans la figure 1.14b.

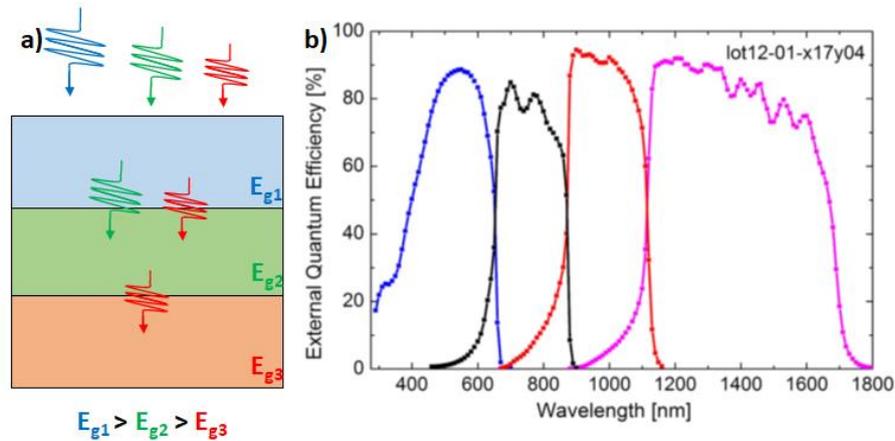


Figure 1.14 a) Schéma d'une cellule tandem à 3 jonctions. b) RQE d'une cellule tandem à 4 jonction (reproduit à partir de [34]).

Bien que le principe de fonctionnement puisse paraître simple, la réalisation des cellules tandem est assez complexe car elle nécessite une optimisation de l'ensemble (par exemple, un accord de courant entre les cellules doit être réalisé). De plus, les cellules doivent être connectées électriquement par des diodes tunnels [35]. La diode tunnel est composée d'une jonction p++/n++ où la zone de déplétion est suffisamment étroite de sorte que les porteurs puissent passer par effet tunnel à travers la jonction. Bien que la technologie des cellules tandem donne des rendements record, ces dispositifs restent très coûteux. C'est en partie dû à l'utilisation des substrats onéreux pour leur fabrication. Pour réduire leur coût tout en gardant un rendement élevé, des cellules tandem à base de matériaux III-V sur silicium ont été proposées [36]. Différents prototypes ont été proposés avec des rendements de 32,8% [37].

La croissance de couches minces de matériaux III-V sur Si reste un défi majeur. Ceci a motivé la recherche sur des cellules tandem III-V sur Si utilisant des nanomatériaux et notamment des nanofils. Une proposition théorique a été faite par LaPierre [38] montrant qu'une cellule à nanofils III-V sur Si peut attendre un rendement de 42,3% sous concentration pour la bande interdite de la cellule à nanofils égale à 1,7 eV. Ce travail théorique a motivé les études expérimentales des cellules à nanofils III-V sur Si

en vue de la réalisation d'un tandem. A ce jour, il n'existe qu'une réalisation d'une cellule tandem combinant des nanofils GaAs avec la cellule Si [39]. Le rendement de ce dispositif est de 11.4%. Les autres études sont aujourd'hui focalisées sur l'optimisation de cellules à nanofils à simple jonction. L'état de l'art de ces dispositifs est décrit dans la section suivante.

VI. L'état de l'art des cellules solaires à nanofils

Les premières cellules solaires à base des nanofils ont été réalisées en 2002 avec les composés ZnO ou TiO₂. Ces réalisations ont été suivies par la réalisation des cellules solaires à base de nanofils uniques, en 2007, par L. Lieber et al. avec un nanofil de Si unique qui avait un rendement de 3.7% [40]. Depuis des travaux intenses ont été menés sur les nanofils visant le PV [41]. Des cellules solaires à base de nanofils uniques ou d'ensembles de nanofils ont été fabriquées à partir des composés de GaAs [42], InGaN/GaN [43] et InP [44]. L'efficacité maximale de conversion des cellules solaires à base de nanofils III-V est estimée à 4.5% [42]. Cette faible valeur est peut-être due aux pertes liées à la recombinaison de surface [45].

La technologie standard pour la fabrication des dispositifs à base d'ensembles de nanofils consiste à l'encapsulation de ces derniers dans un matériau diélectrique suivie de la réalisation du contact supérieur avec le dépôt d'ITO [46]. Actuellement la fabrication de dispositifs à base de nanofil à jonction unique (Homo jonction) a été démontrée dans différents matériaux.

L'inhomogénéité de la composition et des dimensions des nanofils restent un des facteurs qui limite la performance des dispositifs photovoltaïques. On peut limiter ces fluctuations en effectuant la croissance des nanofils sur des substrats patternés. La croissance organisée sur Si des nanofils III-V a été développée par EJM [47] et par la méthode MOVPE [48].

Le meilleur contrôle de la morphologie, la qualité cristalline et du dopage a permis une nette amélioration du rendement. En 2013 J. Wallentin et al. ont obtenu des rendements records (cf. figure I.15) avec des nanofils d'InP sur substrat d'InP (13.8%) [49].

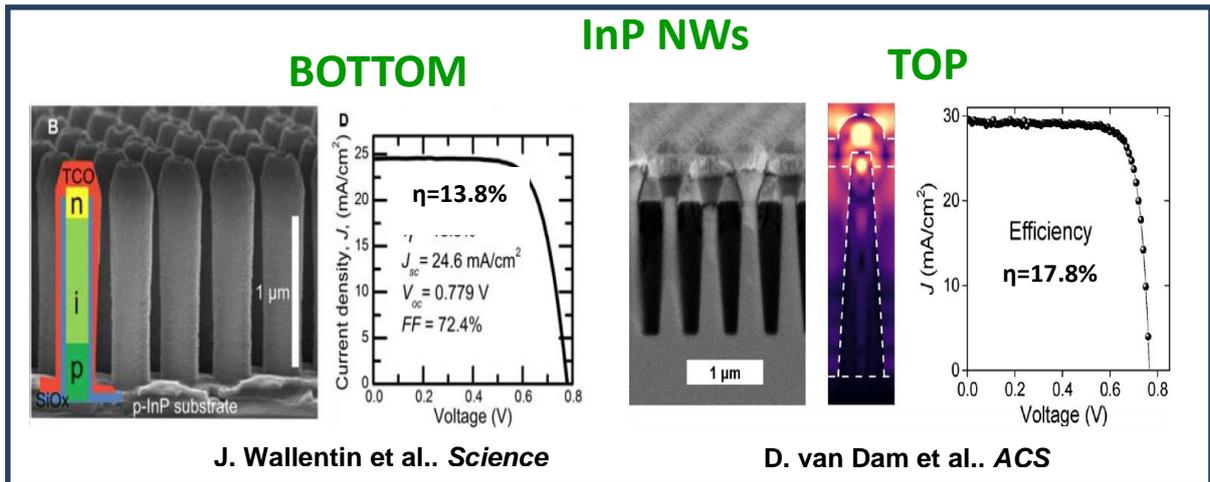


Figure I.15 Rendement record obtenu pour une cellule solaire à base des nanofils d'InP sur substrat InP.

Trois années plus tard en 2016 le groupe I. Aberg et al. a trouvé des rendements de 15.3% avec des nanofils de GaAs (cf. fig. I.16) à jonction p-n radiale sur substrat de GaAs [50].

Très récemment le groupe R. Lapierre et al. a calculé un rendement maximal de 42.3% [51], sous lumière concentrée 500 fois, pour une cellule solaire, de type planaire, tandem à base de nanofils de GaAsP sur Si. Ce même groupe a obtenu le meilleur rendement (3.3%) sur des cellules solaires à base des nanofils de GaAs sur Si à jonction p-n radiale crûs par gaz-source MBE [52]. A partir de ce résultat sur les nanofils III-V sur Si on voit bien qu'il reste un travail colossal à faire sur l'optimisation de la croissance et de la technologie nécessaire pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

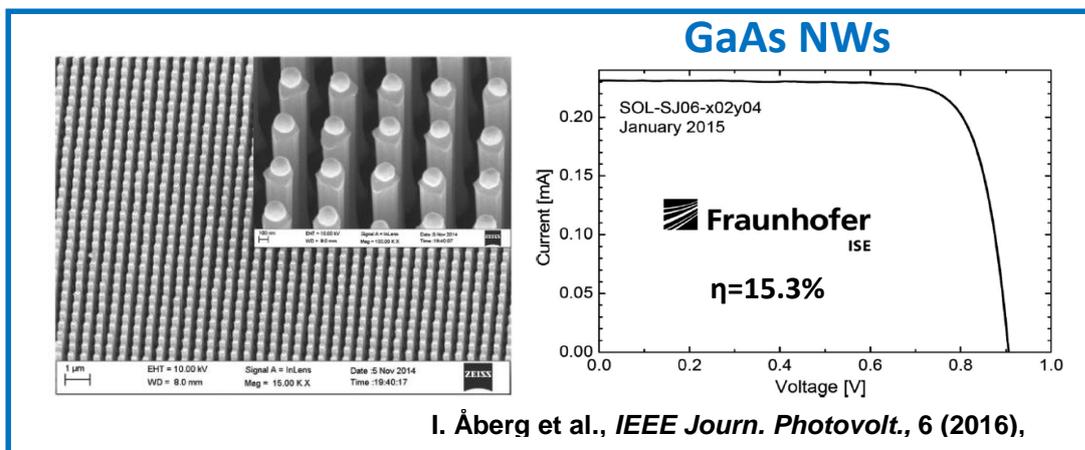


Figure I.16 (a) Réseaux des nanofils de GaAs crûs par MOCVD sur substrat de GaAs. (b) Caractéristique électrique de la cellule.

Bibliographie du chapitre

- [1] A. Whohlfart, A. Devi, E. Maile et R. A. Fischer, "Morphology controlled of arrays of GaN nanopillars and randomly distributed GaN nanowires on sapphire using $(N_3)_2Ga[(CH_2)_3NMe_2]$ as a single molecule precursor" *The royal Society of Chem. Commun.* 10, 998-999 (2002).
- [2] G. T. Wang, A. Alec Talin, D. J. Werder, J. R. Creighton, E. Lai, R. J. Anderson et I. Arslan, "Highly aligned, template-free growth and characterization of vertical GaN nanowires on sapphire by metal-organic chemical vapour deposition", *Nanotech.*, 17, 5773-5780 (2006).
- [3] C. M. Park, Y. S. Park, H. Im et T. W. Kang, "Optical properties of GaN nanorods grown by molecular-beam epitaxy ; dependence on growth time", *Nanotech.*, 17, 952-5 (2006).
- [4] L. Cerutti, J. Ristic, S. Fernandez-Garrido, E. Calleja, A. Trampert, K. H. Ploog, S. Lazic et J. M. Calleja, "Wurtzite GaN nanocolumns grown on Si(001) by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2131140 (2006).
- [5] J. H. Choi, A. Zoukarniev, S. Il Kim, C. W. Baik, M. Ho Yang, S. Soo Park, H. Suh, U. Jeong Kim, H. Bin Son, J. Soong Lee, M. Kim, J. Min Kim et K. Kim, "Nearly single-crystalline GaN light-emitting diodes on amorphous glass substrates", *Nat. Photon.*, 5, 763-769 (2011).
- [6] E. Ertekin, P. A. Greaney et D. C. Chrzan, "Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures", *J. Appl. Phys.*, 97, 114325 (2005).
- [7] T. Sakahara, H. Sato, M. Hao, Y. Noai, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. Romero, S. Sakai, *Japanese Journal of Applied Physics* 1998, 37, L398-L400.
- [8] Y. B. Tang, Z. H. Chen, H. S. Song, C. S. Lee, H. T. Cong, H. M. Cheng, W. J. Zhang, I. Bello et S. T. Lee, "Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells", *Nano Lett.*, 8, 4191-4195 (2008).
- [9] N. Huang, C. Lin et M. L. Povinelli, "Broadband absorption of semiconductor nanowire arrays for photovoltaic applications", *Journal of Optics*, 14, 24004 (2012).
- [10] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng et C. M. Lieber, "Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices", *Nano Lett.*, 8, 3456 (2008).
- [11] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally et P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells", *Nat. Mater.*, 4, 455 (2005).
- [12] Glas, F. *Physical Review B* 2006, 74, 121302.
- [13] Raychaudhuri, S.; Yu, E. T. *Journal of Applied Physics* 2006, 99, 114308.
- [14] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S.Froyen, et A. Zunger, "Zinc-blende, wurtzite polytypism in semiconductors", *Phys. Rev. B.*, 46, 10086-10097 (1992).
- [15] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, R. M. Biefeld, *Applied Physics Letters* 199, 74 (22), 3344.
- [16] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, *Applied Physics Letters* 2002, 80 (25), 4741.
- [17] W. Braum, *Applied RHEED- Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*, Springer Tracts in modern Physics edition Springer (1996)
- [18] C.T Foxon et B.A Joyce, «Interaction Kinetics of As/sub 4/ and Ga on 100 GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique», *Surface Science*, vol.50, N°2, p.434-450 (1975)
- 11
- [19] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Doblinger, M. Bichler, J. J. Finley, G. Abstreiter, G. Koblmüller, *Nano Letters* 2011, 11, 3848.
- [20] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calardo, H. Luth, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 123117.
- [21] R. Koester, R. Hwang, J. S. Durand, C. Le Si Dang, D. Eymery, *J. Nanotechnology* 2010, 21, 015602.
- [22] Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Applied Physics Letter* 1964, 4 (5), 89.

- [23] X. Plissard, S. Dick, K. A. Larrieu, G. Godey, S. Addad, A. Wallart, X.; Caroff, *Nanotechnology* 2010, 21, 385602.
- [24] M. Spirkoska, D. Colombo, C. Heiss, M. Abstreite, G. Fontcuberta i Morral, *Journal of Physics : Condensed Matter* 2008, 20, 454225.
- [25] A. Tuomisto, F. Suski, T. Teisseyre, H. Krysko, M. Leszczynski, L. B.; Grzegory, I. Porowski, S. Wasik, D. Witowski, A. Gebicki, W. Hageman, P. Saarinen, *phys. stat. sol* 2003, 240 (2), 289.
- [26] O. Breuer, S. Pfüller, C. Flissikowski, T. Brandt, O. Grahn, H. T. Geelhaar, L.; Riechert, *NanoLetters* 2011, 11, 1276.
- [27] M. Bauer, B. Rudolph, A. Soda, M. Fontcuberta i Morral, A. Zweck, J. Schuh, D.; Reiger, E. *Nanotechnology* 2010, 21, 435601.
- [28] S. Plissard, K. A. Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart, P. Caroff, *Nanotechnology* 2010, 21, 385602.
- [29] S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart, P. Caroff, *Nanotechnology* 2011, 22, 275602.
- [30] T. Rieger, S. Heidrich, S. Ilenk, M. G. Ion Lepsa, *Journal of Crystal Growth* 2012, 253, 39.
- [31] S.M. Sze, « *VLSI Technology* », 2nd edition, McGraw-Hill International Editions (1988).
- [32] M. A. Green, et al. « Solar cell efficiency tables » (version 51). Prog. Photovolt. Res. Appl. 26, 3–12 (2018).
- [33] E. Guiot, et al. « InP Based Engineered Substrates for CPV Cells Above 46% of Efficiency » in CS ManTech Conference (2016).
- [34] F. Dimroth, et al. « Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. » Prog. Photovolt. Res. Appl. 22, (2014).
- [35] L. Esaki. “New Phenomenon in Narrow Germanium p – n Junctions.” *Phys. Rev.* 109, 603–604 (1958).
- [36] S. R. Kurtz, P. Faine, and J. M. Olson, “Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter.” *J. Appl. Phys.* 68, 1890–1895 (1990).]
- [37] S. Essig, et al. “Raising the one-sun conversion efficiency of III–V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions.” *Nat. Energy* 2, 17144 (2017).
- [38] R. R. LaPierre “Theoretical conversion efficiency of a two-junction III-V nanowire on Si solar cell.” *J. Appl. Phys.* 110, 014310 (2011).
- [39] M. Yao, et al. “Tandem Solar Cells Using GaAs Nanowires on Si: Design, Fabrication, and Observation of Voltage Addition.” *Nano Lett.* 15, 7217–7224 (2015).
- [40] B. Tian, X. Zheng, T.J Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C.M. Lieber, *Nature*, 449, pp.885-889 (2007).
- [41] M. Techernycheva, L. Riguti, G. Jacopin, A. de Luna Bugallo, P. Lavenus F.H. Julien, M. Timofeeva, A.D. Bouravleuv, G.E. Circlin, V. Dhaka, H. Lipsanen and L. Largeau, *Nanotechnology*, 23, 265402 (2012).
- [42] C. Colombo, M. Heiß, M. Grätzel, and A. Fontcuberta i Morral, “Gallium arsenide p-i-n radial structures for photovoltaic applications”, *Appl. Phys. Lett.* 94, 173108 (2009).
- [43] Y. Dong, et al., “Coaxial Group III–Nitride Nanowire Photovoltaics”, *Nano Lett.* 9, 2183 (2009).
- [44] M. Heurlin, et al., “Axial InP Nanowire Tandem Junction Grown on a Silicon Substrate”, *Nano Lett.* 11, 2028 (2011).
- [45] R. R. LaPierre, “Numerical model of current-voltage characteristics and efficiency of GaAs nanowire solar cells”, *J. Appl. Phys.* 109, 034311 (2011).
- [46] H. Goto, et al., “Growth of Core–Shell InP Nanowires for Photovoltaic Application by Selective-Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy”, *Appl Phys Exp* 2, 035004 (2009).

- [47] S. Plissard, K. A. Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart and P. Caroff, “Gold-free growth of GaAs nanowires on silicon: arrays and polytypism”, *Nanotechnology* 21, 385602 (2010).
- [48] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara and T. Fukui, “Control of InAs Nanowire Growth Directions on Si”, *Nano Lett.* 8 (10), 3475 (2008).
- [49] J. Wallentin et al., «InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit.” *Science* 339 (6123), 1057 (2013).
- [50] I.Aberg, G.Vescovi, D. Asoli, U. Naseem, J.P. Gilboy, C. Sundvall, A. Dahlgren, K.E. Svensson, N. Anttu, M.T Bjork and L. Samuelson, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6, 1, 185 (2016).
- [51] R.R. Lapiere, *Journal of Applied Physics*, 110, 1 014310 (2011)
- [52] J.P. Boulanger, A.C.E Chia, B. Wood, S.Yazdi, T. Kasama, M. Aagesen, and R.R.Lapiere, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6(3), p. 661-667 (2016).
- [53] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Applied Physics Letter* 1964, 4 (5), 89.
- [54] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Transaction of the Metallurgic Society of Aime* 1965, 233, 1053.

Sommaire

| | |
|---|----|
| I. Choix du matériau pour l'encapsulation des nanofils..... | 43 |
| A. Observation des nanofils au MEB..... | 43 |
| 1. Principe du MEB | 43 |
| 2. Nettoyage de surface des échantillons | 45 |
| 3. Encapsulation d'ensemble de nanofils..... | 45 |
| B. Gravure RIE..... | 56 |
| 1. Principe de la RIE | 56 |
| 2. Paramètre de la RIE | 56 |
| 3. Optimisation de la gravure..... | 57 |
| C. Photolithographie..... | 62 |
| D. Dépôt de contact transparent et la couche anti-reflet : Oxyde d'Indium étain(ITO)..... | 64 |
| E. Le procédé « lift-off » | 65 |
| F. Métallisations | 65 |
| G. Caractérisations EBIC..... | 68 |
| H. Conclusion du chapitre..... | 68 |
| Bibliographie du chapitre | 70 |

Dans ce chapitre du manuscrit je me propose de décrire les techniques de nanofabrication existantes au C2N que j'ai améliorées et optimisées. En effet j'explique toutes les étapes de la fabrication des dispositifs à base d'ensembles des nanofils. Je fournis tous les détails nécessaires pour reproduire ces recettes. Les procédés décrits dans ce chapitre seront appliqués par la suite à la fabrication des dispositifs photovoltaïques utilisant des nanofils à base d'arséniures ou de nitrure.

I. Choix du matériau pour l'encapsulation des nanofils

A. Observation des nanofils au MEB

1. Principe du MEB

La fabrication des dispositifs à base de nanofils pour les applications photovoltaïques commence par une analyse de la surface au microscope à balayage électronique (MEB). Le MEB permet de caractériser la morphologie des nanofils en fonction des conditions de croissance ainsi que l'état de surface avant croissance.

Le MEB balaye la surface de l'échantillon à l'aide d'une « sonde électronique » c'est-à-dire un faisceau d'électrons monocinétiques dont l'énergie peut varier de 1 à 30 keV. Un MEB est constitué d'un canon à électrons de type traditionnel ou à émission de champ (FEG), d'un dispositif accélérateur d'électrons et d'une colonne électronique sous vide. La colonne comporte un certain nombre de lentilles électromagnétiques dites lentilles condensateurs permettant de focaliser le faisceau d'électrons, de bobines de balayage et de compensation d'astigmatisme et d'une lentille dite objectif en sortie de la colonne pour faire la mise au point.

L'interaction entre le faisceau incident et la matière va produire différents types d'émissions électroniques et rayonnements électromagnétiques : les électrons rétrodiffusés (de haute énergie), les électrons secondaires (de faible énergie), les électrons Auger, et les électrons transmis. Le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires.

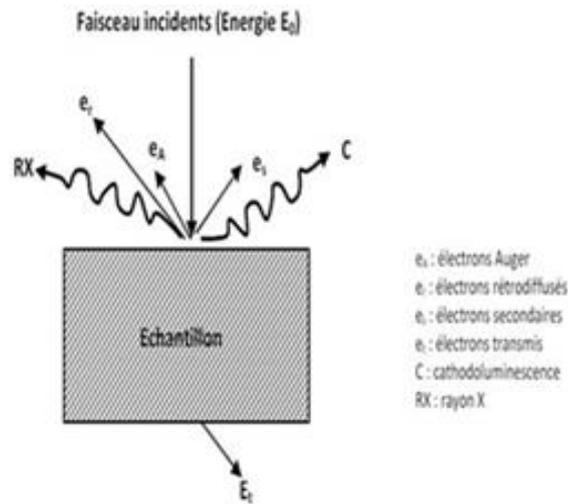


Figure II.1 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon

L'électron incident cède son énergie à un électron de la bande de conduction de l'atome qui est éjecté donnant naissance ainsi aux électrons secondaires. Du fait de leur provenance proche à la surface ils donnent des informations sur la topographie de la surface. La formation de plusieurs électrons secondaires pour un électron incident est possible. La résolution atteinte est de l'ordre de 4 à 5 nm.

Le choc quasi-élastique entre les électrons incidents et le noyau des atomes donne naissance aux électrons rétrodiffusés. Leur énergie est beaucoup plus élevée que celles des électrons secondaires et peut atteindre jusqu'à 30 keV. La résolution que l'on peut atteindre dans une image formée avec des électrons rétrodiffusés est cependant plus basse que celle obtenue avec des électrons secondaires (0.1 μm) du fait de leurs provenances à plus grande profondeur. La génération des électrons rétrodiffusés dépend des numéros atomiques des atomes percutés, ce signal donne une information sur le contraste de phase et sur la nature chimique des matériaux étudiés.

Le microscope que j'ai utilisé au C2N pour l'acquisition des images est un FEG Hitachi SU8000. La tension d'accélération des électrons varie entre 100 V et 30 KV avec un courant de sonde entre 1 pA et 15 μA .

Pour une meilleure résolution des images j'ai toujours travaillé avec une faible tension d'accélération ($1 \text{ kV} < V_{acc} < 10 \text{ kV}$) dans le souci de ne pas détériorer la qualité des échantillons.

Tout au long de ma thèse, j'ai réalisé des caractérisations MEB de façon hebdomadaire, étape indispensable pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques. Après avoir observé mes échantillons au MEB les paramètres essentiels que je relève sont :

- La mesure de la longueur et du diamètre des nanofils
- L'évaluation rapide de la densité des nanofils
- L'observation de défauts morphologiques à la surface des nanofils ainsi que sur le substrat.

Après l'observation de mes échantillons, il est aisé de procéder à la fabrication des dispositifs à nanofils qui doit impérativement commencer par le nettoyage des surfaces. Le prochain paragraphe traite du procédé que j'ai utilisé afin de nettoyer la surface de mes échantillons.

2. Nettoyage de surface des échantillons

Avant de commencer la fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils il est primordial de réaliser un nettoyage de surface des échantillons.

Pour réaliser le nettoyage de la surface des échantillons je les plonge dans un bécher contenant de l'acétone pendant un temps minimal de 3 minutes suivi d'une solution d'alcool isopropylique durant le même laps de temps et je finis mon nettoyage avec de l'eau déionisée.

Enfin je termine l'opération en plaçant mes échantillons dans un plasma O_2 afin d'éliminer toute contamination organique qui aurait résisté à l'acétone. Pour obtenir le plasma j'ai utilisé le « delaqueur Pico » avec une puissance de 160 W et une pression de travail de 0.4 mbar. Généralement le temps de traitement au plasma O_2 est de 3 à 5 minutes cependant l'exposition des surfaces à ce dernier les oxyde et il est important de faire une désoxydation avant de déposer toute autre matériau sur nos échantillons.

3. Encapsulation d'ensemble de nanofils

a) *Encapsulation avec du Polymère hydrogène Silsesquioxane (HSQ)*

Après avoir réalisé le nettoyage de la surface des échantillons on encapsule les nanofils dans la résine de silsesquioxane d'hydrogène (HSQ) dissoute dans du méthylisobuthylcétone, commercialisé par Dow-Corning sous le nom de FOX15 ou

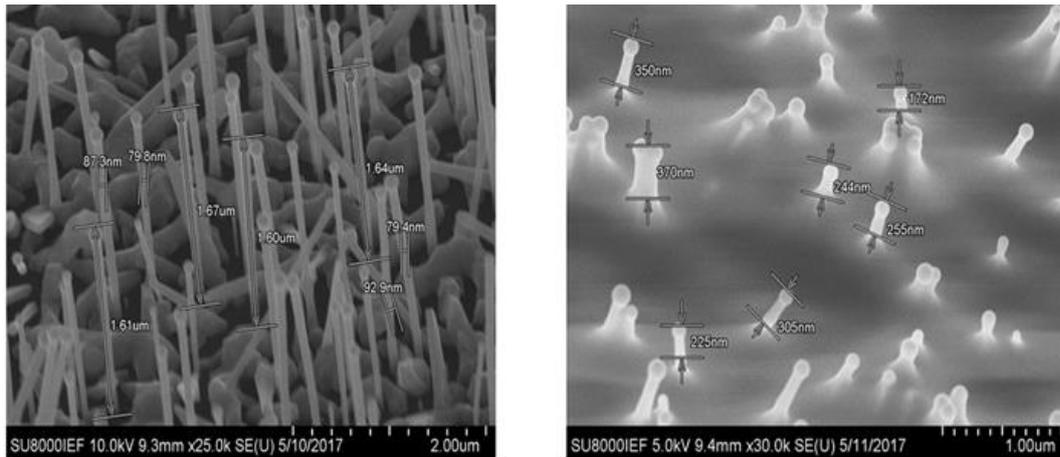
Fox25 (Flowable **O**Xyde resist). L'encapsulation du HSQ se fait sur une tournette à différentes vitesses et temps afin d'optimiser l'épaisseur de la couche.

Après l'encapsulation des nanofils par le HSQ on procède à la réticulation de ce dernier afin de le transformer [1] en oxyde de type O_x . Je procède au recuit du HSQ au four à une température de 400°C pendant 60 minutes sous flux de N_2 . Cette température relativement faible permet de limiter l'apparition de fissures dans les couches HSQ épaisses. Le but du matériau de remplissage est d'isoler les nanofils entre eux mais surtout cela nous permet d'avoir un support mécanique pour une éventuelle métallisation supérieure.

Dans la fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils il est impératif de contrôler l'épaisseur du HSQ. Pour les cellules à base de nanofils ayant une jonction radiale une variation assez large de cette épaisseur peut être tolérée. Cependant dans les cellules à base des nanofils à jonction axiale cette épaisseur est critique car il est plus que nécessaire de couvrir la jonction p-n pour bien l'isoler d'où une optimisation de la couche du matériau de remplissage.

Les trois paramètres importants de contrôle de la hauteur du HSQ sont la vitesse de la tournette, le temps d'encapsulation ainsi que la densité des nanofils. A notre niveau on ne peut pas contrôler la densité des nanofils cependant il est nécessaire de trouver une corrélation entre cette dernière et les deux autres paramètres sur lesquels nous avons plus de flexibilité.

En salle blanche nous avons deux types de HSQ à savoir la Fox15 et la Fox 25 en effet il s'agit de la même résine mais l'une est plus visqueuse que l'autre. Au début de ma thèse j'ai commencé avec la Fox15 comme matériau de remplissage et j'ai essayé de contrôler les paramètres d'encapsulation à savoir la vitesse et le temps de la tournette. Pour des nanofils de hauteur nominale de 2.5 μm je les ai encapsulé avec de la Fox15 à une vitesse de 3000 *tr/min* et un temps de 3 minutes.



a) Nanofil de GaAsP avant encapsulation b) Nanofil de GaAsP après encapsulation à la Fox
15

Figure II.2 Image MEB, avec un tilt de 45°, des nanofils de GaAsP avant et après encapsulation à la FOX15

Après avoir encapsulé les nanofils j'ai procédé à un pré-recuit sur une plaque chauffante à 100°C pendant 10 minutes suivi d'un recuit à 400°C pendant 60 minutes sous flux d'Argon Hydrogéné. La figure II.2 montre la surface avant et après l'encapsulation. Utilisant la hauteur moyenne des nanofils comme outil de mesure, on peut estimer sur la figure I.A.2(b) une épaisseur d'environ 2 µm de la Fox. Toutefois on ne peut pas établir une corrélation de façon aussi aisée entre l'épaisseur de la Fox, la vitesse et le temps d'encapsulation car cela dépend aussi de la densité des nanofils propre à chaque échantillon.

On remarque aussi que l'épaisseur de la Fox n'est pas homogène. Cela pourrait avoir des conséquences néfastes pour la fabrication des dispositifs car le rôle de la Fox est d'isoler les nanofils entres eux. A cela s'ajoute un autre problème présent pour des fils assez longs qui est bien visible sur la figure II.2b). Cette figure nous montre qu'après encapsulation il se forme des amas de nanofils ce qui aussi pourrait réduire le rendement de nos dispositifs. J'ai supposé que cela était dû à un problème de mouillabilité des nanofils à la Fox et j'ai essayé une modification de surface de l'échantillon en l'exposant au plasma O_2 pendant 5 minutes mais ceci n'a pas amélioré la morphologie finale. Enfin sur la figure II.3 on voit un autre problème majeur qui pourrait détruire complètement nos dispositifs car il apparaît des fissures sur toute la surface de l'échantillon. En effet lorsqu'on réalise le contact supérieur on risque d'avoir

un court-circuit puisque l'image MEB montre des fissures profondes qui peuvent atteindre le substrat.

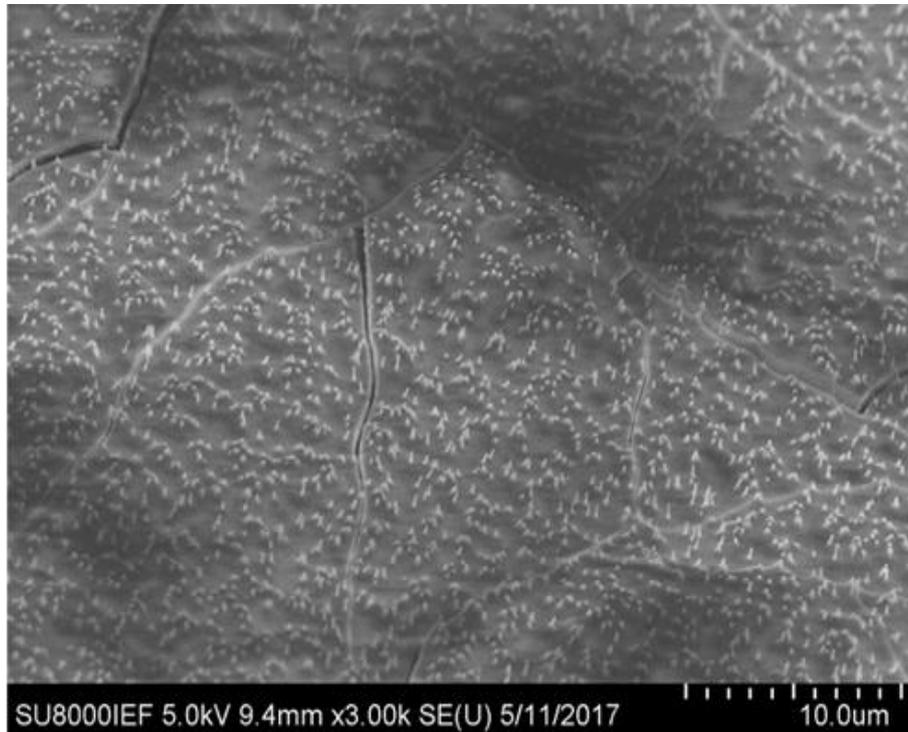
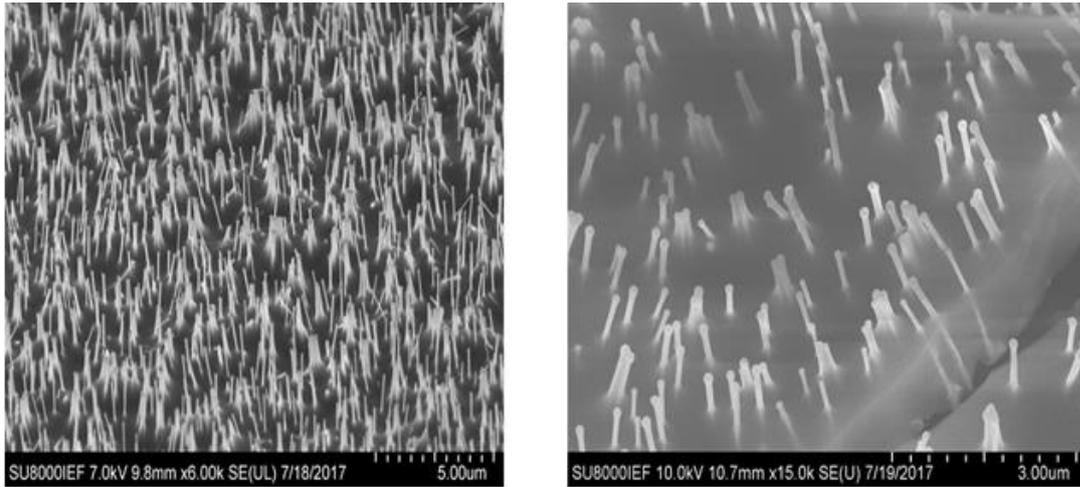


Figure II.3 Image MEB, avec un tilt de 45°, des nanofils de GaAsP, après encapsulation à la FOX présentant des fissures

Les fissures que l'on observe sur la figure II.3 apparaissent après le recuit au four du diélectrique portée à la température de $T = 400\text{ °C}$ pendant 60 minutes. Ces fissures sont dues à la contraction de la FOX quand les solvants et l'hydrogène sont libérés pendant le recuit ce qui est aggravé par le choc thermique que subissent nos échantillons au moment lors du post-recuit à 400°C. Pour remédier à ce problème majeur et éviter le choc thermique j'ai créé une recette dans le four afin de monter en température avec une rampe de $10\text{ °C}/\text{min}$ et avec la même rampe de descente. Même avec cette tentative de montée en rampe de la température le résultat s'est avéré inchangé et les fissures persistent. J'ai essayé de redéposer une deuxième couche de FOX afin de couvrir les fissures mais cette façon de procéder ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles.



a) Image MEB après une couche de Fox Image MEB après une seconde couche de Fox

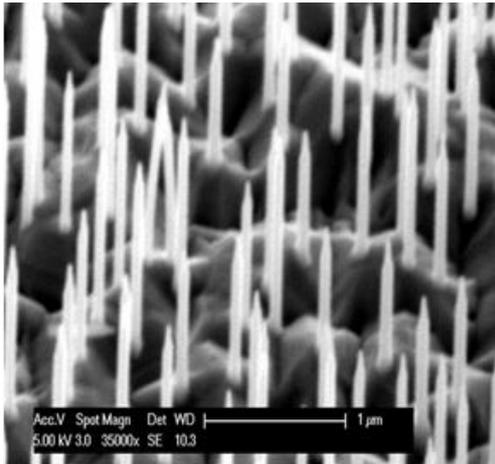
Figure II.4 Images MEB des nanofils de GaAsP après une première et une seconde couche de Fox

Après plusieurs tentatives pour pallier ce problème de fissures qui reste inhérent à l'encapsulation des nanofils avec le HSQ d'épaisseur supérieure à 1 µm nous avons cherché d'autres alternatives afin de passer à l'étape suivante de la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

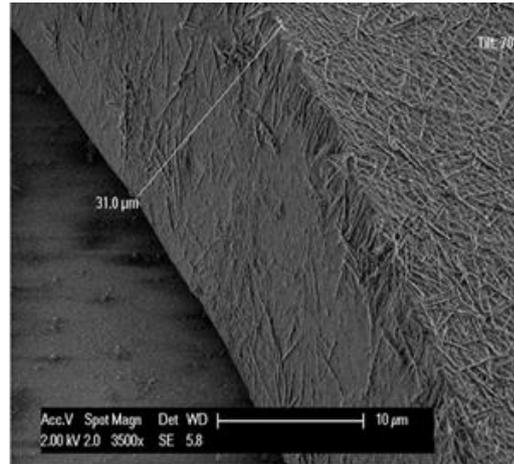
Le paragraphe suivant traite cette nouvelle alternative pour le remplissage des nanofils.

b) Encapsulation avec le PDMS

La seconde alternative pour l'encapsulation des nanofils consiste à utiliser le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) qui est une résine époxy commerciale E501. Cette dernière est préalablement préparée à partir d'un mélange de silicone Elastomère et avec un rapport de 1/10. Ensuite nous avons déposé le mélange de PDMS sur l'échantillon par « spin-coating » pendant 180 secondes à une vitesse de 4000 *tr/min* suivi d'un recuit à 80°C pendant une heure afin de réticuler le PDMS et le rendre plus dur. Nous avons observé les images MEB des nanofils encapsulés et par la même occasion mesuré l'épaisseur du PDMS déposé sur les nanofils et nous avons obtenu avec ces conditions de dépôt une épaisseur de 30 µm.



a) Nanofil de GaAs avant encapsulation

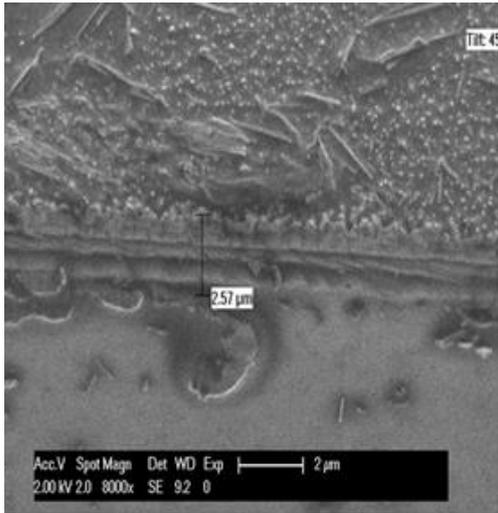


b) Nanofil de GaAs encapsulés dans du PDMS

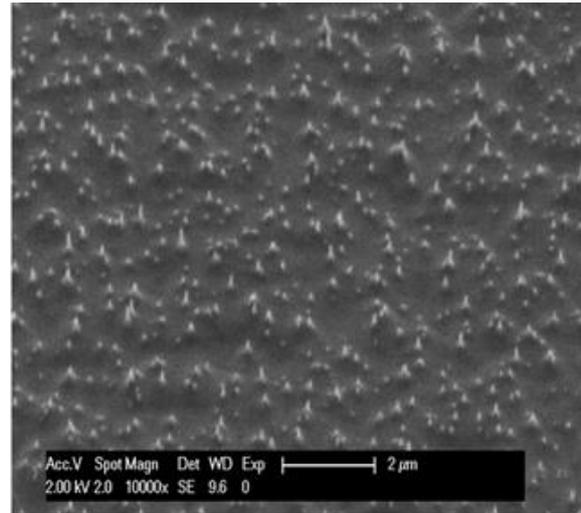
Figure II.5 Image MEB des nanofils de GaAs avant et après encapsulation dans du PDMS

Comme nos nanofils sont de l'ordre de quelques microns, cette épaisseur reste trop grande et il est difficile de la graver. J'ai essayé donc de diluer le PDMS afin d'obtenir une couche moins épaisse et d'ouvrir les sommets des fils.

Le procédé pour la réalisation de cette étape nécessite la dilution du PDMS qui se fait par le mélange de ce dernier avec du toluène. Le PDMS est mélangé avec du toluène avec un rapport de proportionnalité de 1/5 et la solution est déposée sur les nanofils pour les encapsuler avec une tournette pendant 180 secondes à la vitesse de 6000tr/mn. À la suite du dépôt nous effectuons un recuit de l'échantillon sur une plaque chauffante portée à 80°C pendant 1 heure. Nous avons observé l'échantillon avec un microscope à balayage électronique et avons mesuré une épaisseur de 3 μm pour le PDMS dilué.



a) Image MEB des nanofils vu de profil



b) Image MEB des nanofils vu de dessus

Figure II.6 Images MEB des nanofils de GaAs encapsulés dans du PDMS

Les avantages du PDMS sont nombreux et peuvent être utilisés pour de multiples applications telles que les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques à membrane flexible. Cependant dans notre procédé de fabrication des dispositifs photovoltaïques il s'agit des substrats rigides et le caractère souple du PDMS ne nous intéresse pas car ce qu'on cherche c'est d'avoir un support mécanique stable pour la métallisation.

Je me suis donc intéressé à un nouveau matériau de remplissage avec une nouvelle technique de préparation pour fabriquer mes dispositifs à base des nanofils. Dans le paragraphe suivant j'explique le procédé mis au point pour le remplissage des nanofils qui semble être prometteur pour la suite des travaux dans ce domaine.

c) Encapsulation avec le BenzoCycloButène(BCB)

Dans ce paragraphe je me consacre au procédé que j'ai mis au point pour le dépôt du bis(benzocyclobutenyl)divinyltetramethylsiloxane, en abrégé BCB. Ce dernier est un monomère de la famille des benzocyclobutènes [2,3]. Grâce à ces propriétés physico-chimiques [4], à la suite de sa polymérisation, il est largement utilisé en nanotechnologie. C'est un bon planarisant, son faible facteur de dissipation et sa faible constante diélectrique font de lui un bon candidat pour le matériau de remplissage des nanofils.

Son fort coefficient de dilatation, $5,2 \times 10^{-5} K^{-1}$, nous oblige à faire le recuit de polymérisation à la température la plus faible possible.

Du fait d'être un polymère réticulé il possède une très bonne stabilité chimique qui lui permet de résister à la plupart des solvants (acétone, alcool, xylène...) ainsi qu'aux acides suffisamment dilués. Cette dernière propriété est importante car les échantillons doivent subir plusieurs bains dans des solvants et peut-être un bain acide au cours de la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

Enfin sa très bonne stabilité thermique, avec une température vitreuse de $T_g \approx 390^\circ\text{C}$, lui permet de résister à l'échauffement causé par la puissance optique durant les différentes caractérisations et permet aussi de supporter des recuits à une température modérée.

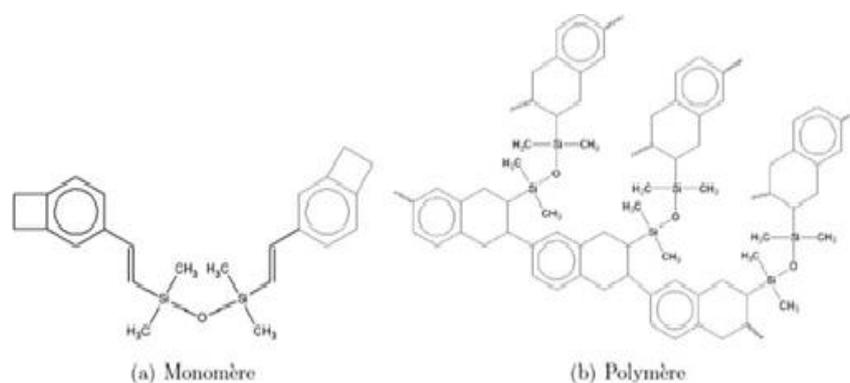


Figure II.7 Structure chimique du BCB

La structure chimique du monomère de BCB et du polymère résultant est représentée sur la figure II.7. Au cours de la polymérisation [5], il y a formation d'un composé o-quinodiméthane réagissant avec le groupe alcène pour former un réseau de polymères tridimensionnels fortement réticulés.

La procédure de dépôt et de recuit du BCB est adaptée à partir des procédures fournies par DOW Chemical [6,7]. Il existe plusieurs séries de BCB qui se présentent sous forme de monomères dissouts dans un solvant, le mésithylène. La série de BCB que j'ai utilisée durant ma thèse est le 3022-46 et la plus fine couche visée avec cette dernière est de 3 μm . Pour atteindre l'épaisseur désirée pour l'encapsulation de nanofils, pratiquement entre 500 nm et 1500 nm, j'ai dilué la solution commerciale avec le mésithylène (son nom commercial RINSE T1100).

En effet j'ai essayé plusieurs rapports de dilution et je suis parvenu à obtenir une épaisseur de 1 μm avec un facteur de dilution $1/1$. Après un nettoyage de la surface des échantillons, le dépôt du mélange BCB et RinseT1100 est réalisé à la tournette. Afin d'augmenter l'adhérence du BCB j'ai fait un pré-dépôt de promoteur d'adhérence. Les promoteurs d'adhérences les plus utilisés pour les BCB [9] sont l'aminopropyl-triéthoxysilane (APTS) et le vinyltriacétoxysilane qui sont commercialisés par Dow Chemical. Le dépôt du promoteur AP3000 se fait en actionnant la tournette avec une vitesse de 200 *tr/min* suivi d'un recuit à 120°C sur plaque chauffante afin d'augmenter l'adhérence du BCB aux nanofils ; dépôt de BCB en statique (l'échantillon n'est pas en rotation) ; temps de repos de 2 à 5 minutes afin que le BCB pénètre dans l'espace entre les nanofils ; actionnement de la tournette avec une vitesse de 2000 *tr/min*. L'échantillon subit ensuite un pré-recuit de 125 °C sur une plaque chauffante pendant 1 minute pour éliminer les solvants en excès.

La polymérisation se fait ensuite dans un four balayé par un flux d'azote pour éviter l'oxydation du BCB. Pour éviter d'avoir des fissures à la surfaces des échantillons rencontrés lors de l'encapsulation avec le HSQ, par précaution j'ai programmé une température initiale du four de 100 °C et une rampe en montée et descente en température assez lente : rampe de 5 °C/*min* jusqu'à atteindre la température de 250 °C. Le temps de recuit que j'ai choisi est de 2 heures à la température de 250 °C (selon la courbe spécifiée par Dow chemical, le BCB est polymérisé à plus de 95 %).

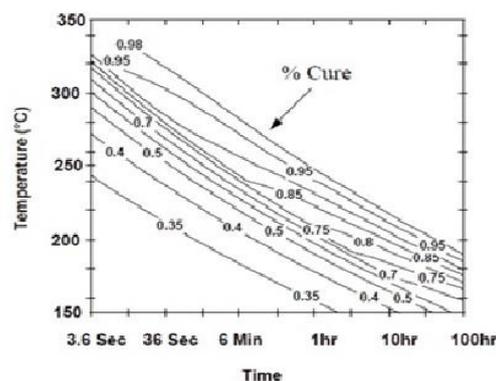


Figure II.8 Avancement de la polymérisation de la BCB en fonction de la température et du temps [8]

Avec ces paramètres de dépôt de BCB nous avons obtenu une épaisseur de BCB d'environ 1 μm . Sur la figure II.9 on voit bien que l'état de la surface ne présente aucune fissure ni rugosité et que les nanofils ne sont pas inclinés à cause de la forte viscosité du polymère. Par ailleurs on voit bien que contrairement à l'encapsulation au HSQ il n'y a pas de formation d'amas de nanofils. Aussi en réduisant ou en augmentant le temps et la vitesse de la tournette j'ai réussi à contrôler l'épaisseur du BCB.

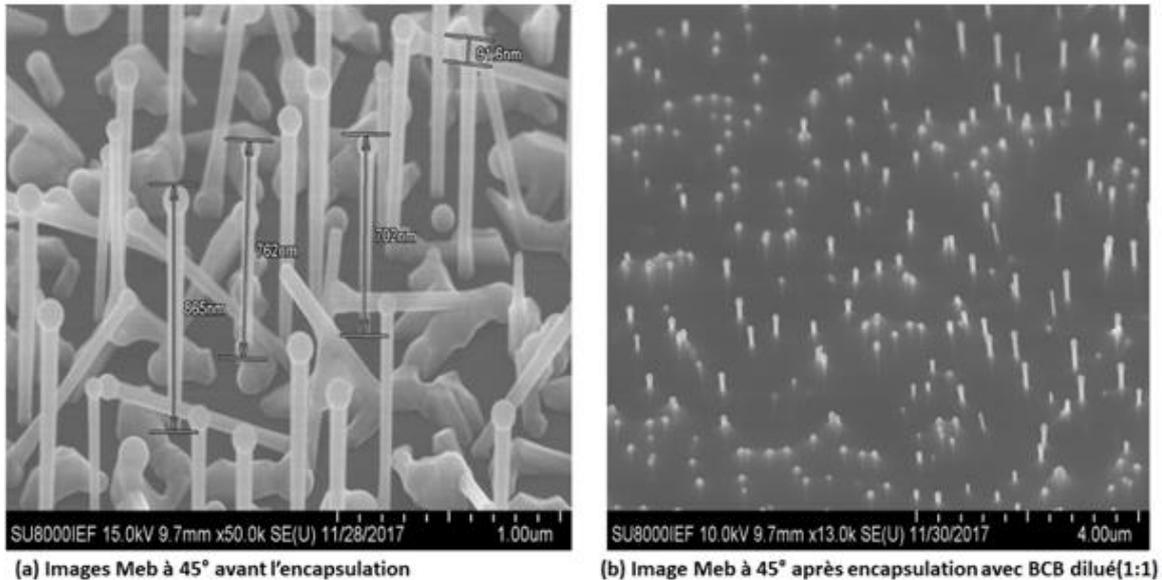


Figure II.9 Image du remplissage des nanofils de GaAsP avec de la BCB dilué

J'ai poussé mes investigations sur l'encapsulation de la BCB pour contrôler finement l'épaisseur de la couche. En particulier, j'ai essayé de déposer deux couches de polymères avec différents facteurs de dilution et le résultat a été encourageant. En effet j'ai dilué le BCB avec un facteur $\frac{1}{3}$ et j'ai obtenu une épaisseur d'environ 400 nm suivi d'un second dépôt de BCB cette fois-ci avec un facteur $\frac{1}{1}$. Comme on peut le constater sur la **figure II.10** la surface des nanofils ne présente aucune fissure ce qui est très encourageant.

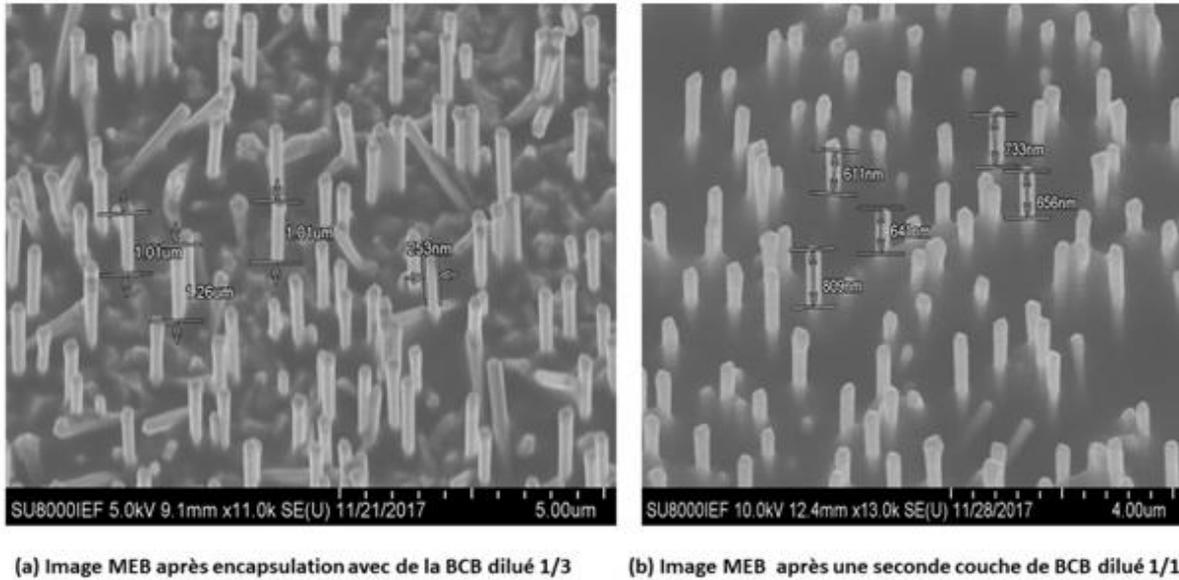


Figure II.10 Nanofils de GaAs encapsulés avec deux couches de BCB

Pour finir mes investigations sur le BCB j'ai déposé une couche de ce dernier sur des nanofils encapsulés avec du HSQ présentant des fissures à leurs surfaces. Le polymère a complètement rempli et recouvert les fissures (Figure II.11) et les images MEB ne présentent aucun défaut de surface. Après toutes ces investigations, très encourageantes sur le BCB, nous avons décidé de choisir comme matériau de remplissage ce dernier pour la fabrication des dispositifs à base de nanofils.

Pour la réalisation des dispositifs, il est nécessaire d'enlever les matériaux d'encapsulation en excès aux sommets des nanofils afin de prendre le contact électrique supérieur. Pour ainsi graver l'excédent des isolants il existe plusieurs types de gravure mais dans mes travaux de thèse je me suis focalisé sur la gravure ionique réactive RIE (Réactive Ion Etching). Le paragraphe suivant traite le principe, l'optimisation des paramètres ainsi que la composition des gaz que j'ai choisis pour contrôler la vitesse de gravure de trois matériaux de remplissages.

B. Gravure RIE

1. Principe de la RIE

Lors de la formation d'un plasma ionique énergétique, la gravure ionique réactive combine l'attaque chimique réactive et l'attaque mécanique par bombardement de la surface de l'échantillon. Dans cette technique la combinaison du bombardement ionique joint à l'attaque chimique permet de graver de façon anisotrope des structures à fort rapport d'aspect. Le mélange des gaz neutres et des gaz réactifs créent un plasma, avec des pressions de l'ordre de 0,1 Torr à 1 Torr, qui permet de réaliser ce type de gravure. Les ions des gaz neutres bombardent mécaniquement la surface des échantillons. Ces espèces, chimiquement très réactives, vont se combiner avec les atomes de la cible pour former des composés volatiles éliminer par le système de pompage de l'enceinte. Donc pour pouvoir contrôler la vitesse de gravure il est important de gérer plusieurs paramètres dont dépend ce dernier à savoir : la nature des gaz, la pression dans l'enceinte, la puissance RF utilisée pour le plasma, la nature de la couche gravée...

2. Paramètre de la RIE

a) Puissance RF

L'augmentation de la puissance radiofréquence entraîne une augmentation du taux d'ionisation du plasma. Cela entraîne la pulvérisation et la désorption des produits non volatiles qui a pour conséquence l'augmentation de la vitesse de gravure

b) Pression

La dépendance entre la pression dans la chambre et la densité des radicaux neutres au sein du plasma entraîne la diminution ou l'augmentation du libre parcours moyens : l'efficacité du bombardement ionique en dépend.

Il est donc essentiel de travailler à très basse pression afin d'améliorer l'anisotropie de la gravure.

c) Chimie du plasma et composition

La chimie du plasma dépend du matériau à graver. Durant ma thèse pour la gravure de la FOX, le BCB et le PDMS j'ai choisi une chimie à base de CF_4/O_2 qui permet d'obtenir une bonne anisotropie et une vitesse de gravure contrôlable.

3. Optimisation de la gravure

L'optimisation de la gravure se fait en faisant varier les différents paramètres de la RIE (puissance, pression et chimie du plasma). J'ai fait différents tests de gravure afin d'obtenir le meilleur résultat. En effet j'ai créé différentes recettes pour chaque type de matériaux de remplissage (FOX, BCB et PDMS) et j'ai calibré la vitesse de gravure pour un meilleur contrôle de leurs épaisseurs.

Optimisation de la vitesse de gravure de la FOX :

Le tableau II.1 résume les différents paramètres que j'ai utilisés pour optimiser la gravure de la FOX.

| Pression (mTorr) | Puissance(W) | Composition : CF_4/O_2(sccm) | Temps(min) | Vitesse de gravure(nm/min) |
|-----------------------------|---------------------|--|-------------------|---------------------------------------|
| 200 | 100 | 42/3 | 2 | 200 |
| 200 | 100 | 42/3 | 4 | 400 |

Tableau II.1 Paramètres des différents essais de gravure

Après plusieurs essais je suis arrivé à la conclusion que la vitesse de gravure de la Fox25 est d'environ 100 nm/min , les images MEB de la figure II.12 nous le confirme.

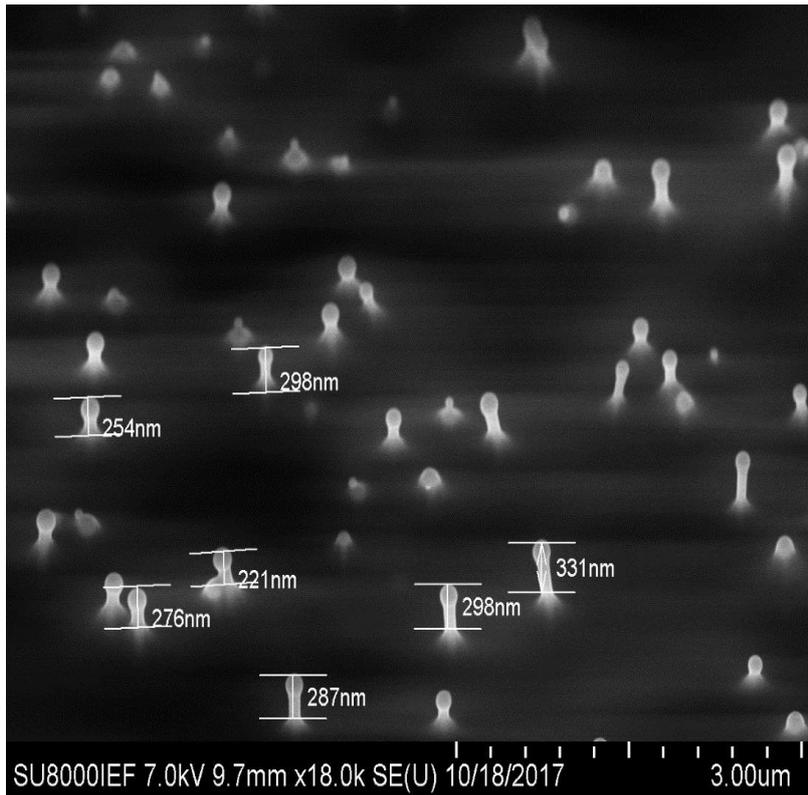


Figure II.12 a) Images MEB des nanofils de GaAsP après encapsulations à la Fox

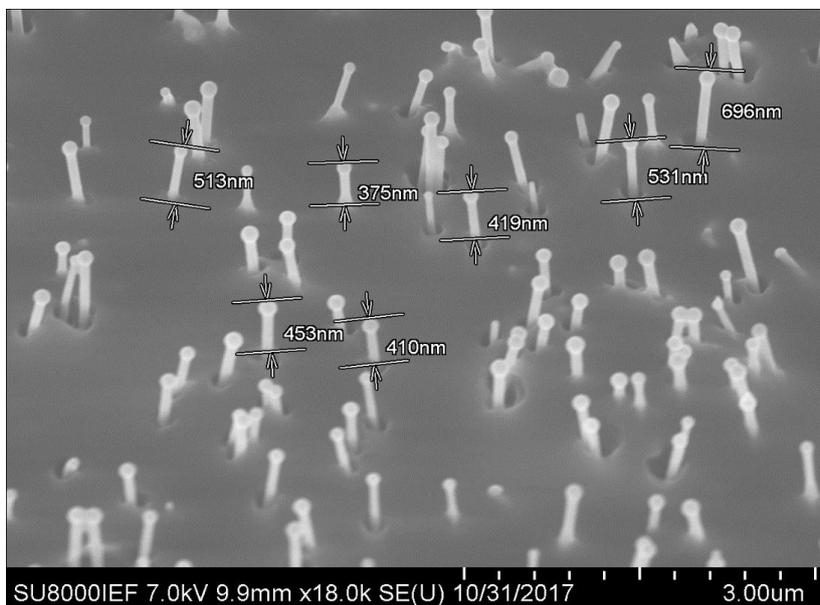


Figure II.12 b) Images MEB des nanofils de GaAsP après gravure RIE

Optimisation de la vitesse de gravure du PDMS

Pour l'optimisation de la gravure du PDMS nous avons gardé la même chimie de composition, mais avec un ratio différent, la même pression mais avec différentes puissances de gravures. Le tableau II.2 résume les résultats.

| Pression (mTorr) | Puissance(W) | Composition : CF_4/O_2 (sccm) | Temps(min) | Vitesse de gravure(nm/min) |
|------------------|--------------|---------------------------------|------------|----------------------------|
| 50 | 270 | 40/14 | 4 | 2000 |
| 50 | 100 | 40/14 | 4 | 400 |

Tableau II.2 Paramètres des différents essais de gravure du PDMS

Les figures II.13 a) et II.13 b) montrent les images MEB avant et après gravure du PDMS.

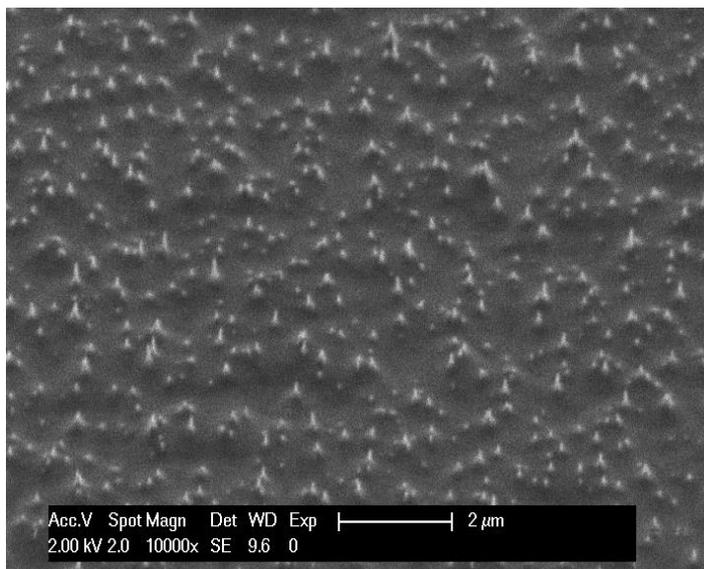


Figure II.13 a) Images MEB des nanofils de GaAs après encapsulations au PDMS

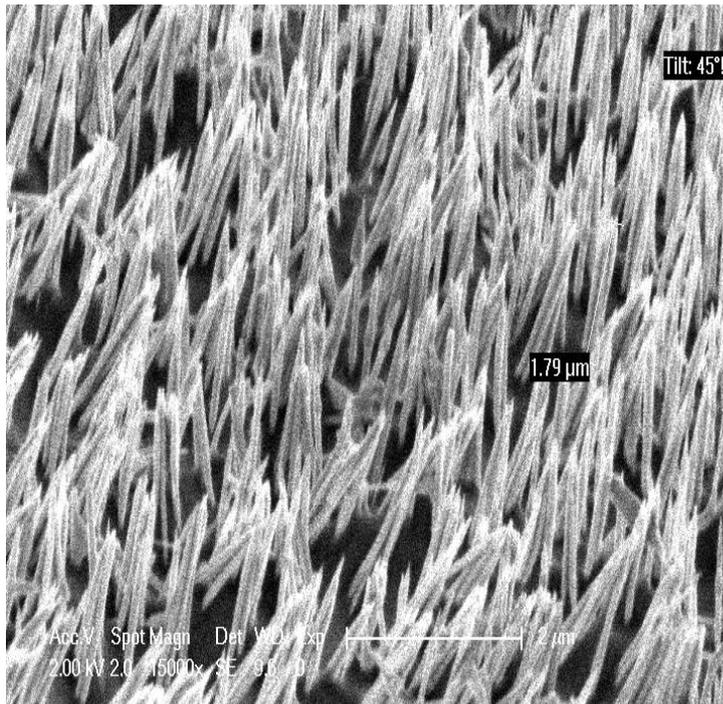


Figure II.13 b) Images MEB des nanofils de GaAs après

Dans ce type de matériaux à graver il est intéressant d'avoir des vitesses de gravure assez différentes car pour la fabrication des nanofils sur des membranes flexibles nous sommes amenés à graver, selon la procédure utilisée, des grandes ou petites épaisseurs de PDMS. Pour la gravure des grandes épaisseurs du PDMS il est difficile d'observer son évolution au MEB du fait de son caractère isolant.

Optimisation de la vitesse de gravure de la BCB

Pour la gravure du BCB nous avons aussi gardé la même chimie de composition mais avec un ratio différent et une puissance différente.

En effet contrairement à l'optimisation de la gravure de la Fox et du PDMS dans la composition de la gravure du BCB on inverse le ratio avec une large prédominance de l'oxygène. Le tableau II.3 récapitule les différents essais que j'ai effectués pour optimiser la gravure du BCB.

| Pression (mTorr) | Puissance(W) | Composition : CF_4/O_2 (sccm) | Temps(min) | Vitesse de gravure(nm/min) |
|------------------|--------------|---------------------------------|------------|----------------------------|
| 200 | 270 | 10/90 | 1 | 2000 |
| 200 | 100 | 10/90 | 1 | 100 |

Tableau II.3 Paramètres des différents essais de gravure du BCB

Les figures II.14 a) et II.14 b) montrent les images MEB des échantillons avant et après la gravure du BCB.

Avec le contrôle de ces paramètres la recette que j'ai créée permet une bonne maîtrise de la vitesse de gravure du BCB ce qui est important car le but est d'enlever le polymère en excès au sommet des nanofils afin de prendre un contact électrique supérieur. Le contrôle de la vitesse est donc critique pour graver la quantité nécessaire et suffisante de polymère. En effet pour avoir une bonne isolation de la jonction p-n il est préférable de graver juste une fine couche de BCB (environ 200 nm) au sommet. Cela va diminuer les courants des fuites que l'on rencontre dans les dispositifs dont le matériau de remplissage est le HSQ.

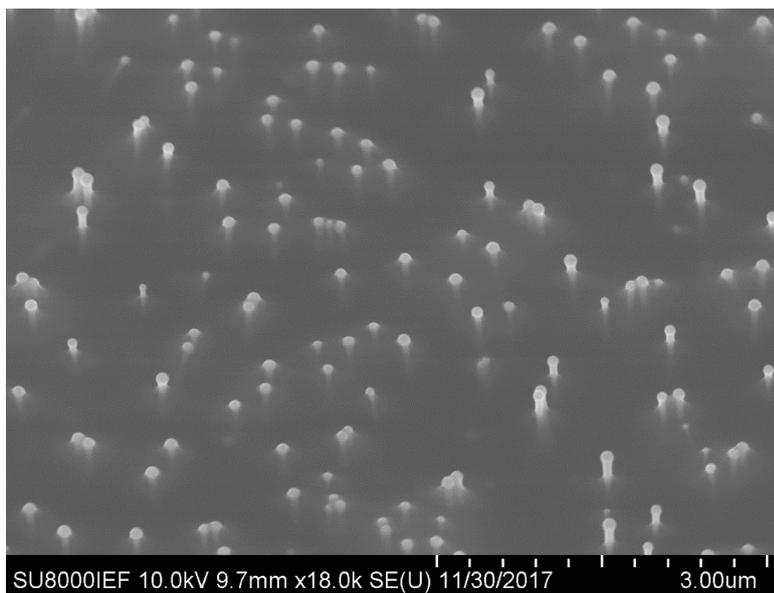


Figure II.14 a) Images MEB des nanofils de GaAsP après encapsulation avec le BCB

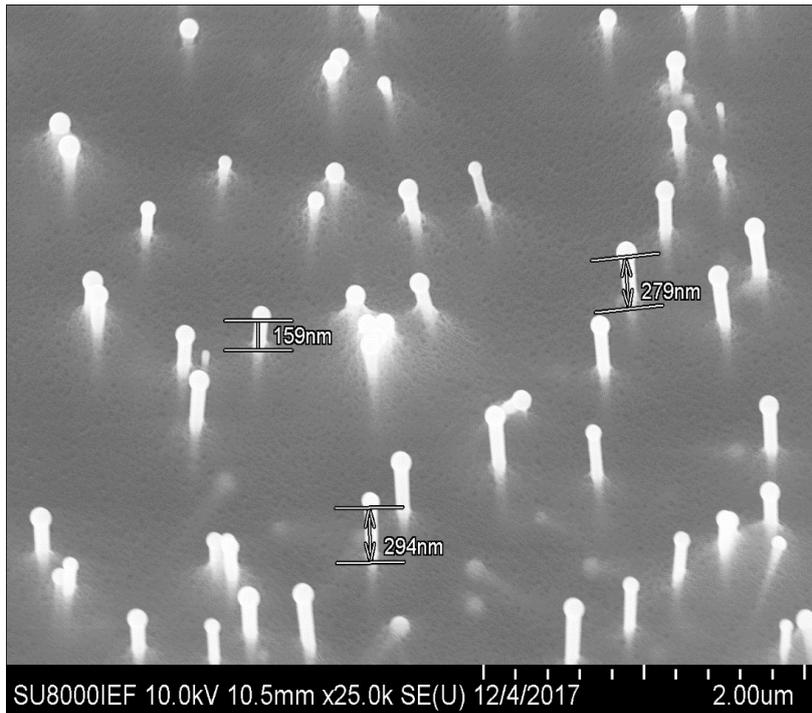


Figure II.14 b) Images MEB des nanofils de GaAsP après gravure RIE

C. Photolithographie

Afin de définir l'emplacement du dépôt d'ITO ou de la métallisation, nous avons utilisé la photolithographie. Le principe de la photolithographie repose sur l'utilisation d'une résine photosensible à l'UV déposée sur l'échantillon. La résine est exposée à l'UV à travers un masque avec des motifs souhaités. Les zones de la résine exposées deviennent solubles ou insolubles en fonction du type de résine dite positive ou négative. Durant mes travaux de thèse j'ai utilisé une résine inversible (utilisé comme une résine « négative ») de son nom commercial AZ5214. Ladite résine est déposée sur les échantillons à l'aide d'une tournette semi-automatique avec une vitesse de rotation de $V = 4000 \text{ tr/min}$ et un temps de $T = 40 \text{ secondes}$, avec ces paramètres l'épaisseur visée est d'environ $1 \mu\text{m}$. Ensuite je procède à un premier recuit sur une plaque chauffante à 110°C pendant 1 minute suivi d'une insolation UV à $\lambda = 365 \text{ nm}$, afin de modifier les propriétés physico-chimiques de la résine, pendant 5 secondes avec un masque contenant des motifs souhaités (montrés sur la Figure II.15). Ledit masque est constitué d'une plaque de quartz, transparente aux UV, sur laquelle est déposée une couche de chrome qui reproduit, à l'échelle 1/1, les motifs souhaités.

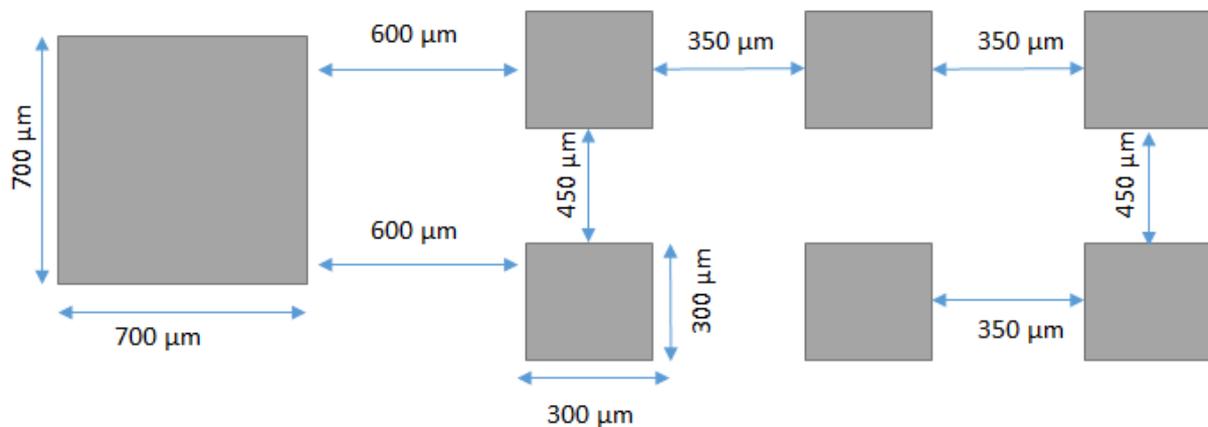


Figure II.15 Motifs du masque pour la métallisation

J'effectue un second recuit à 120°C pendant 2 minutes et enfin une seconde exposition sans masque pendant 45 secondes qui sert à inverser la résine. Ensuite l'échantillon est révélé dans un solvant basique appelé développer AZ400 dilué avec de l'eau désionisée ($1/4$) pendant 15 à 20 secondes en l'agitant en permanence. L'agitation permet la dissolution des parties non-insolées.

Durant ma thèse l'aligneur de masque que j'ai utilisé pour la reproduction des motifs sur mes échantillons est le MJB4. Afin de réaliser l'ensemble du procédé pour la fabrication des dispositifs j'ai été amené à faire plusieurs lithographies successives sur un même échantillon et la difficulté majeure rencontrée est le réaligement des motifs entre plusieurs lithographies successives. En effet malgré l'existence des croix d'alignement sur le masque il est difficile de retrouver les motifs initiaux peu contrastés. Dans le cas de dépôt des épaisseurs fines d'ITO c'est parfois même impossible. En effet cette technique est limitée par plusieurs facteurs principaux à savoir : la diffraction de la lumière incidente sur le motif du masque, le gap existant entre le masque et la résine, la transparence de la résine, le contraste des motifs déjà définis, etc...

D. Dépôt de contact transparent et la couche anti-reflet : Oxyde d'Indium étain(ITO)

Il existe plusieurs méthodes pour déposer l'Oxyde d'Indium Etain [10] : par Sol-Gel, trempé (« dip-coating » en anglais), par dépôt chimique en phase vapeur, évaporation thermique, ablation laser, par pulvérisation cathodique en courant continu ou en radiofréquence(RF)...

Durant ma thèse j'ai utilisé la pulvérisation cathodique radiofréquence pour déposer l'ITO sur mes échantillons.

C'est la transformation en plasma de la décharge électrique, provoqué par le gaz rare (Ar), qui produit la pulvérisation cathodique.

Lorsqu'on applique une tension entre deux électrodes, dans une enceinte pompée, et avec la diminution de la pression apparait une décharge lumineuse. La couleur de cette décharge dépend de la nature du gaz : dans notre cas c'est le bleu pour l'Argon [11].

Le bombardement de la cathode par les ions Ar^+ provoque l'arrachage des atomes de la cible (la pulvérisation). Placé à quelques centimètres de la cathode, les atomes arrachés viennent se déposer sur les échantillons.

Pour le dépôt d'ITO j'ai utilisé le bâti de Co-pulvérisation cathodique « Denton » en polarisation RF. La cible est une céramique d'ITO de diamètre 75 mm, sa composition est : In_2O_3 90%, SnO_2 10%.

La pompe turbo moléculaire nous a permis d'obtenir une pression de $5 \times 10^{-7} mbar$. Avec le débitmètre, pour maintenir la pression dans la chambre au moment de dépôt de 8 μ bar, le flux nécessaire est de 35 sccm. La puissance RF maximale utilisé est de 80 W et la vitesse de dépôt est de 15 nm/min avec un temps de décapage 3 minutes avant le dépôt de l'ITO. La durée moyenne pour le dépôt que j'ai utilisée est de 800 secondes ce qui correspond à une épaisseur d'ITO déposé d'environ 200 nm.

Dans la fabrication des dispositifs à base de nanofils nous avons supposé que cette épaisseur d'ITO est un bon compromis entre sa propriété optique (transparence) et sa propriété électrique (conductivité).

Pour avoir une structure polycristalline et transformer l'étain en dopant il est nécessaire de procéder à un recuit [12]. Afin d'augmenter la conductivité de l'ITO j'ai effectué le recuit de ce dernier dans un four à recuit rapide. La température de recuit est de 400 °C et une durée moyenne de 10 minutes est requise pour une transformation optimale.

Des caractérisations plus détaillées des propriétés optiques et électriques de l'ITO déposé dans ces conditions ont été faites par les thésards qui m'ont précédé dans l'équipe. La vitesse de dépôt a été calibrée en mesurant l'épaisseur exacte de la couche grâce au profilomètre.

E. Le procédé « lift-off »

Après avoir réalisé l'étape de lithographie avec la résine dite « négative » où l'échantillon est recouvert partout de ladite résine sauf sur les motifs où elle a été dissoute par le développeur, la technique du lift-off se réalise en deux temps :

- On dépose sur l'échantillon un film d'ITO par la méthode de la pulvérisation cathodique. La couche d'ITO est déposée partout sur la résine de façon continue sauf sur les motifs réalisés à l'aide du masque où elle est déposée directement sur l'échantillon.
- Enfin on plonge l'échantillon dans un bain d'acétone qui joue le rôle de solvant pour la résine. Cette dernière emporte avec elle la couche d'ITO déposée à sa surface et à la fin du procédé de lift off seul subsiste la couche d'ITO déposée directement sur l'échantillon.

Dans le procédé de lift off il est parfois difficile de « lifter » la couche d'ITO déposée. Alors il est préférable de laisser pendant plusieurs heures voire une nuit l'échantillon dans l'acétone et si malgré cela le problème persiste il faut insister avec une seringue remplie d'acétone ou essayer un bain d'ultrason. Une fois toute la résine dissoute dans le bain d'acétone, je rince l'échantillon dans de l'alcool isopropylique suivi d'un séchage avec de l'azote. A la fin du procédé il est impératif de contrôler la surface de l'échantillon sous un microscope optique.

F. Métallisations

Pour la métallisation de mes échantillons j'ai choisi la méthode de l'évaporation sous vide. Les métaux sont évaporés en les portant à haute température, sous vide, de manière à les faire passer de l'état solide à l'état liquide puis gazeux. Le principe de chauffage est de deux types :

- Faisceau d'électrons énergétiques (notre cas)

- Effet Joule : le matériau est chauffé en faisant passer du courant dans un filament de conducteur réfractaire.

Le bâti que j'ai utilisé est une enceinte « Plassys » où le vide résiduel permet d'atteindre $7 \times 10^{-7} \text{ mTorr}$. Pour les nanofils de GaN pour la métallisation j'ai utilisé le Nickel (Ni) pour l'adhérence de l'Or (Au) et pour les nanofils de GaAs le titane (Ti) pour l'adhérence de l'Or (Au). Ce choix était lié à la disponibilité des métaux dans le bâti (dans les deux cas le métal a été déposé sur la couche d'ITO, donc le travail de sortie des nanofils n'a pas impacté notre choix). Les différents paramètres de dépôt sont reportés dans le tableau II.4 ainsi que les courants d'émissions. Dans le cas des nanofils de GaAs pour la métallisation des contacts nous avons choisi le *Ni/Au* avec des épaisseurs respectives de 10/200 nm et dans le cas des nanofils de GaAs et GaAsP *Ti/Au* avec des épaisseurs de 15/170 nm.

| Type de Métal | Epaisseur déposée(nm) | Pression de dépôt(mTorr) | Courant d'émission(A) | Vitesse de dépôt nm/s |
|---------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Au | $150 < ép < 200$ | 7×10^{-7} | 0.20 | 0.25 |
| Ni | $15 < ép < 20$ | 7×10^{-7} | 0.13 | 0.05 |
| Ti | $15 < ép < 20$ | 7×10^{-7} | 0.10 | 0.03 |

Tableau II.4 Paramètres de dépôt pour la métallisation

Pour la métallisation il s'agit de prendre deux contacts sur les échantillons :

- Le contact supérieur (top-contact)
- Le contact inférieur (bottom-contact)

Le premier contact se fait sur la couche d'ITO couvrant les nanofils tandis que le second contact se fait sur le substrat et nécessite parfois la gravure totale des nanofils en dehors des mesas.

L'étape de la métallisation et le lift-off du métal constitue le dernier procédé effectué pour la fabrication des cellules photovoltaïques à base d'ensembles des nanofils. Finalement, pour certaines caractérisations, une microsoudure a été réalisée pour connecter le dispositif aux appareils de mesure.

Ainsi donc, pour résumer, toutes les étapes de la fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils que j'ai discutées dans ce chapitre sont :

1. Observation et nettoyage de la surface
2. Encapsulation des nanofils avec un matériau de remplissage
3. Ouverture des sommets des nanofils (gravure RIE)
4. Lithographie optique
5. Dépôt d'ITO
6. Lift-off de l'ITO
7. Métallisations
8. Lift-off du métal
9. Microsoudure (pour certaines caractérisations)

La figure II.16 schématise la structure du dispositif après l'ensemble des procédés.

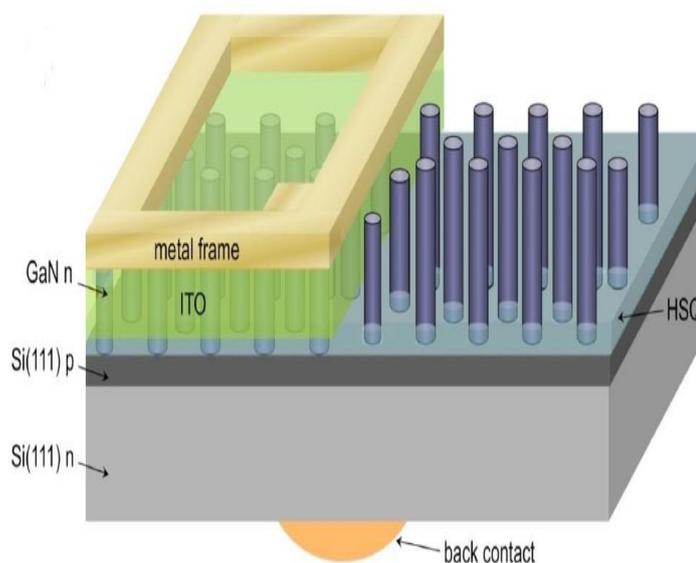


Figure II.16 Schéma du dispositif final après les étapes de fabrications

G. Caractérisations EBIC

Pour sonder les propriétés de transports dans les semiconducteurs nous avons utilisé une technique de caractérisation par microscopie de courant induit par un faisceau d'électron désigné en anglais par l'expression « *Electron Beam Induced Current microscopy* » (EBIC). Un faisceau d'électron de haute énergie vient bombarder la cellule solaire dans le but de générer localement des paires électron/trou. La génération des paires électron/trou se traduit par la diffusion de ces derniers jusqu'à la zone de charge d'espace où règne un fort champ électrique interne. C'est la séparation ou la dissociation des porteurs par le champ dans cette région qui produit le courant. La collecte et la mesure de ce courant s'effectuent par le biais d'un circuit interne au système. En déplaçant le faisceau le long des nanofils on a la possibilité de cartographier la distribution du courant. Le fait de faire varier la tension d'accélération permet d'avoir accès à différentes zones dans l'échantillon situées à des profondeurs différentes. A partir des mesures EBIC on a aussi la possibilité de mesurer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, la localisation de la jonction p-n ou p-i-n, l'homogénéité des dopages dans les nanofils, et de visualiser le nombre des nanofils actifs...

Enfin les mesures EBIC sont faites à la température ambiante.

H. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre j'ai détaillé toutes les étapes de fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils pour les applications photovoltaïques. Après leur croissance les nanofils subissent beaucoup d'étapes technologiques qui nécessitent toutes une optimisation. Un facteur important pour la fabrication des dispositifs c'est le choix du matériau de remplissage pour l'isolation. Après plusieurs tests des différents matériaux de remplissage, j'ai opté finalement pour le BCB qui est un candidat prometteur pour les dispositifs photovoltaïques.

Il est primordial de procéder à une désoxydation de l'échantillon avant le dépôt d'oxyde d'Indium étain (ITO). Il faut également veiller à la conductivité et la transparence de l'ITO car le bâti utilisé pour son dépôt a eu quelques problèmes majeurs, ce qui a également demandé une recalibration de sa vitesse de dépôt.

La dernière étape pour la fabrication des dispositifs concerne la métallisation. Cette dernière étape est en fait le pont entre les process et les caractérisations électro-optiques.

Bibliographie du chapitre

- [1] Minjie Zhou, Haojun Zhu, Yang Jiao, Yangyan Rao, Lianmao Peng and Quan Li, Optical and Electrical Properties of Ga-Doped ZnO nanowires Arrays on Conducting Substrates.
- [2] M.F. Farna. Benzocyclobutenes in polymer chemistry. Progress in polymer science, 21(3) : 505, 1996.
- [3] Dow Chemical Compagny. *CYCLOTENETM* 4000series advanced electronics resins, processing procedures, 2001
- [4] D. Burdeau, P. Townsend, J. Carr, and P. Garrou. Benzocyclobutene(BCB) dielectrics for the fabrication of high density, thin films multichip modules. Journal of electronics materials, 19(12) :1357, 1990.
- [5] Dow Chemical compagny. Cure and oxidation measurements for cyclotene advanced electronics resins.
- [6] Dow Chemical Compagny. *CYCLOTENETM* 4000series advanced electronics resins, processing procedures, 2001.
- [7] Dow Chemical compagny. Cure and oxidation measurements for cyclotene advanced electronics resins.
- [8] Dow Chemical Compagny. *CYCLOTENETM* 4000serie resin oven curing time/temperature plot, 2002.
- [9] P.H. Townsend, D.Schimdt, T.M Stokitch, S.Kisting, D.C. Burdeaux, D. Frye, M.Bernius, and K.Berry. Adhesion of cyclotene(BCB) coating on silicon substrates. In material Research Society Symposium Proceeding Vol.323. Material Research Society, 1994.
- [10] S. Vigneron, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par pulvérisation cathodique à température ambiante, thèse de l'université de Rennes 1, (2005).
- [11] Cl. Bouchers Cours de physique des plasmas, http://claude.emt.inrs.ca/cours/cours_plasma/docs/Chap_00/Chap_00.pdf
- [12] N. Outaleb, Etude et réalisations technologiques de ligne micro ruban en silicium polycristallin et on oxyde d'indium dopé à l'étain, thèse de l'Université de Rennes 1, (1999).

Sommaire

| | | |
|------|---|----|
| I. | Introduction..... | 72 |
| I. | Photovoltaïque nitrures | 72 |
| 1. | Motivations | 72 |
| 2. | Problèmes des couches minces de nitrures | 72 |
| 3. | Avantages des nanofils pour les cellules solaires..... | 73 |
| 4. | Impact de la croissance de nanofils III-N sur le substrat..... | 73 |
| II. | Elaboration des échantillons | 74 |
| A. | Croissance des nanofils | 74 |
| B. | Etapes technologiques pour le dispositif photovoltaïque..... | 75 |
| C. | Structure du dispositif photovoltaïque | 76 |
| III. | Caractérisations des échantillons..... | 79 |
| A. | Caractérisation électrique du dispositif photovoltaïque..... | 79 |
| B. | Première hypothèse sur l'origine de la conversion photovoltaïque | 81 |
| C. | Caractérisation optique : Efficacité quantique externe | 83 |
| D. | Caractérisation EBIC | 84 |
| 1. | Principe de la microscopie de courant induite par le faisceau d'électron (EBIC) | 84 |
| 2. | Mesures EBIC sur l'échantillon non-exposé au plasma..... | 84 |
| 3. | Mesures EBIC sur l'échantillon exposé au plasma <i>CHF3</i> | 87 |
| E. | Discussion sur l'origine de l'effet photovoltaïque de la cellule..... | 87 |
| IV. | Conclusion du chapitre..... | 89 |
| | Bibliographie du chapitre..... | 90 |

I. Introduction

Dans ce chapitre je discute de la fabrication et la caractérisation d'ensembles de nanofils de nitrures pour les applications photovoltaïques. L'étude porte sur les fils de nitrure de gallium (GaN) du type n sur un substrat de Si. L'influence de l'épitaxie des nanofils sur les propriétés du substrat est analysée. En particulier, je montre que la croissance des nanofils par épitaxie par jets moléculaires, réalisée à haute température, induit une diffusion d'Al provenant de la couche tampon d'AlN dans la couche surfacique de Si et provoque ainsi la formation d'une jonction p-n dans le substrat. Ce travail prépare le terrain pour la fabrication de nanofils d'InGaN contenant des jonctions actives en vue de la réalisation de cellules tandem nitrures/Si.

I. Photovoltaïque nitrures

1. Motivations

Grâce à la bande interdite directe de l'InGaN, ces alliages sous forme de couches minces ou de nanofils ont été proposés comme des matériaux innovants pour les cellules solaires à multi jonctions. Dans le cas des structures 2D, l'approche utilisée est la fabrication de puits quantiques multiples *InGaN/GaN* mis en sandwich entre des couches contacts en GaN dopées p et n. Avec cette approche, l'efficacité quantique externe peuvent atteindre 72% dans le bleu et 39% dans le vert [1,2]. Il faut noter qu'il n'existe pas de technologie mature pour convertir efficacement les parties bleue et verte du spectre solaire. Avec leurs bandes interdites couvrant tout le spectre solaire et en particulier le domaine d'énergies supérieures à 2.3 eV, les matériaux III-N sont des candidats prometteurs pour la conversion photovoltaïque. Ces matériaux peuvent être intégrés dans la cellule de bande interdite la plus haute dans une cellule tandem à quatre ou cinq jonctions. Ceci devrait permettre d'atteindre des efficacités de conversion photovoltaïque records.

2. Problèmes des couches minces de nitrures

Les semiconducteurs III-N sont caractérisés par un fort coefficient d'absorption, une conductivité thermique élevée, une haute résistance aux radiations ionisantes et une bonne stabilité thermique, mécanique et chimique.

Cependant, le développement du photovoltaïque nitrure a été ralenti par la difficulté d'élaboration des couches minces de nitrures de bonne qualité. En particulier, dans les structures 2D, le paramètre de maille entre l'InGaN et le GaN ou encore entre le matériau III-N et le substrat présente un fort désaccord de maille. Cela induit des défauts structuraux tels que des dislocations en quantité importante ($> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

3. Avantages des nanofils pour les cellules solaires

Ce problème peut être résolu en remplaçant les couches 2D par des nanofils III-N. Grâce à leur faible diamètre, les nanofils peuvent accommoder un fort désaccord de maille et un fort désaccord de coefficient de dilatation thermique tout en gardant une qualité structurale très haute. En effet, la croissance des nanofils avec un grand rapport de forme, c'est à dire le rapport *surface/volume*, facilite la relaxation des contraintes et inhibe la formation de dislocations [3]. Ainsi des nanofils III-N exempts de défauts peuvent être épitaxiés sur un substrat de silicium.

De plus, les ensembles de nanofils sont caractérisés par un faible coefficient de réflexion et une forte absorption de la lumière pour un volume cumulé du matériau actif faible. Des grandes surfaces sont requises pour générer une puissance intéressante avec des cellules solaires, donc le coût associé au matériau est un paramètre important. La forte absorption de la lumière associée avec la croissance de nanofils sur des substrats pas chers permet d'abaisser significativement le coût des cellules à nanofils par rapport aux cellules III-V planaires. On note également, que les applications des nanofils à base des nitrures ne se limitent pas au domaine du photovoltaïque, mais couvrent différents domaines dans l'optoélectronique comme par exemple, les diodes électroluminescentes [4,5] ou les photo-détecteurs [6,7].

4. Impact de la croissance de nanofils III-N sur le substrat

La réalisation monolithique d'une cellule tandem nanofils/silicium nécessite la croissance de nanofils sur une cellule silicium planaire. Pendant la croissance des fils, le substrat Si contenant une jonction p-n subit un recuit prolongé.

L'approche de la croissance des nanofils III-N retenue dans ce manuscrit est l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) [8,9]. Cette méthode est bien adaptée à l'élaboration de nanofils avec un contrôle ultime de leurs propriétés. Cette technique est caractérisée par une faible température de croissance en comparaison avec la méthode d'épitaxie en phase vapeur (MOCVD) [10,11].

Cependant la température de croissance des nanofils de GaN reste relativement haute même pour la méthode EJM. Quand ladite croissance se fait directement sur le substrat de silicium contenant une jonction p-n (cellule inférieure dans le tandem), la croissance des nanofils peut modifier les propriétés du substrat (c.-à-d. modifier le profil du dopage).

L'objectif principal de ce chapitre porte sur l'étude ex-situ des modifications du substrat après la croissance des nanofils de GaN.

Dans cette optique j'ai divisé ce chapitre en deux grandes parties :

- L'élaboration des échantillons (croissance et procédés de nanofabrication)
- La caractérisation électro-optique du dispositif photovoltaïque

Je commence donc par décrire le mode de croissance utilisé et la fabrication que j'ai réalisée pour caractériser le dispositif photovoltaïque.

II. Elaboration des échantillons

A. Croissance des nanofils

Les nanofils de GaN, dopés n utilisant comme dopant le Si sont crus sur un substrat de Si orienté (111) dopé n (*résistivité de $0.007 \Omega \text{ cm}$*) d'épaisseur $350 \mu\text{m}$, par la méthode EJM assistée par plasma radiofréquence. Le faible coût de ces substrats et leur caractère conducteur constituent un atout majeur pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques économiquement viables [12,13,14,15,16,17,18]. La croissance a été réalisée au C2N-Marcoussis par N. Gogneau.

Avant la croissance, les substrats ont été nettoyés. La procédure standard de nettoyage chimique du substrat Si consiste à plonger ce dernier dans une solution diluée d'acide sulfurique (H_2SO_4) pendant 15 minutes suivi d'une désoxydation avec de l'acide fluoridrique (HF) dilué pendant 30 secondes. Une fois le procédé de nettoyage accompli le substrat est introduit dans le réacteur de croissance sous ultra-vide et est porté à haute température de $780 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure puis à $805 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes. Le dépôt d'une couche tampon (buffer layer) d'AlN de 2.5 nm est faite avant la croissance des nanofils. La couche d'AlN permet d'augmenter la verticalité des nanofils. La déposition de cette couche tampon se fait en déposant de l'Aluminium à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sur le substrat de Si (111) suivi d'une exposition de la surface au flux d'azote activé par le plasma. Il faut noter que pour la croissance de ces échantillons aucun catalyseur n'a été utilisé : il s'agit d'une croissance auto-catalysée qui a lieu directement sur le substrat. Il est important de trouver les conditions favorables pour la croissance axiale plutôt que latérale. Ce type de croissance a été observé dans des conditions spécifiques (haute température, fort flux d'azote) pour des nanofils III-N par EJM [19]. Il est aussi important de contrôler l'angle d'incidence de l'élément V car en fonction de ce dernier le rapport entre la croissance axiale et latérale change et on peut privilégier soit l'une soit l'autre [20].

Toutes ces conditions réunies la croissance des nanofils a été optimisée à la température de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère riche en azote, avec un rapport N/Ga de ~ 8.7 . La durée de la croissance des nanofils de GaN était de 3 heures et 30 minutes.

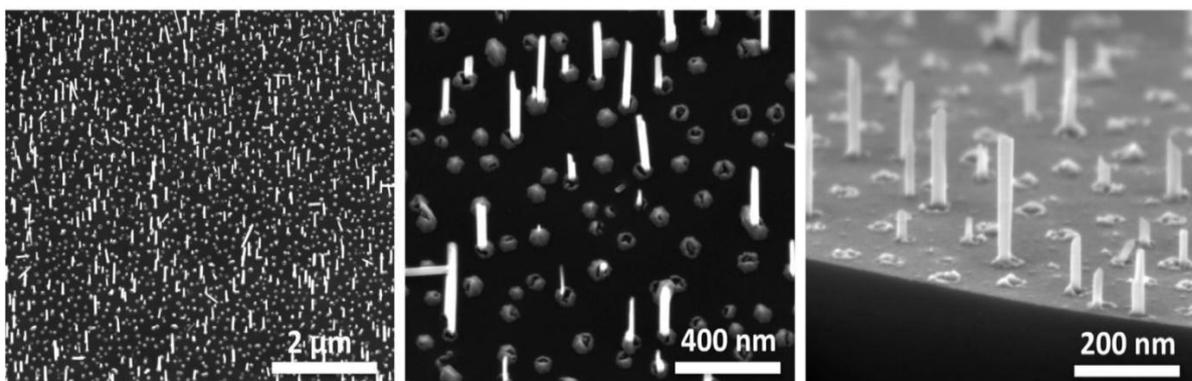


Figure III.1 Images MEB des nanofils de GaN sur Si, le blanc représente les nanofils, le noir la surface du substrat et le gris le résidu de GaN 2D et les îlots d'AlN

La figure III.1 illustre la morphologie des nanofils épitaxiés. Comme on peut le voir sur la figure III.1, les nanofils de GaN présentent des dimensions (hauteur et diamètre) inhomogènes sur la surface de l'échantillon. De plus, une variation de la densité de nanofils a été observée. Cela est dû probablement au gradient de température existant sur le substrat au moment de la croissance. En effet l'augmentation de la température favorise une diminution de la densité des nanofils. Sur cette figure on voit clairement que les nanofils ont une verticalité assez bonne et une densité relativement basse (*de l'ordre de $1,8 \times 10^8$ NF/cm²*).

La figure III.2 illustre la structure finale de l'échantillon après la croissance.

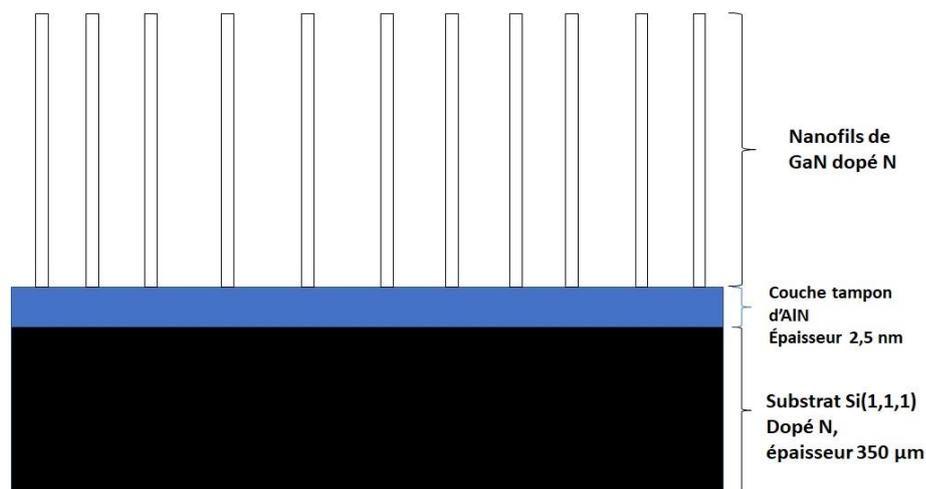


Figure III.2 structure schématique de l'échantillon après croissance

B. Etapes technologiques pour le dispositif photovoltaïque

Pour contacter les nanofils il faut d'abord isoler le substrat. J'ai commencé la fabrication du dispositif photovoltaïque à base d'ensembles de nanofils en les encapsulant dans du polymère d'hydrogène silsesquioxane (HSQ). Les matériaux de remplissage de la famille HSQ disponibles dans notre laboratoire sont les Fox15 et Fox25 (« Fox » est son nom industriel qui signifie un raccourci de « *flowable oxide* »). Avant de procéder à l'encapsulation, j'ai effectué le nettoyage de mon échantillon comme décrit dans le chapitre II suivi de l'étalement de la Fox sur une tournette à une vitesse de 2200 *tr/mn* pendant 1 minute. Après l'encapsulation l'ensemble de nanofils devient immergé dans la Fox. J'ai effectué un recuit dans le four à 400 °C pendant 1 heure afin de le durcir et le rendre transparent. A la suite du recuit l'échantillon est observé au MEB afin de contrôler l'état de la surface de la Fox et aussi pour estimer la hauteur de la gravure qu'il faudra faire pour faire l'ouverture des sommets. En effet après confirmation au MEB de l'épaisseur de la Fox il est nécessaire d'éliminer l'excès du polymère recouvrant les bouts des nanofils afin de dégager l'accès électrique aux sommets. J'ai donc procédé à la gravure de la Fox par la voix

de la gravure réactive ionique (RIE). L'échantillon est placé dans un plasma qui bombarde la surface physiquement et produit en même temps une réaction chimique avec le matériau gravé. Le gaz que j'ai utilisé pour graver la Fox est le CHF_3 avec une puissance de 100 W, une pression de 30 mTorr et une durée de gravure d'une minute. L'épaisseur ainsi gravée est estimée à 200 nm. Après cette étape de gravure il est impératif de faire un contrôle au MEB, de l'épaisseur gravée afin de s'assurer que le sommet des nanofils est bien dégagé pour passer à l'étape suivante. Après cette étape de contrôle j'ai effectué une lithographie optique, à l'aide d'un masque, pour définir des mésas de dimensions différentes : $300\ \mu m \times 300\ \mu m$ et $700\ \mu m \times 700\ \mu m$. Ensuite j'ai déposé par pulvérisation cathodique 200 nm d'oxyde d'indium étain (ITO) suivi d'un recuit de ce dernier à 400 °C pendant 10 minutes pour augmenter sa conductivité. Après le recuit de l'ITO j'ai fait une deuxième lithographie pour définir un cadre métallisé sur le contact supérieur qui sert à augmenter la conduction mais aussi à permettre la micro-soudure. Pour cela, j'ai déposé, par pulvérisation cathodique, au sommet des nanofils respectivement du Ni/Au avec des épaisseurs de 10 nm/200 nm. Je finis la fabrication en faisant le lift-off afin d'enlever l'excès du métal. Pour le contact inférieur comme le substrat est conducteur j'ai déposé un contact sur la face arrière en utilisant de la laque d'argent.

Après avoir finalisé toutes les étapes technologiques pour la fabrication du dispositif photovoltaïque j'ai clivé l'échantillon en deux morceaux. Le premier a été caractérisé directement après les étapes de fabrication alors que le second a été traité par la RIE pendant 10 minutes. Le gaz que j'ai utilisé pour le plasma était le CHF_3 avec une puissance de 300 W et une pression de 30 mTorr. Le plasma de CHF_3 grave le HSQ en dehors des mésas et peut aussi affecter le substrat de silicium. Cependant le plasma ne peut pas attaquer les mésas couvertes avec l'ITO et les métaux. L'idée de faire une gravure RIE au CHF_3 est de limiter la zone à caractériser uniquement aux mésas dans le but d'éviter un étalement du courant en dehors des mésas. En effet, comme je le montre par la suite, la couche surfacique de l'échantillon est fortement conductrice et la surface de collecte des porteurs photogénérés est beaucoup plus grande que la surface de la méssa. Cet effet empêche de quantifier l'efficacité de conversion. De plus, plus la surface est grande plus on a le risque d'avoir des défauts de fabrication et en conséquence d'augmenter les courants de fuite.

C. Structure du dispositif photovoltaïque

Sur la figure III.3 j'ai regroupé les images MEB des deux échantillons (avec et sans l'étape de gravure supplémentaire). Les couleurs artificielles montrent la couche d'ITO en vert et le cadre métallique en jaune. Avant le traitement par plasma CHF_3 la surface en dehors des plots d'ITO montre la présence de nanofils et d'une fine couche d'HSQ qui couvre les bases des fils. Après l'exposition au plasma CHF_3 la plus grande partie des nanofils en dehors des mésas ont disparus, uniquement des îlots de l'ordre de 10 à 30 nm sont restés. Je note que la chimie fluorée n'attaque pas a priori le GaN qui se grave normalement dans une chimie chlorée. Cependant, vu la faible taille des

nanofils et la polarité azote de leur surface supérieure qui est beaucoup plus réactive que les autres facettes, l'exposition au plasma CHF_3 réduit fortement les nanofils non-protégés par le contact. En revanche, on voit que le traitement plasma n'a pas affecté les nanofils au-dessous des mésas. Dans les réalisations précédentes de l'équipe, une gravure plasma CHF_3 a permis de graver quelques microns du substrat Si [Andres de Luna Bugallo et al 2010 Nanotechnology.]. Cependant, dans le cas présent, la surface du substrat est protégée par une couche d'AlN utilisée pour améliorer la verticalité des nanofils. Cette couche joue un rôle de couche d'arrêt protégeant le Si. Nous allons voir par la suite que l'exposition au plasma CHF_3 bien que ne gravant pas le Si, permet tout de même de changer la conduction de surface du substrat. Pour résumer, nous avons fabriqué deux échantillons issus de la même épitaxie qui ont été ensuite caractérisés et comparés.

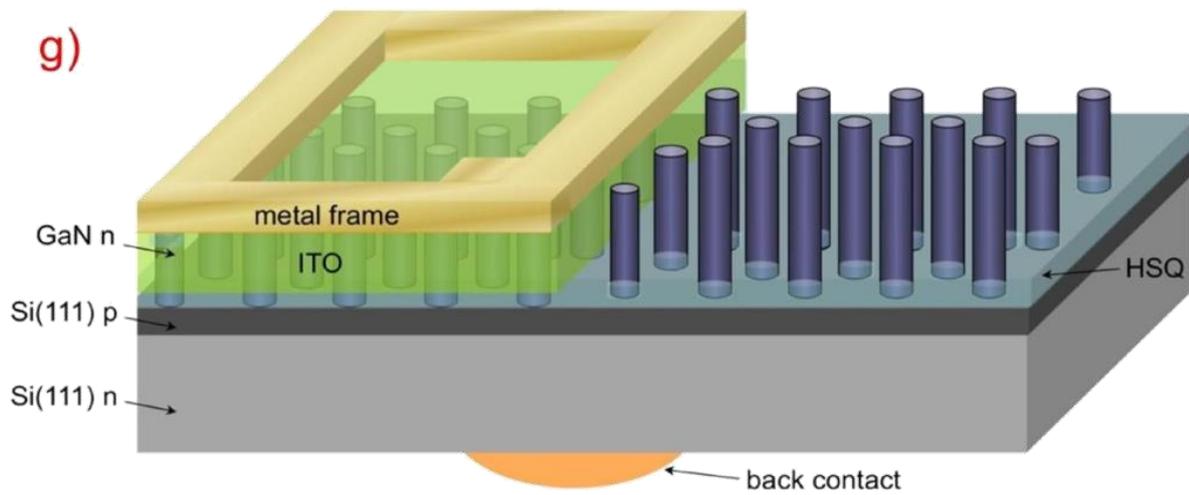
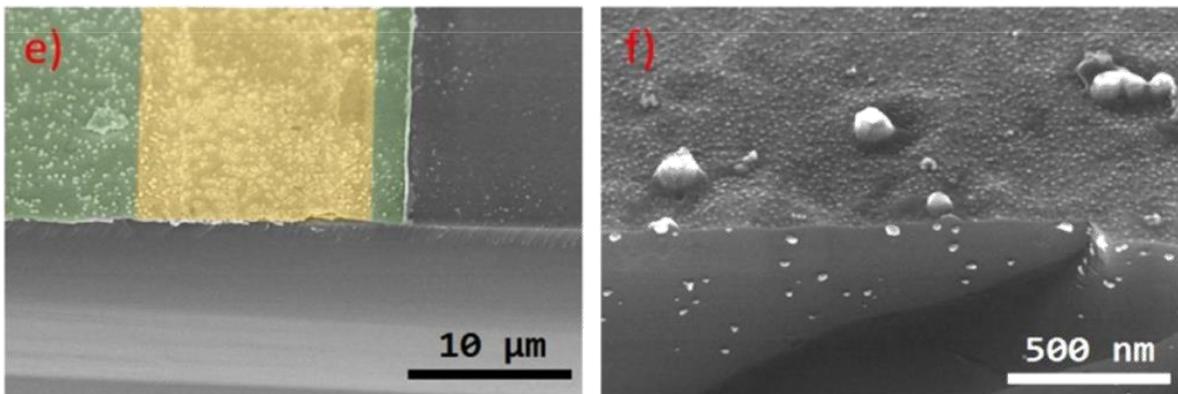
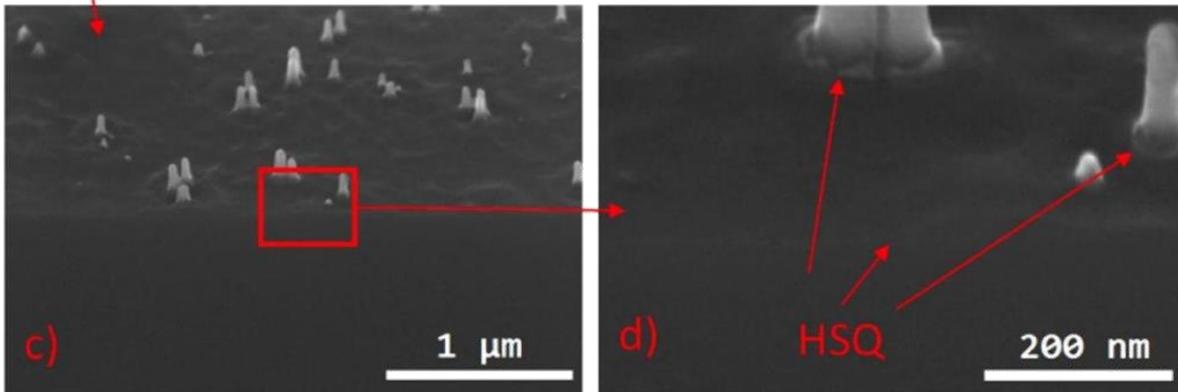
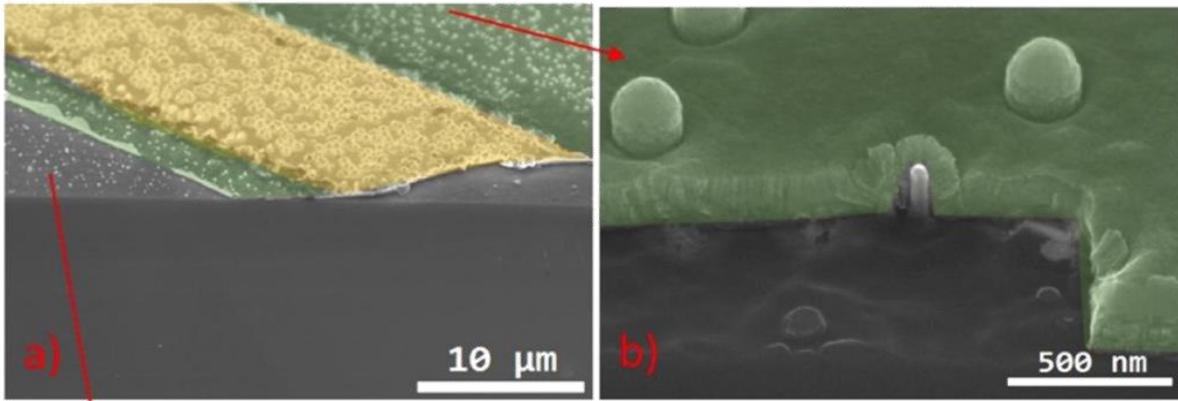


Figure III.3 les images MEB en fausses couleurs (a-d) représentent l'échantillon juste après la fin des process ; (e-f) montrent l'échantillon traité au plasma de CHF_3 .

- (a) En jaune c'est le métal, en vert l'ITO et en gris c'est le substrat de silicium
- (b) Zone clivée de l'ITO avec un fort grossissement
- (c) Zoom sur la zone en dehors des mésas
- (d) Fort zoom en dehors des mésas afin d'observer le polymère Fox sur les nanofils
- (e) Visualisation de l'échantillon traité au plasma de CHF_3 avec aucun changement en-dessous des mésas
- (f) Zoom sur la surface en dehors des mesas
- (g) Schéma représentatif du dispositif photovoltaïque après toutes les étapes technologiques

III. Caractérisations des échantillons

A. Caractérisation électrique du dispositif photovoltaïque

Dans cette section, je décris d'abord les résultats des mesures électriques. L'explication physique de ces résultats sera proposée à la fin du chapitre dans la section III.4. Les mesures de conversion photovoltaïque ont été effectuées au laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM) de l'école Polytechnique avec l'aide de Martin Foldyna.

Un simulateur solaire de classe AAA, délivrant 1 soleil (le spectre AM1,5G), a été utilisé pour la reproduction du spectre solaire avec une puissance équivalente de 100 mW/cm^2 . Les caractéristiques courant-tension, dans le noir et sous illumination, ont été mesurées à l'aide d'un source mètre Keithley 2636.

Les caractéristiques courant-tension des deux échantillons avant et après le traitement plasma sont représentées sur la figure III.4. On observe que dans le premier cas la caractéristique I-V est typique de celle d'une diode avec un courant de fuite relativement élevé de 0,3 mA à -2 V (à comparer avec le courant direct de 3 mA à 2V). La diode s'ouvre aux alentours de 0.65 V. Sous illumination par le simulateur solaire, le courant de court-circuit est de $I_{cc} = 0,17 \text{ mA}$, la tension de circuit ouvert est $V_{CO} = 0,37 \text{ V}$ et le facteur de forme est de $FF = 27 \%$.

L'efficacité de conversion n'a pas pu être calculée à cause de l'incertitude sur la surface réelle qui contribue à la conversion photovoltaïque (comme discuté plus tard dans les analyses des cartes EBIC (pour « *Electron Beam Induced Current* »)).

Pour l'échantillon traité avec le plasma de CHF_3 sur la courbe de caractéristique I-V on observe que le courant de fuite est diminué à $0.15 \mu\text{A}$ à -2V (à comparer avec le

courant de 0,48 mA à 2V). On remarque que le courant direct est considérablement plus faible (d'un facteur 7) que la valeur mesurée dans l'échantillon avant le traitement plasma. Ceci est lié à la réduction de la surface de conduction comme il sera discuté plus tard dans les analyses des cartes EBIC.

Sous illumination le courant de court-circuit est réduit à $I_{cc} = 25 \mu A$ tandis que la tension de circuit ouvert reste inchangée $V_{CO} = 0,37 V$ et le facteur de forme a été diminué à $FF = 20 \%$. L'explication plausible pour expliquer cette diminution du facteur de forme est de nouveau la réduction de la zone active après la gravure en dehors des mesas.

L'efficacité obtenue pour cet échantillon est de 2,7% et on doit noter que cette estimation est obtenue en partant de l'hypothèse que la conversion photovoltaïque s'est faite uniquement sur la surface au-dessous des mésas (hypothèse confirmée par les analyses EBIC).

Par ailleurs, on observe que la caractéristique I-V sous illumination de l'échantillon traité au plasma CHF_3 présente une allure atypique « en S » autour de 0 V. En effet la figure III.4(b) montre une déformation de la courbe I-V entre -0,5 V et 0,5 V et présente un point d'inflexion à partir duquel le photocourant diminue rapidement jusqu'à devenir nul. Au-delà de 0,5 V la courbe reprend son allure d'exponentielle. Cette déformation atypique réduit les performances de la cellule solaire [21]. En fait ladite déformation survient au moment où la cellule produit une puissance et une quelconque diminution du photocourant à ce moment réduit considérablement le courant de court-circuit.

Les courbes I-V sous illumination, présentant des déformations (forme « en S ») ont été observées dans des cellules solaires organiques à hétérojonctions [22]. Pour ce type des cellules solaires les explications données reposent sur la présence d'une barrière de potentiel à l'interface entre la région active et les électrodes [23].

Cependant dans notre cas le traitement plasma de CHF_3 n'a pas modifié l'interface entre l'ITO et les nanofils donc la seule explication plausible à la déformation de la courbe I-V est la présence de défauts et de centres de recombinaison sur le substrat de Si aux alentours des plots d'ITO.

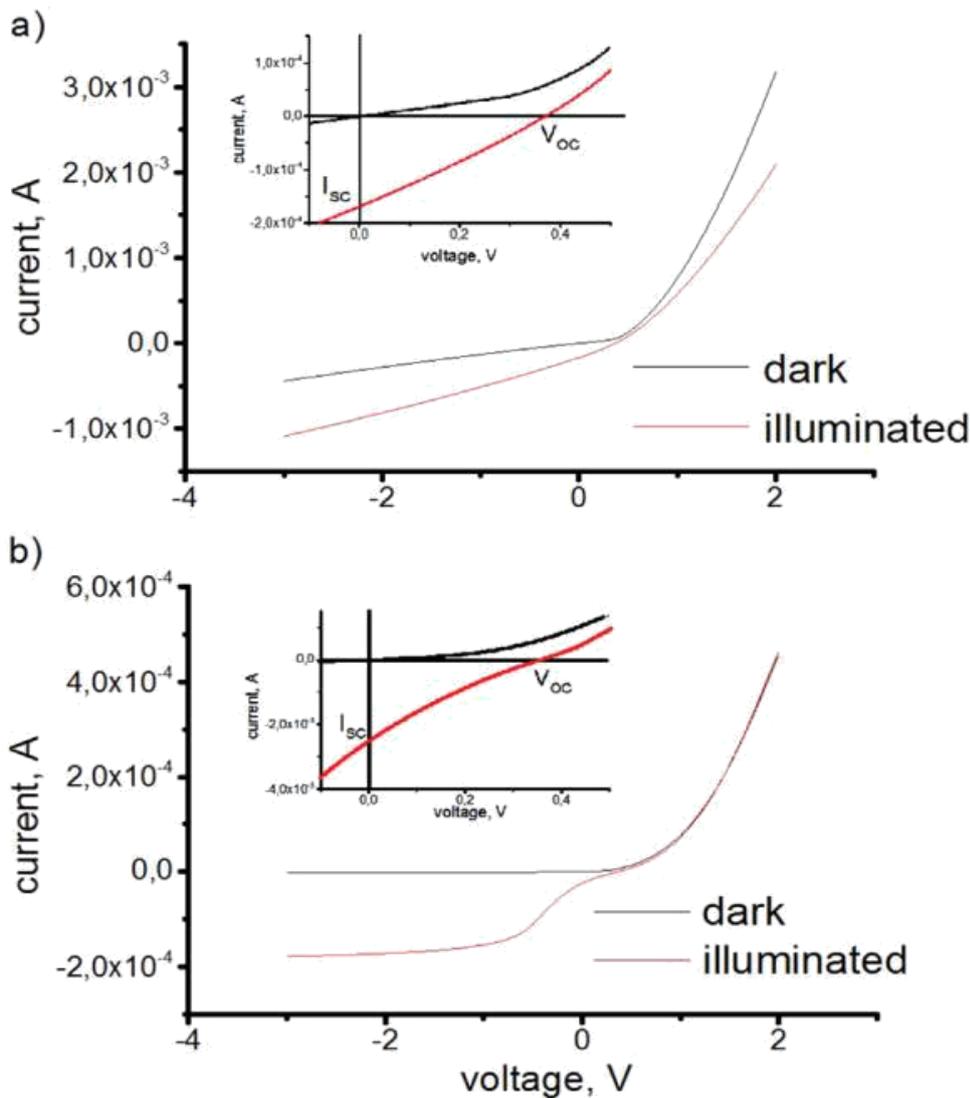


Figure III.4 Courbes I-V dans le noir (lignes noires) et sous illumination par le simulateur solaire (lignes rouges)
(a) Caractéristiques I-V pour l'échantillon directement traité
(b) Caractéristiques I-V pour l'échantillon après traitement plasma

B. Première hypothèse sur l'origine de la conversion photovoltaïque

Les résultats décrits dans la section précédente suscitent beaucoup de questions. En effet, la structure nominale de notre échantillon (traité ou non au plasma CHF_3) n'explique pas les courbes I-V obtenues car nominale elle ne contient pas de jonction p-n. L'hypothèse d'un effet rectifiant provenant d'un contact Schottky entre l'ITO et les nanofils GaN peut aussi être écartée vu la réponse spectrale couvrant tout le spectre visible (discutée dans la section suivante). On soupçonne donc la présence d'une jonction p-n dans nos dispositifs ce qui permettrait d'expliquer ce type de courbes (type diode) et la réponse photovoltaïque observée.

En effet pour les dispositifs photovoltaïques à base de nanofils de GaN crus sur substrat de Si dopé n, il est courant de doper les nanofils p pour obtenir une hétérojonction [24]. Alternativement, le substrat de type p peut être utilisé avec des nanofils GaN dopés n [25,26].

Cependant dans notre cas le substrat de Si est dopé de type n. En ce qui concerne les nanofils GaN, ils sont également dopés n utilisant comme dopant le Si [27]. En se basant sur la valeur des affinités électroniques du Si (4,05 eV) et du GaN (4,1 eV) [28] nous avons tracé la structure de bandes schématisée sur la figure III.5. A priori l'effet photovoltaïque pourrait être expliqué par la discontinuité de bandes à l'interface *GaN/Si* [29] qui induit la séparation des porteurs générés dans le GaN. En effet, les porteurs minoritaires dans le n-GaN (les trous) peuvent diffuser vers le Si, mais les trous du Si ne peuvent pas franchir la barrière à l'hétérointerface. Ainsi, un courant non-compensé peut être collecté. Dans cette interprétation uniquement les photons absorbés par le GaN peuvent participer à la génération car les paires électron-trou générées dans le Si ne seront pas séparés. J'ai donc étudié la réponse spectrale du dispositif pour comprendre l'origine de l'effet photovoltaïque. Cette hypothèse sera réfutée par l'étude de l'efficacité quantique externe et par les mesures EBIC présentées dans les sections suivantes.)

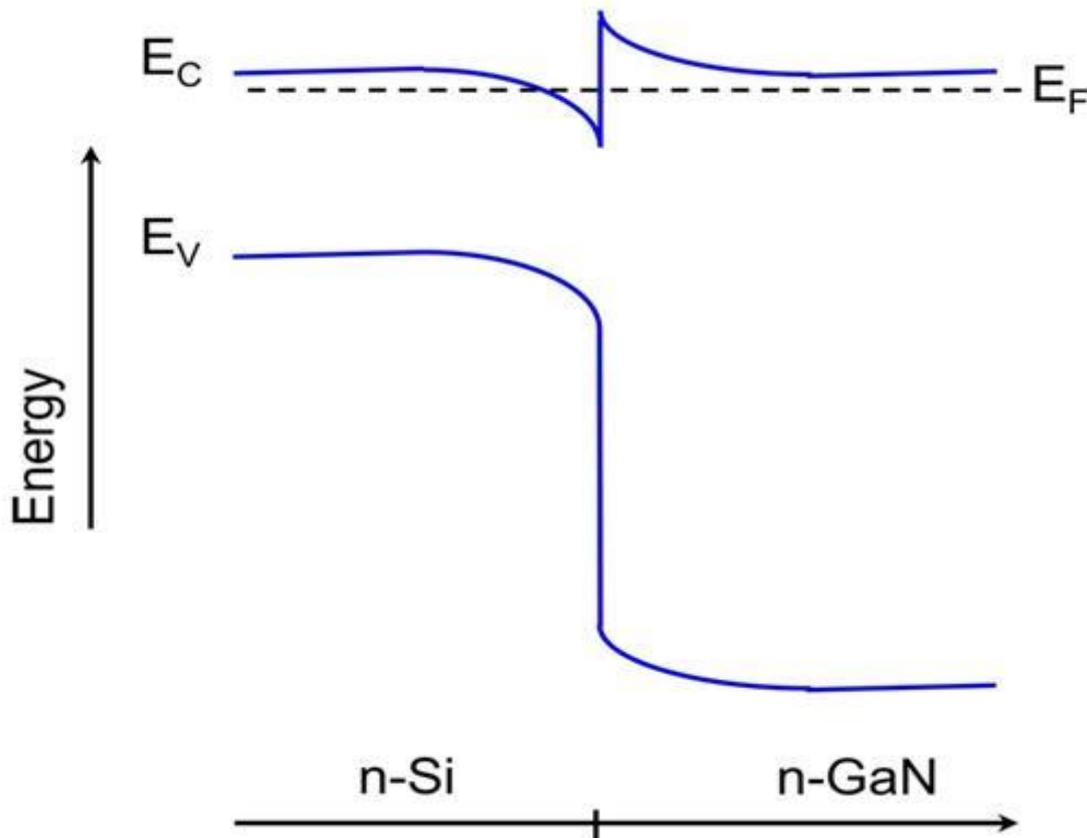


Figure III.5 structure schématique de bandes à l'interface $n - GaN/n - Si$

C. Caractérisation optique : Efficacité quantique externe

Pour définir l'origine de l'effet photovoltaïque des mesures de spectres de l'efficacité quantique externe ont été réalisées. Pour ce faire nous avons utilisé une lampe Xénon et un monochromateur constituant la source monochromatique accordable qui a été focalisé sur l'échantillon. Le faisceau lumineux a été modulé à l'aide d'un chopper mécanique à la fréquence de 200 Hz et le photocourant a été collecté à l'aide d'une détection synchrone. La mesure a été faite à température ambiante.

Le spectre montre que l'effet photovoltaïque est présent dans un domaine spectral assez large. Le dispositif réagit à la lumière dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du Si. En effet la majorité du photocourant généré se trouve dans la plage spectrale de [360 nm-1100 nm]. Ceci démontre que l'effet photovoltaïque a pour origine le substrat de Si et non le GaN. Ceci permet de réfuter l'hypothèse proposée dans la section précédente.

Pour mieux comprendre l'origine de l'effet photovoltaïque dans notre échantillon nous avons fait des analyses plus poussées notamment des mesures EBIC dans deux configurations différentes à savoir :

- Vue de dessus (Top view)
- Vue en section transverse de l'échantillon clivé (cross section)

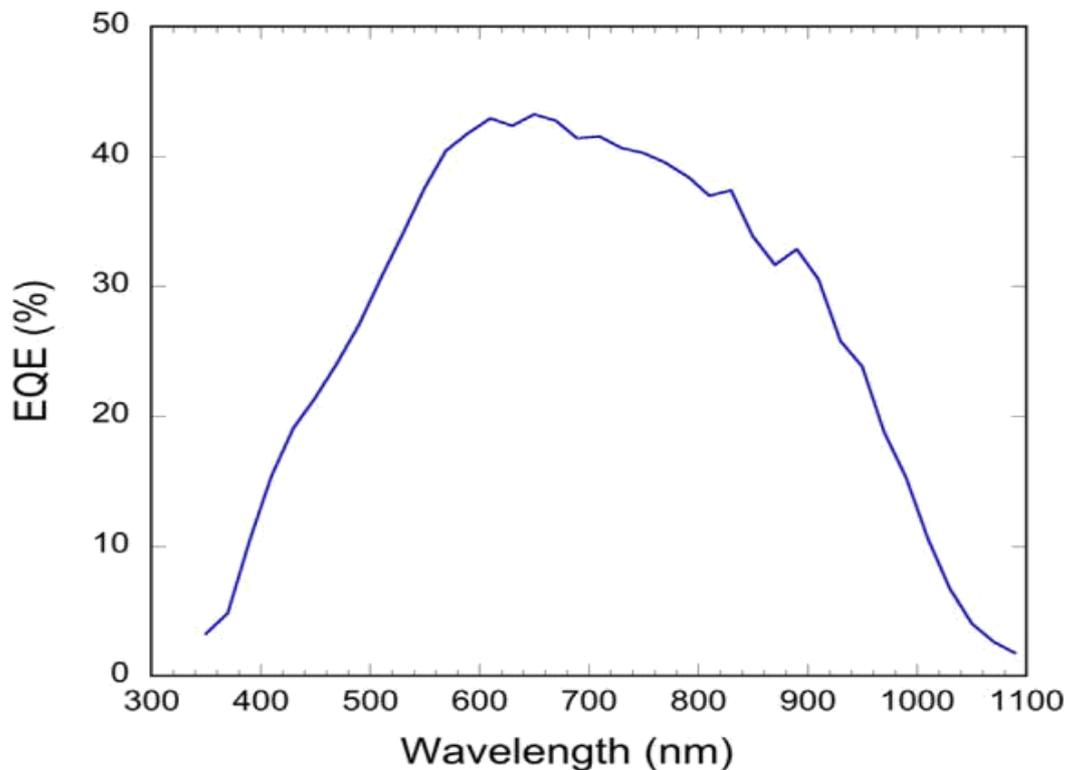


Figure III.6 Spectre de l'efficacité quantique externe à température ambiante

D. Caractérisation EBIC

1. Principe de la microscopie de courant induite par le faisceau d'électron (EBIC)

Le principe de la microscopie EBIC utilise la génération d'un excès de porteurs qui diffusent vers la région présentant le champ interne et sont ensuite séparés et collectés produisant un signal électrique [34]. La microscopie EBIC est un outil qui est habituellement appliqué à l'étude des dispositifs photovoltaïques car il permet d'extraire la valeur des paramètres clés comme la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ou la vitesse de recombinaison surfacique ou encore la distribution des défauts.

Par rapport aux cellules solaires massives, les analyses EBIC se révèlent encore plus utiles dans le cas des cellules solaires à nanostructures tridimensionnelles. En effet, l'EBIC permet de sonder les fils individuels dans un dispositif et plus particulièrement d'analyser leurs propriétés électriques. Cette technique d'analyse a été développée dans l'équipe dans le cadre des thèses de P. Lavenus et V. Neplokh.

Pour les dispositifs décrits dans ce chapitre, les mesures EBIC ont été effectuées par le doctorant Vladimir Neplokh au sein de l'IEF. Le but des mesures EBIC est de cartographier la distribution spatiale du courant généré et ainsi donc on pourra déterminer avec certitude la zone active de notre cellule photovoltaïque. Pour ce faire nous avons effectué des mesures EBIC en vue planaire à différentes tensions d'accélération pour pouvoir sonder les différentes profondeurs et ainsi exciter les différentes régions de la jonction p-n. Nous avons également analysé les échantillons en section transverse. Pour les mesures à haut voltage, la tension d'accélération du faisceau est de 10 kV et le courant d'extraction est de 10 μ A ce qui correspond à un courant incident sur la surface de l'échantillon de 0,44 nA. Nous avons aussi réalisé des mesures EBIC à plus forte ($V_{acc} = 15$ kV) et plus faible ($V_{acc} = 3$ kV) tension d'accélération en gardant la même valeur du courant. Pour faciliter la prise du contact supérieur, on a utilisé une goutte de laque d'argent sur le métal où nous avons pu facilement poser le micromanipulateur. Pour le contact inférieur l'échantillon était collé sur un morceau de métal à l'aide de la même laque d'argent.

2. Mesures EBIC sur l'échantillon non-exposé au plasma

Nous avons d'abord analysé le premier échantillon qui n'a pas été traité avec le plasma CHF_3 . Les images MEB et la cartographie EBIC sur la section transverse de l'échantillon clivé sont faites dans deux régions : directement dans la région au-dessous de l'ITO (Figure III.7 (a, b)) et à une distance de 5 mm du contact (figure III.7(c, d)). Le maximum du signal EBIC en fonction de la profondeur (figure III.7 (b, d)) se trouve dans le substrat Si et correspond à une distance comprise entre 4 et 8 μ m au-dessous de la surface de l'échantillon. Le profil du signal montre une réduction exponentielle du courant EBIC au bout de 20 μ m et 10 μ m respectivement dans les

figures III.7 (b) et (d). On note également une certaine inhomogénéité du signal le long du bord clivé. En particulier, dans les zones exposées à l'irradiation par les électrons (marquées par des flèches jaunes dans la figure III.7 b)) le signal s'étend plus loin dans le substrat. Cette modification induite par le faisceau pourrait correspondre au dépôt de contamination carbonée en surface qui modifie la recombinaison de surface et pourrait augmenter les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires.

L'observation d'un signal EBIC à une distance de 5 mm loin du contact ITO exclue l'hypothèse que la conversion photovoltaïque provient de l'interface *GaN/Si* car il n'y a pas de couche d'ITO pour contacter les nanofils sur cette surface. La présence d'un fort signal EBIC en dehors de la couche d'ITO indique qu'il existe une grande conductivité sur la surface de l'échantillon.

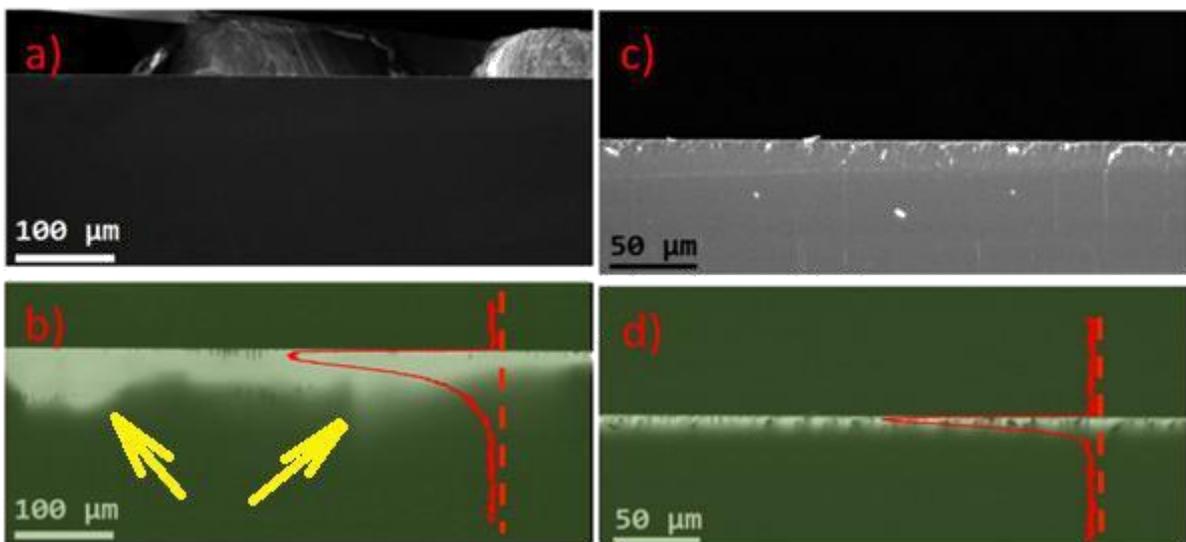


Figure III.7 (a, c) Images MEB de la zone clivée et (b, d) correspondent à la cartographie EBIC de l'échantillon après process avec une tension d'accélération de 10 kV. Les courbes rouges correspondent au profil de signal EBIC perpendiculaire à la surface et les flèches jaunes montrent les zones exposées au faisceau d'électron.

Le même échantillon a été observé en vue plan en utilisant un voltage d'accélération de 3 kV et de 10 kV (Figure III.8). Sur la figure III.8(b) on observe que le signal EBIC n'est pas nul sur toute la surface de l'échantillon. Le signal diminue progressivement en s'éloignant du contact à la laque d'argent. Cette diminution est très lente : le signal décroît uniquement d'un facteur de 2 sur une distance de 3 mm. On observe une parfaite homogénéité du signal sur une grande échelle.

La zone couverte par l'ITO ne présente pas de signal à cause de l'absorption du faisceau d'électron par ce dernier (toute l'énergie des électrons est dissipée dans l'ITO pour une tension d'accélération de 3 kV). Pour visualiser le signal sous l'ITO, nous avons également réalisé la cartographie EBIC pour un voltage d'accélération de 10 kV (Figure III.8 d). Nous observons un signal homogène dans la zone couverte par l'ITO.

Le signal est plus faible que dans les parties libres car l'ITO absorbe une partie de l'énergie du faisceau d'électrons.

Les observations EBIC en vue plan et en section transverse montrent que dans l'échantillon non-traité par le plasma CHF_3 toute la surface participe à la conversion photovoltaïque. Ceci suggère une forte conduction surfacique car le courant généré à plusieurs millimètres de distance peut être efficacement collecté. Entre autres, ceci nous empêche de définir la surface du dispositif pour calculer le rendement photovoltaïque.

Nous allons maintenant voir l'effet d'exposition au plasma sur la conduction de surface.

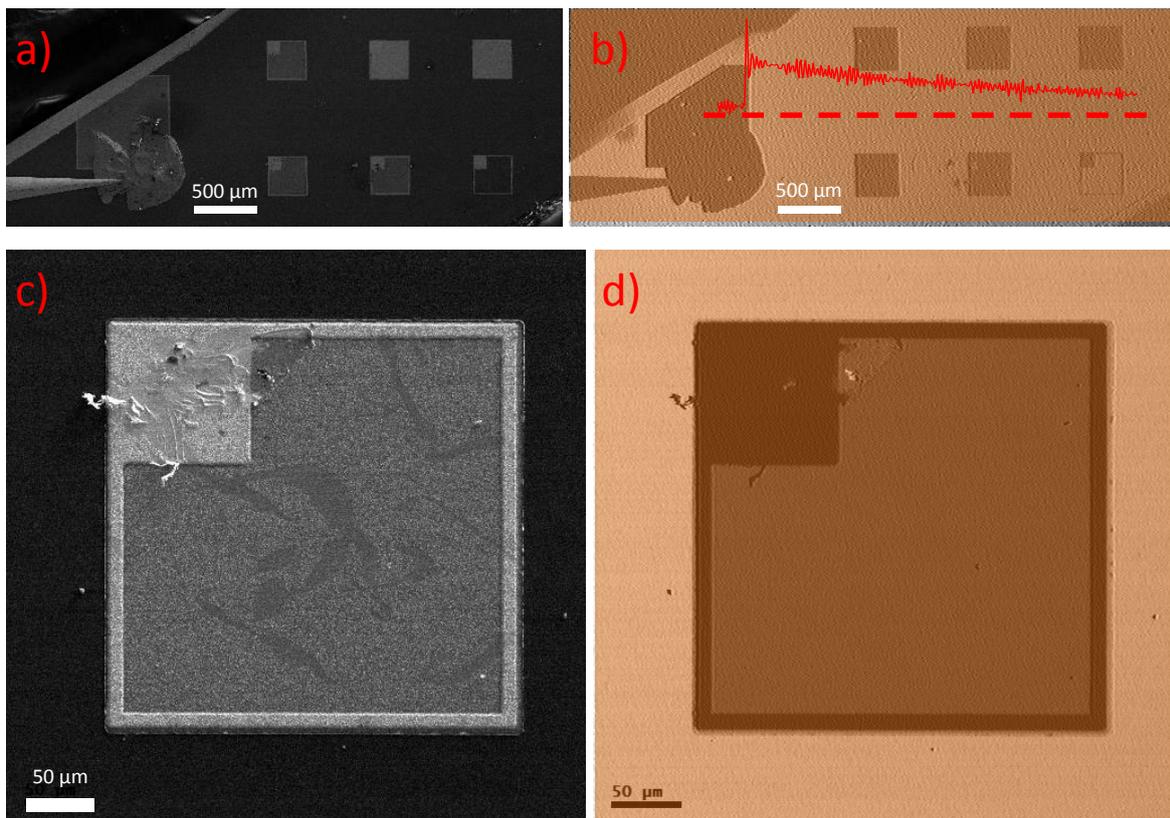


Figure III.8 Images MEB et cartographie EBIC de l'échantillon sans traitement de plasma en top view avec une tension d'accélération de 3 kV (figures a et b) et de 10 kV (figures c et d). Les pointillés en rouge sur l'image(b) montrent la position du profil du signal EBIC tandis que la ligne continue donne la valeur du signal EBIC.

3. Mesures EBIC sur l'échantillon exposé au plasma CHF_3

Dans le cas de l'échantillon traité au plasma de CHF_3 des mesures EBIC a des tensions d'accélération de 10 et 15 kV ont été faites avec les configurations top-view et cross section. Sur la figure III.9 on observe que le signal EBIC est maximal dans la zone au-dessous de la surface couverte par l'ITO et diminue, de façon exponentielle en dehors de cette région. La décroissance a lieu sur une distance de 15 μm . Cette observation nous permet de dire que le traitement par le plasma a définitivement changé la conductivité de la surface. Ceci peut être dû à la réduction du dopage ou à l'augmentation de la densité des défauts de surface.

Par ailleurs pour le calcul de l'efficacité de conversion photovoltaïque on peut utiliser la cartographie EBIC pour déterminer la surface exacte de la collecte. Ainsi on estime l'efficacité de la cellule solaire à 2,1% dans l'échantillon traité par le plasma.

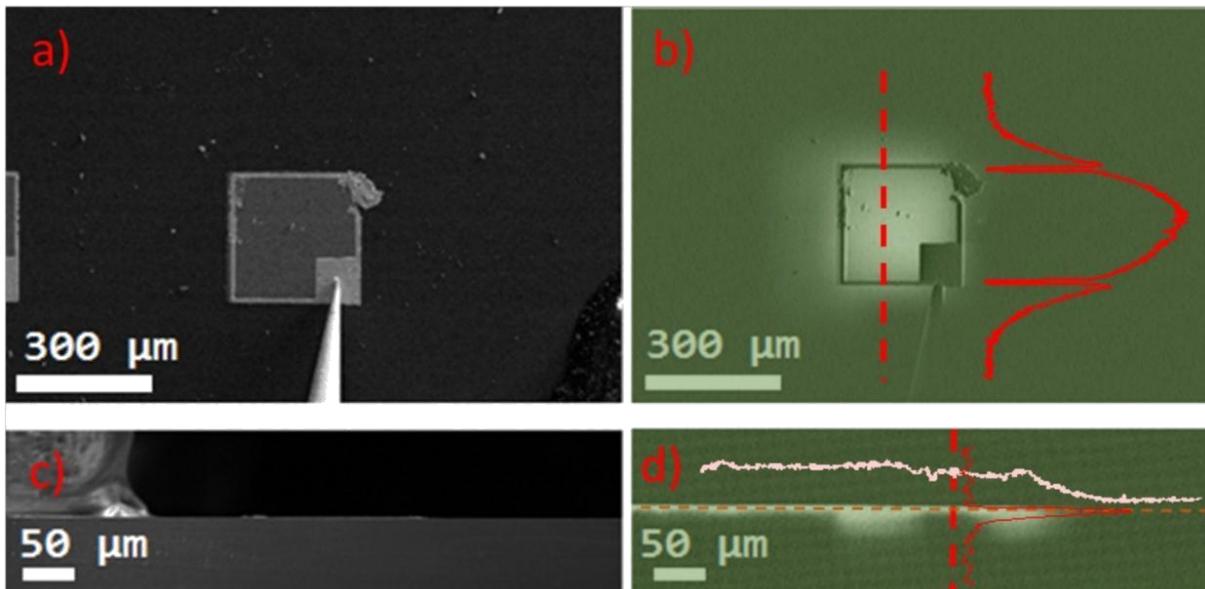


Figure III.9 (a), (b) image MEB et cartographie EBIC vue de dessus avec une tension d'accélération de 15 kV.

(c), (d) image MEB et cartographie EBIC vue de profil avec une tension d'accélération de 10 kV.

Les courbes en traits pleins dans les figures b) et d) montrent le profil EBIC. Les courbes en traits pointillés montrent l'endroit où le profil EBIC a été pris.

E. Discussion sur l'origine de l'effet photovoltaïque de la cellule

Pour comprendre l'origine de l'effet photovoltaïque de notre échantillon on doit faire une analyse pertinente de la procédure de croissance des nanofils de GaN. En effet la croissance commence par un dépôt d'une couche d'AlN après le nettoyage du substrat de silicium. Le dépôt est réalisé à 600°C. Cette dernière correspond à la température eutectique pour l'alliage Al-Si (avec une fraction de 0.126 d'Al) [30]. Un

mélange entre l'Al et le Si à l'interface est possible. Cet effet est accentué par la température de 800°C que subit l'échantillon durant toute la durée de la croissance de nanofils (3,5 heures). En fait cette procédure favoriserait la diffusion des atomes d'Al dans le substrat de Si.

Des investigations concernant la diffusion des atomes d'Al dans le substrat ont été faites dans la littérature [31,32]. L'Al a été montré comme ayant un coefficient de diffusion important dans le Si. Pendant un temps de recuit assez important on peut observer une pénétration des atomes d'Al de quelques microns dans le substrat de Si [31]. La diffusion des atomes d'Al a pour conséquence un effet de dopage de type p dans le Si [32]. Dans notre cas on peut donc s'attendre à un dopage p proche de la surface du Si par la diffusion d'Al.

Nous avons représenté sur la figure III.10 le profil de bande schématique qui permet de comprendre la structure de bandes de notre échantillon. Suite à la discussion précédente, nous avons introduit une couche de Si dopée p proche de l'interface entre le Si et le GaN. Dans ce cas on voit que l'effet photovoltaïque provient de la jonction p-n existante dans le substrat de Si avec la collecte des trous qui se fait par effet tunnel, en traversant la barrière de potentiel de l'interface $p - Si/n - GaN$ (comme indiqué par la flèche rouge sur la figure III.10).

Il est à noter par ailleurs qu'un dispositif de structure similaire issue de la croissance des nanofils de GaN sur substrat de Si sans couche tampon d'AlN ne donne pas de réponse photovoltaïque dans le visible et l'infrarouge [33]. Cela prouve que la jonction p-n dans le substrat de Si provient de la diffusion des atomes d'Al et non de la diffusion d'autres atomes tel que le Ga.

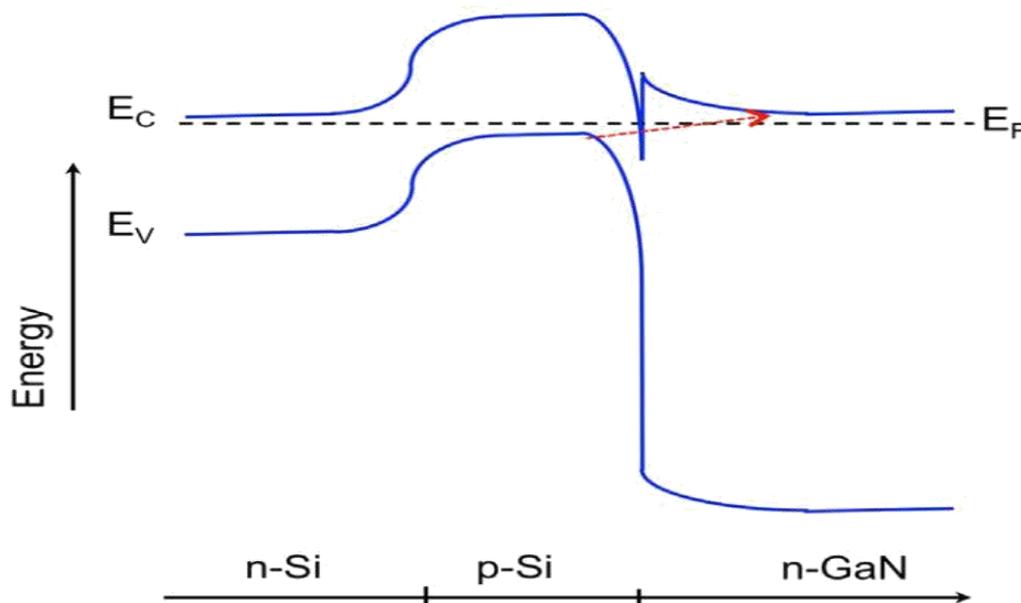


Figure III.10 Schéma représentatif du profil de bande des jonctions n-Si/p-Si/n-GaN.

La flèche rouge indique le passage des porteurs par effet tunnel.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons discuté de la procédure de croissance des nanofils de GaN sur substrat de Si. La croissance utilise une couche tampon d'AlN, de quelques nanomètres, qui est déposée pour diminuer les défauts liés aux dislocations et augmenter la verticalité des nanofils. Cette couche tampon d'AlN a modifié localement le dopage de notre substrat à cause de la diffusion des atomes d'Al dans le Si. Cette diffusion est permise à cause de la haute température de croissance. La diffusion des atomes d'Al dans le Si a dopé ce dernier de type p en surface. Cette modification du type de dopage a créé de façon non-intentionnelle une jonction p-n dans le substrat. C'est cette jonction qui est à l'origine de l'effet photovoltaïque de notre cellule et cela a été démontré par les mesures du spectre de l'efficacité quantique externe et par une étude poussée en EBIC. Nous avons clivé l'échantillon en deux morceaux afin de mener différentes investigations sur la modification des propriétés du substrat après croissance des nanofils. En effet dans un premier temps nous avons caractérisé le premier échantillon directement et les études EBIC ont montré une forte conductivité en dehors des mesas couvertes d'ITO. Ceci est signe d'une forte conductivité surfacique permettant la collecte des porteurs. Dans le second échantillon on a procédé à un traitement plasma pour éliminer les nanofils et détruire la conductivité en dehors des mesas afin de mieux estimer l'efficacité de conversion. Dans ce cas nous avons observé une dégradation de la conductivité en dehors des mesas et une modification électrique de la cellule avec une efficacité de [2,1 – 2,7 %] sous illumination solaire.

La création de la jonction p-n, durant la croissance des nanofils GaN, dans le substrat de Si due à la diffusion des atomes d'Al ouvre la voie au développement des cellules solaires tandems d'*InGaN/Si*.

Bibliographie du chapitre

- [1] E. Matioli, C. Neufeld, M. Iza, S.C. Cruz, A.A. Al-Heji, X. Chen, R.M. Farrell, S. Keller, S. DenBaars, U. Mishra, S. Nakamura, J. Speck, C. Weisbuch, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 021102, doi: 10.1063/1.3540501
- [2] R.M. Farrell, C.J. Neufeld, S.C. Cruz, J.R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, U.K. Mishra, J.S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 201107, doi: 10.1063/1.3591976
- [3] F. Glas, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 121302(R), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.121302>.
- [4] A. Bengoechea-Encabo, S. Albert, D. Lopez-Romero, P. Lefebvre, F. Barbagini, A. Torres-Pardo, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, *Nanotechnology* 25 (2014) 43, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/43/435203>.
- [5] K. Kishino, A. Yanagihara, K. Ikeda, K. Yamano, *Electron. Lett.* 51 (11) (2015) 852–854, <http://dx.doi.org/10.1049/el.2015.0770>.
- [6] A.V. Babichev, H. Zhang, P. Lavenus, F.H. Julien, A. Yu Egorov, Y.T. Lin, L.W. Tu, M. Tchernycheva, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 201103, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4829756>.
- [7] S. Fan, B. Alotaibi, S.Y. Woo, Y. Wang, G.A. Botton, Z. Mi, *Nano Lett.* 15(4) (2015) 2721–2726, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00535>.
- [8] M.F. Cansizoglu, S.M. Hamad, D.P. Norman, F. Keles, E. Badraddin, T. Karabacak, H.-W. Seo, *Appl. Phys. Express* 8 (2015) 042302, doi: 10.7567/APEX.8.042302
- [9] B.K. Barick, C. Rodríguez-Fernández, A. Cantarero, S. Dhar, *AIP Adv.* 5 (2015) 057162, doi: 10.1109/JSTQE.2010.2082505
- [10] M.R. Laskar, S.D. Carnevale, A.T.M. Golam Sarwar, P.J. Phillips, M.L.J. Mills, R. C. Myers, *J. Electr. Mater.* 42.5 (2013) 863–867, doi: 10.1007/s11664-013-2544-9
- [11] J. Wu, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 011101, doi: 10.1063/1.3155798
- [12] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino, *Jpn J. Appl. Phys.* 36(part 2, No. 4b) : L459-L462, April 1997.
- [13] R. Songmuang, O. Landré, B. Daudin *Appl. Phys. Lett.*, 91(25) : 251902, December 2007.
- [14] R. Songmuang, T. Ben, D. Baudin, D. Gonzales, E. Manroy, *Nanotechnology*, 21(29) :295605, 2010.
- [15] L. Largeau, D.L. Dheeraj, M. Tchernycheva, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, *Nanotechnology* 19(15) : 155704, April 2008.
- [16] O. Landré, R. Songmuang, J. Renard, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, B. Daudin. *Appl. Phys. Lett.*, 93(8) :183109, November 2008.
- [17] T. Gotschke, T. Schumann, F. Limbach, T. Stoica, R. Calarco. *Appl. Phys. Lett.*, 98(10) : 103102, March 2011.
- [18] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, J. Arbiol, S. Estrade, F. Peiro, M. Eichkoff. *J. Appl. Phys.*, 104 :034309, 2008.
- [19] H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, L. Houben, M. Heiblum, M. Bukala, M. Galicka, R. Buczko, P. Kacman, *Nano letters* 2009, 9(4), 1506.
- [20] X. Ren, H. Huang, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, M.V. Nazarenko, Q. Wang, Y. Huang, X. Zang, X. Liu, *Semicond. Sci. Technol* 2011, 26, 014034.
- [21] B. Y., Finck, B. J. Schwartz, Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene photovoltaics from drift-diffusion simulations, *Appl. Phys. Lett.* 103, 053306 (2013), doi: 10.1063/1.4817396

- [22] V. P. Singh, R. S. Singh, B. Parthasarathy, A. Aguilera, J. Anthony, M. Payne, Copper-phthalocyanine-based organic solar cells with high open-circuit voltage, *Appl. Phys. Lett.* 86, 082106 (2005), doi: 10.1063/1.1871347
- [23] B.Y. Finck, B.J. Schwartz, Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene Photovoltaics from Drift-Diffusion Simulations. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103(5), 053306.
- [24] Y.-B. Tang, X.-H. Bo, C.-S. Lee, H.-T. Cong, H.-M. Cheng, Z.-H. Chen, W.-J. Zhang, I. Bello, S.-T. Lee, Controllable synthesis of vertically aligned p-type GaN nanorod arrays on n-type Si substrates for heterojunction diodes, *Adv. Func. Mat.* vol. 18, 21, pp 3515–3522 (2008) doi: 10.1002/adfm.200800320
- [25] F. Li, S.H. Lee, J.H. You, T.W. Kim, K.H. Lee, J.Y. Lee, Y.H. Kwon, T.W. Kang, UV photovoltaic cells fabricated utilizing GaN nanorod/Si heterostructures, *J. of Crystal Growth* vol 312, 16–17 (2010), doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.04.052
- [26] A. Mozharov, A. Bolshakov, G. Cirlin, I. Mukhin, Numerical modeling of photovoltaic efficiency of n-type GaN nanowires on p-type Si heterojunction, *Physica Status Solidi (RRL)* vol 9, 9, pp 507–510 (2015), doi: 10.1002/pssr.201510241
- [27] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, J. Arbiol, S. Estradé, F. Peirò, J. R. Morante, M. Eickhoff, Nucleation and growth of GaN nanorods on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy - The influence of Si- and Mg-doping, *J. Appl. Phys.* 104, 034309 (2008), doi: 10.1063/1.2953087
- [28] S. Arulkumaran, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo, M. Umeno, Investigations of SiO₂/n-GaN and Si₃N₄/n-GaN insulator-semiconductor interfaces with low interface state density, *Appl. Phys. Lett.* 73 809 (1998), doi: 10.1063/1.122009
- [29] A. M. Mozharov, A. D. Bolshakov, D. A. Kudryashov, N. V. Kryzhanovskaya, G. E. Cirlin, I. S. Mukhin, J. C. Harmand, M. Tchernysheva, Modeling, synthesis and study of highly efficient solar cells based on III-nitride nanowire arrays grown on Si substrates, *J. Phys.: Conf. Ser.* 643 012115 (2015) doi: 10.1088/1742-6596/643/1/012115
- [30] T.B. Massalski and Editors, Binary alloy phase diagrams, *Am. Soc. for Metals: Metals Park, OH*, vol. 1, pp. 164-165, 1986
- [31] O. Krause, H. Ryssel, P. Pichler, *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 5645–5649, doi: 10.1063/1.1465501
- [32] G. Galvagno, F. La Via, M.G. Saggio, A. La Mantia, E. Rimini, *J. Electrochem. Soc.* 142 (5) (1995) 1585–1590, doi: 10.1149/1.2048617
- [33] A. de Luna Bugallo, M. Tchernysheva, G. Jacopin, L. Rigutti, F.H. Julien, S.-T. Chou, Y.-T. Lin, P.-H. Tseng, L.-W. Tu, *Nanotechnology* 21 (2010) 315201, doi: 10.1088/0957-4484/21/31/315201
- [34] Leamy H J 1982 Charge collection scanning electron microscopy *J. Appl. Phys.* 53 R51

Sommaire

| | | |
|------|--|-----|
| I. | Introduction..... | 93 |
| A. | Motivations | 93 |
| B. | Avantages des cellules solaires à base de semiconducteurs III-V sur Si..... | 94 |
| C. | Avantages des nanofils de III-V pour les cellules solaires | 95 |
| D. | Objectif de ce chapitre | 95 |
| II. | Elaboration des échantillons | 96 |
| A. | Croissance des nanofils | 96 |
| B. | Etapas technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils | 98 |
| III. | Caractérisations des échantillons..... | 100 |
| A. | Caractérisation optique des nanofils de GaAs par photoluminescence | 100 |
| B. | Caractérisations électriques : EBIC..... | 102 |
| 1. | Caractérisations EBIC des nanofils uniques..... | 102 |
| 2. | Caractérisations EBIC d'ensemble de nanofils | 106 |
| C. | Optimisation de la structure des nanofils en vue de la réalisation des dispositifs photovoltaïques..... | 118 |
| 1. | Optimisation du diamètre et de la structure des nanofils | 118 |
| 2. | Choix des structures étudiées et fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils | 119 |
| 3. | Mesures des photocourants des différentes structures sous lampe halogène | 120 |
| 4. | Mesures des courbes courant-tension et du courant de court-circuit des différentes structures sous excitation avec un laser vert | 124 |
| 5. | Mesures des paramètres photovoltaïques des différentes structures sous simulateur solaire | 127 |
| D. | Caractérisation spectrale : Efficacité quantique externe | 129 |
| IV. | Conclusion du chapitre | 130 |
| | Bibliographie du chapitre | 132 |

I. Introduction

A. Motivations

L'augmentation incessante de la population dans le monde se voit accompagner d'une forte demande en énergie et principalement en énergie propre dite « énergie renouvelable ». Il faut donc une énergie inépuisable et conforme au respect de l'environnement. Aujourd'hui la partie principale de l'électricité est produit par des centrales thermiques (charbon ou gaz) et des centrales nucléaires. Une alternative pour répondre aux besoins en énergie consiste à utiliser l'énergie solaire. Dans ce contexte, l'optimisation des cellules solaires pour augmenter leur rendement et réduire le prix est devenu un défi important pour la recherche scientifique. Dans le souci d'optimiser le rapport coût/efficacité plusieurs générations de cellules solaires ont été conçues par les scientifiques.

Le rendement de conversion maximale pour une cellule solaire constituée d'un matériau avec une seule bande interdite, calculé par W. Shockley et H.J. Queisser en 1961 sous illumination AM1.5G vaut environ 30% [1][2]. En effet, tous les photons ayant une énergie inférieure à la bande interdite de la cellule ne seront pas absorbés. De même, pour les photons de haute énergie, l'excès d'énergie par rapport à la bande interdite de la cellule sera perdu sous forme de chaleur. Ces considérations définissent la valeur de la bande interdite optimale pour la cellule à un seul matériau qui se situe entre 1.1 et 1.4 eV.

En effet la première génération de cellules solaires repose sur le silicium cristallin (bande interdite 1.1 eV). La technologie silicium est mature et son coût est acceptable. Cependant, puisque le silicium possède une bande interdite indirecte, pour absorber une part significative du rayonnement incident il est nécessaire d'avoir une épaisseur de matériau importante.

La seconde génération de cellules solaires est constituée des cellules à base de couches minces. Le but recherché est d'utiliser moins de matériau et ainsi donc diminuer le coût des cellules solaires. Cependant leur rendement reste inférieur à celui des cellules solaires à base de silicium monocristallin.

Dans le but de dépasser la limite du rendement calculée par Shockley-Queisser des cellules solaires dites de troisième génération sont explorées [3]. L'approche pour obtenir un bon rendement de conversion consiste à utiliser des matériaux actifs avec une bande d'énergie différente dans les dispositifs à multi-jonctions (cellules solaires tandems). Dans cette approche on réduit considérablement les pertes optiques, résistives et de thermalisation qui sont les facteurs qui limitent le rendement de conversion des cellules photovoltaïques.

Dans les cellules solaires à base de couches minces à trois et quatre jonctions le record d'efficacité est de 44.4% et 44.7% [4][5]. Cependant la réalisation de ces dispositifs est très complexe et nécessite plusieurs couches de matériaux. De plus leur

efficacité dépend fortement de la qualité du matériau et en particulier de la densité de défauts dans la zone active.

Le coût de production, incluant le coût du substrat et la croissance des couches 2D reste très élevé. Ceci empêche le large déploiement des cellules tandem dont l'utilisation se limite aujourd'hui aux installations utilisant une concentration solaire. Ce coût élevé a poussé la communauté scientifique à chercher d'autres architectures alternatives permettant de maintenir un haut rendement tout en baissant le prix. Il s'agit d'explorer des nouvelles structures à base de semiconducteurs III-V pour les cellules solaires tandems sur Si.

B. Avantages des cellules solaires à base de semiconducteurs III-V sur Si

Les cellules à multi jonctions à base de semiconducteurs III-V sur silicium présentent plusieurs avantages. Leurs paramètres optimaux (notamment, la largeur de la bande interdite) ont été largement modélisés. Le fort coefficient d'absorption des semiconducteurs III-V est un atout majeur pour la conversion photovoltaïque. L'efficacité théorique obtenue pour les cellules à 2 jonctions III-V sur Si est de 42% pour un gap optimal de 1.7 eV. Pour atteindre ce gap il est nécessaire de réaliser des alliages ternaires (InGaAs, GaAsP, AlGaAs, InGaN). Malgré le record d'efficacité enregistré pour les cellules solaires à 3 et 4 jonctions à base des semiconducteurs III-V et Ge, leur prix reste trop élevé, tandis que le Si est relativement bon marché et abondant sur terre. Pour pallier ce problème de coût, une solution possible est d'associer le fort coefficient d'absorption des semiconducteurs III-V avec le Si pour réaliser des cellules solaires tandems à deux jonctions.

Le rendement théorique mentionné plus haut (42%), bien que moindre que pour les cellules à 3 ou 4 jonctions, reste bien supérieur à celui de Si seul, ce qui justifie l'effort de recherche sur cette thématique.

Toutefois la plupart des semiconducteurs III-V sont en désaccord de maille avec le silicium ce qui rend difficile la croissance de matériaux de bonne qualité cristalline sur ce substrat peu onéreux. Le GaP et l'AlP semblent avoir un paramètre de maille proche à celui du silicium mais du fait de leurs gaps indirects et élevés ils ne sont pas bien adaptés pour la cellule à deux jonctions. Le GaAs possède un gap direct et un fort coefficient d'absorption. Bien que sa bande interdite soit inférieure à la valeur idéale de 1.7 eV, des études récentes ont montré que GaAs est un candidat prometteur pour la réalisation de cellules solaires sur silicium [28]. Cependant, le GaAs possède un désaccord de maille de 4.1% avec le silicium ce qui rend complexe la croissance des structures 2D à cause de la création des dislocations qui sont des pièges pour les porteurs de charges [6]. De plus, la croissance d'un matériau polaire comme le GaAs sur un matériau non-polaire comme le Si induit la formation de domaines d'anti-phase qui à leur tour dégrade la qualité des couches épitaxiées. Une solution pour pallier ce problème est le remplacement des couches minces par des nanostructures tridimensionnelles. En particulier, une solution possible est donnée par la croissance

de nanofils de GaAs sur un substrat de Si avec une relaxation élastique du désaccord de maille.

C. Avantages des nanofils de III-V pour les cellules solaires

Actuellement il a été démontré que les cellules solaires à base de nanofils III-V ont des efficacités de conversion de 15% [30]. Dans les NFs composés d'alliages ternaires, le contrôle de la composition demeure un défi et la recherche pour optimiser ce point reste active sans avoir donné lieu à des démonstrations matures. Pour ces raisons, les cellules solaires tandems à base de nanofils de GaAs/Si restent un compromis entre une efficacité de conversion optimale et une issue technologique accessible (efficacité maximum estimée à 30% [9] [10]).

La réalisation de ce type de dispositif a été proposée pour la première fois en 2015 avec une efficacité atteignant 11.4% [11]. Pour avoir une bonne compréhension des dispositifs solaires à base de nanofils il est nécessaire de procéder à une caractérisation des propriétés électriques et de génération à l'échelle nanométrique.

D. Objectif de ce chapitre

Dans ce chapitre je discute dans un premier temps la croissance des nanofils de GaAs sur Si ainsi que les étapes technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils. Les nanofils de GaAs étudiés dans ce chapitre sont de type cœur-coquille (radiaux) avec une jonction p-n le long du rayon. Les NFs sont crûs sur un substrat Si (111) dopé p+ par la méthode d'EJM. Ensuite je discute l'étude des propriétés optiques : la photoluminescence en fonction de la température et de la puissance incidente. Enfin je termine par l'étude des propriétés électriques des nanofils uniques et la cartographie de leur génération utilisant la microscopie EBIC. A partir de cette étude nous avons pu extraire plusieurs paramètres importants régissant la conversion photovoltaïque, qui sont indispensables pour la réalisation des dispositifs. En effet, le signal EBIC révèle la présence d'un courant sur toute la longueur des nanofils indiquant ainsi une bonne homogénéité de la jonction radiale et une haute conductivité dans le cœur des nanofils dopés p. Nous n'avons pas observé de signal EBIC à l'interface nanofils/substrat ce qui constitue une preuve d'une bonne collecte des porteurs et de l'absence de diode parasite à cette position. Après l'encapsulation des nanofils dans le HSQ et la réalisation du contact supérieur avec de l'ITO, des mesures EBIC ont été réalisées sur l'ensemble des nanofils pour étudier l'homogénéité d'un fil à l'autre et les propriétés des contacts à l'échelle nanométrique. L'analyse des mesures EBIC a révélé qu'un traitement thermique est nécessaire pour améliorer l'accès électrique.

II. Elaboration des échantillons

A. Croissance des nanofils

Les nanofils de GaAs auto-catalysés étudiés dans ce chapitre sont crûs sur un substrat de Si orienté (111) dopé p, par la méthode EJM utilisant le mécanisme VLS pour le cœur et VS pour la coquille. Le dopage, de type p, du substrat de Si utilisé pour la croissance des fils a été réalisé par l'incorporation de Bore à 10^{18} cm^{-3} (résistivité de $0.02 - 0.06 \Omega \text{ cm}$). Le substrat est recouvert par une fine couche d'oxyde natif de SiO_2 ($\sim 2 \text{ nm}$). L'épaisseur typique de nos substrats est de $300 \mu\text{m}$. Pour éliminer des éventuels contaminants à la surface des substrats ils ont été plongés dans un bain d'acétone suivi d'éthanol pendant 10 minutes et séchés sous flux d'azote. La croissance a été réalisée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) par A. Benali, M. Vettori et M. Gendry.

La structure de nos nanofils de GaAs est de type cœur-coquille (jonction radiale) avec la formation d'un cœur de GaAs dopé p au Be et d'une coquille de GaAs de type n dopée au Si. Pour limiter les recombinaisons de surface une couche d'AlGaAs (également dopée n) couvre la coquille de GaAs et enfin une dernière couche de GaAs (aussi dopée n) permet de passiver la couche d'AlGaAs.

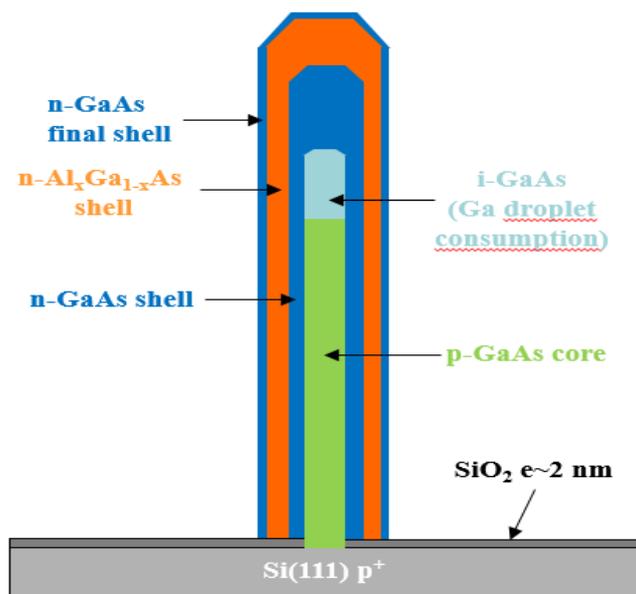


Figure IV.1 Structure schématique de l'échantillon après croissance.

Le flux de Be utilisé pour le dopage du cœur correspond environ à un dopage équivalent de $2 - 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (cette estimation a été obtenue en comparant les NFs aux couches 2D avec une vitesse de croissance de $0,9 \mu\text{m}/\text{h}$). Dans nos conditions, la vitesse de croissance des nanofils radiaux est estimée à $0,27 \mu\text{m}/\text{h}$, c'est-à-dire trois fois inférieure à celle des structures des couches 2D et la concentration de

dopage (type n) de la coquille est environ estimée à $1,5 - 1,8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Pour la croissance auto-catalysée des nanofils de GaAs, il est nécessaire de procéder par étape. Dans un premier temps, une monocouche de Ga est déposée sur le substrat à la température de 520 °C pour former des nanotrous et des gouttelettes de Ga qui servent à former ensuite des sites de nucléation pour les NFs. Ensuite, la température du substrat est portée à 610°C pour exposer les gouttelettes au flux d'As et de Ga. Cette exposition aux deux flux conduit à la nucléation et la croissance des nanofils. La croissance du cœur dopé p dure pendant 10 minutes avec un flux d'As et de Ga égal à $8 \text{ \AA} / \text{sec}$ et $1,4 \text{ \AA} / \text{sec}$, (équivalent à la vitesse de croissance des couches de GaAs 2D mesurées par les oscillations RHEED) [12] respectivement et correspond à un ratio V/III égal à 5,7.

Après 10 minutes de croissance du cœur on diminue la température à 460 °C sous flux d'As afin de cristalliser les gouttelettes de Ga et la croissance axiale s'arrête. La jonction radiale est obtenue par la croissance d'une coquille de GaAs dopée n à la température de 460°C avec le même flux de Ga et d'As utilisés pour la croissance du cœur pendant 10 minutes. Pour le dopage de la coquille, la température de la cellule de Si est de 1020 °C avec un dopage équivalent à $5 - 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ dans le cas d'une couche 2D de GaAs ayant une vitesse de croissance $1 \mu\text{m}/\text{h}$. Pour limiter les recombinaisons de surface des nanofils de GaAs et augmenter l'efficacité de la photoluminescence [13] une seconde coquille d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est crûe avec un flux d'Al équivalent à $1,4 \text{ \AA} / \text{sec}$ correspondant à une composition nominale des couches 2D de $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$. Enfin, pour limiter l'oxydation de l'Al [14], une coquille de GaAs est crûe pendant 3 minutes. Durant la croissance des trois coquilles, les mêmes flux d'As et de Ga sont conservés que dans le cas du cœur et le flux de Si est maintenu pour doper n les trois coquilles. Durant toute la durée de croissance, le substrat est en mouvement rotatoire avec une vitesse de rotation de $3 \text{ tr}/\text{min}$. La durée totale de la croissance est de 43 minutes répartie comme suit : 10 minutes de croissance pour le cœur p-GaAs, 10 minutes de croissance pour la coquille n-GaAs, 10 minutes de croissance pour la deuxième coquille n-AlGaAs et enfin 3 minutes de croissance pour la troisième coquille n-GaAs.

J'ai observé la morphologie des NFs issus de cette croissance au MEB. Les images révèlent que les nanofils de GaAs présentent une haute verticalité (96%), une forte densité ($6,6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ pour les fils verticaux). On peut aussi observer à partir des images MEB de la figure IV.2 que la longueur des nanofils est environ égale à $1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ avec un diamètre avoisinant $85 \pm 5 \text{ nm}$. Un échantillon de référence a été épitaxié contenant uniquement le cœur des nanofils de GaAs crus dans les mêmes conditions. Pour cette référence, le diamètre des fils est égal à $40 \pm 3 \text{ nm}$. Utilisant cette valeur et connaissant la vitesse relative de dépôt de GaAs et d'AlGaAs, on peut estimer l'épaisseur de la coquille n-GaAs, n-AlGaAs et finalement n-GaAs à 7nm, 14 nm et 2 nm, respectivement.

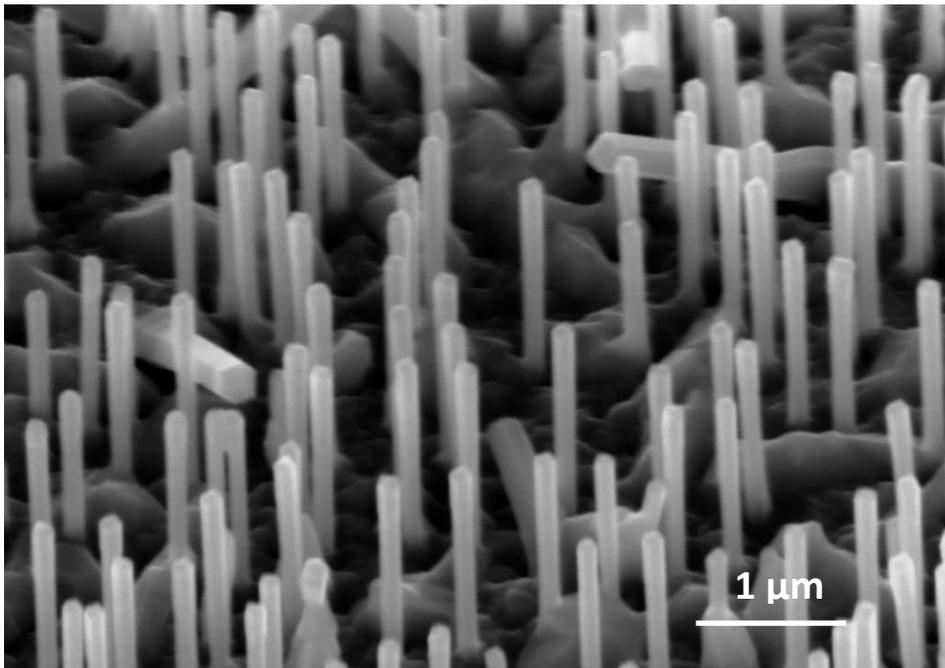
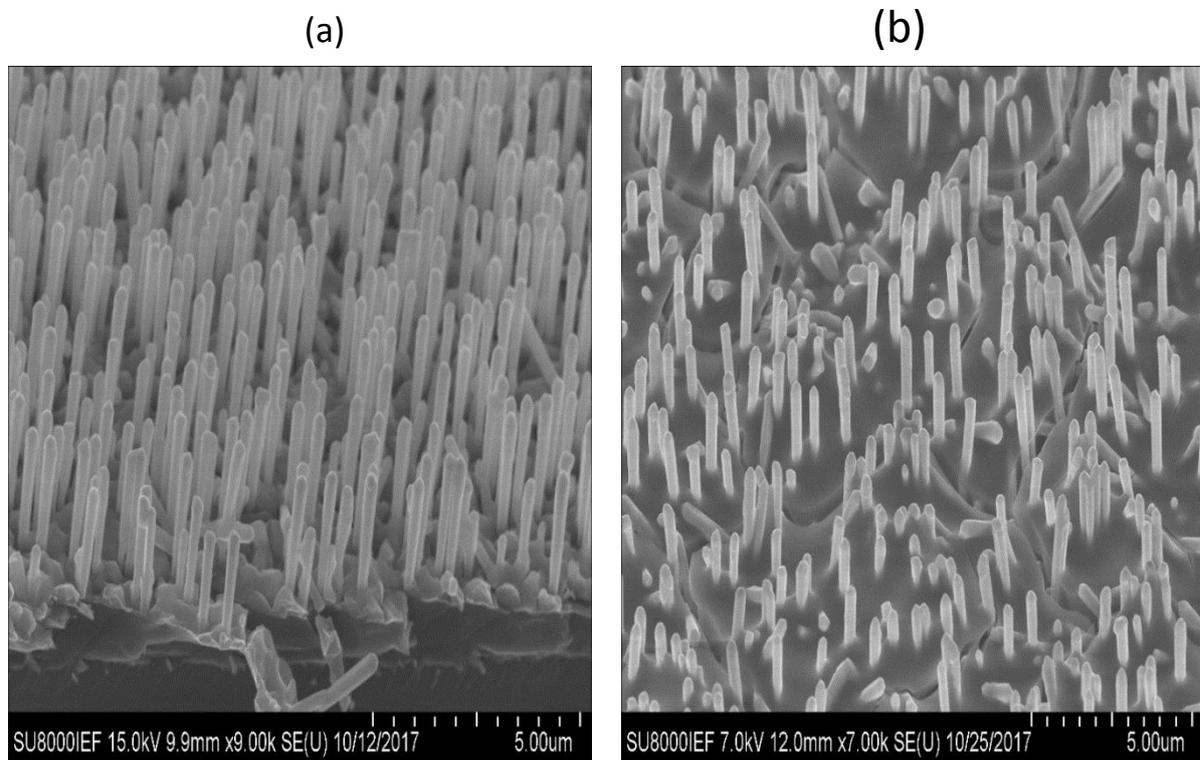


Figure IV.2 Image MEB des nanofils de GaAs après croissance prise avec un angle d'inclinaison de 45°.

B. Etapes technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils

La fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils de GaAs est similaire à celle de GaN que j'ai discutée dans le chapitre III. Cependant, dans la fabrication de cellules solaires à base des nanofils de GaAs, j'ai commencé par les encapsuler dans le polymère hydrogène silsesquioxane (HSQ) avec les mêmes procédés habituels (à savoir, le nettoyage des surfaces avant encapsulation et le même temps de recuit pour la réticulation du polymère). Après l'encapsulation et le recuit, les images MEB de la figure IV.3 révèlent deux problèmes majeurs qui peuvent réduire fortement l'efficacité de conversion des dispositifs photovoltaïques à base de nanofils de GaAs. En effet, il apparaît des fissures profondes pouvant atteindre le substrat et ainsi créer un court-circuit dans nos dispositifs. Le second problème majeur est la formation d'amas de fils qui peut réduire le rendement de nos dispositifs. Au début de ma thèse j'ai donc essayé de pallier ce problème de l'encapsulation HSQ en exposant systématiquement mes échantillons au plasma O_2 et en réajustant la rampe de montée et de descente en température pour le recuit de HSQ (cf. chapitre 2 du manuscrit). Cependant, ces optimisations n'ont pas permis d'éliminer les problèmes. Pour pouvoir progresser sur la caractérisation des dispositifs, sur quelques échantillons j'ai continué les étapes de la fabrication en présence de fissures (avant d'avoir trouvé une amélioration de la

procédure utilisant l'encapsulation dans le BCB). Je discute plus loin dans ce chapitre les conséquences de ces fissures.



**Figure IV.3 (a) Images MEB des nanofils de GaAs après croissance
(b) images MEB des nanofils après l'encapsulation dans HSQ et le recuit.**

Pour les séries d'échantillons fabriqués vers la fin de ma thèse, j'ai changé l'encapsulation pour utiliser le BCB et j'ai pu éliminer le problème de fissures. Pour le dépôt d'ITO, j'ai utilisé un masque physique avec des trous de différents diamètres (appelé « *shadow mask* » en anglais) posés au-dessus des échantillons au moment de leur introduction dans la copulvérisation cathodique. Pour effectuer les caractérisations électriques j'ai utilisé une méthode simple de contactage avec de la laque d'argent sur l'ITO et sur le support métallique pour le contact inférieur. En effet, cette méthode permet de contacter rapidement les échantillons, tandis qu'il est très difficile de réaliser la micro-soudure directement sur l'ITO.

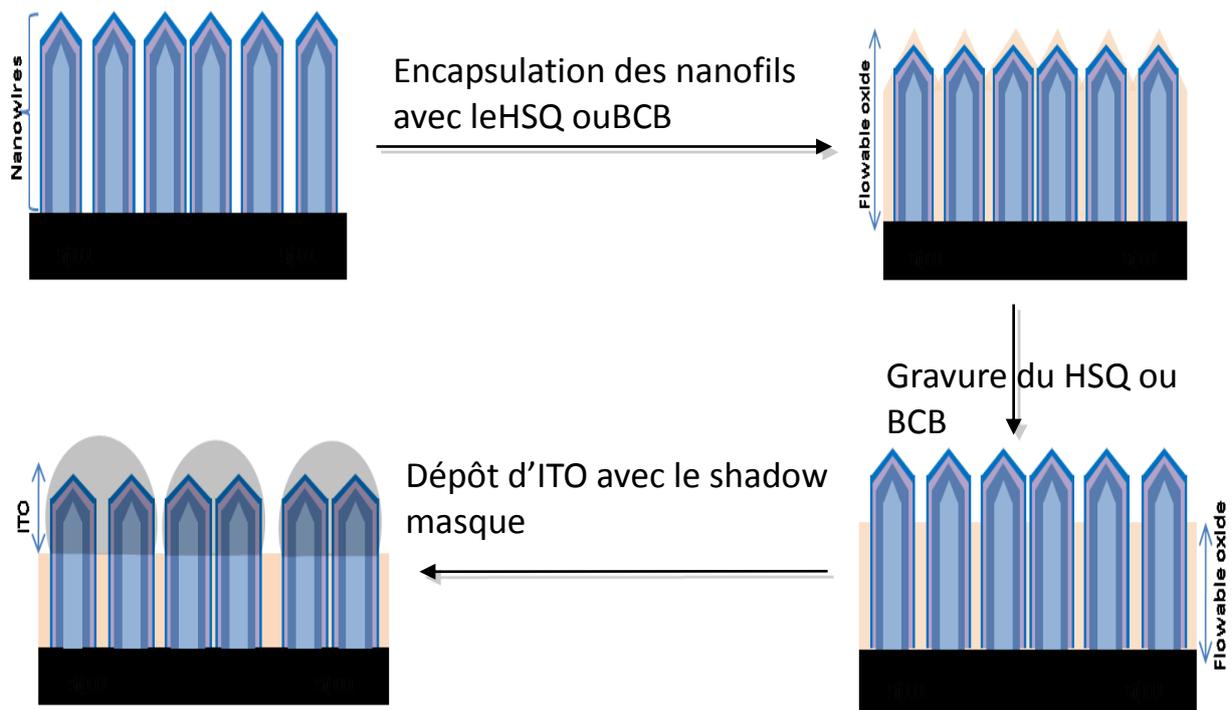


Figure IV.4 Représentation schématique des étapes de fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils.

III. Caractérisations des échantillons

A. Caractérisation optique des nanofils de GaAs par photoluminescence

Les caractéristiques de photoluminescence des nanofils de GaAs ont été analysées à basse température (13K). L'échantillon est placé dans le cryostat refroidi à l'hélium et l'excitation est fournie par un laser Ar^{++} avec une émission continue à 532 nm (puissance d'excitation de 70 mW) qui est focalisé par un objectif de microscope à lentilles (tache d'excitation de 200 μm). La collecte du signal se fait à l'aide d'un détecteur CCD couplé à un spectromètre à réseau. Sur la figure IV.5 le spectre de photoluminescence présente deux pics : le pic à 1,37 eV correspond à la luminescence du GaAs dopé p et le pic à 1,67 eV à celui de la coquille d' $Al_xGa_{1-x}As$. Pour expliquer l'énergie observée du pic de GaAs à 1,37 eV qui est relativement basse comparé au pic attendu dans le cas des nanofils de GaAs ZB (pic à 1.519 eV) [15] [16] deux hypothèses sont possibles. La première hypothèse possible est le fait que le pic observé peut être attribué aux alternances ZB/Wz généralement observées dans les nanofils de GaAs pouvant donner des transitions de type II d'énergie plus basse [17]. De plus, le fort niveau de dopage du Be peut aussi décaler l'émission vers le rouge. L'alternance ZB/Wz et le niveau de dopage du Be dans le matériau GaAs peuvent induire des fluctuations de potentiel tout au long du nanofil. Pour renforcer cette

hypothèse on peut mentionner qu'une émission PL au-dessous de 1,3 eV a été déjà rapportée pour les nanofils de GaAs dopé au Si [31]. Il a été montré que le comportement amphotère du Si, au moment de son introduction par VLS-MBE dans les nanofils de GaAs, induit des fluctuations potentielles [18]. La seconde hypothèse possible est la courbure de bande due à la jonction p-n radiale. Les électrons sont localisés à l'interface dopée n du $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ tandis que les trous dans le cœur de GaAs dopé p. Pour renforcer cette hypothèse on peut mentionner que des courbures de bande induites par la discontinuité de bande ont été observées dans des nanofils de $GaAs/AlGaAs$ de type cœur-coquille même dans des hétérostructures non dopées [19]. De plus, le champ interne de la jonction p-n peut également contribuer au décalage vers le rouge l'émission.

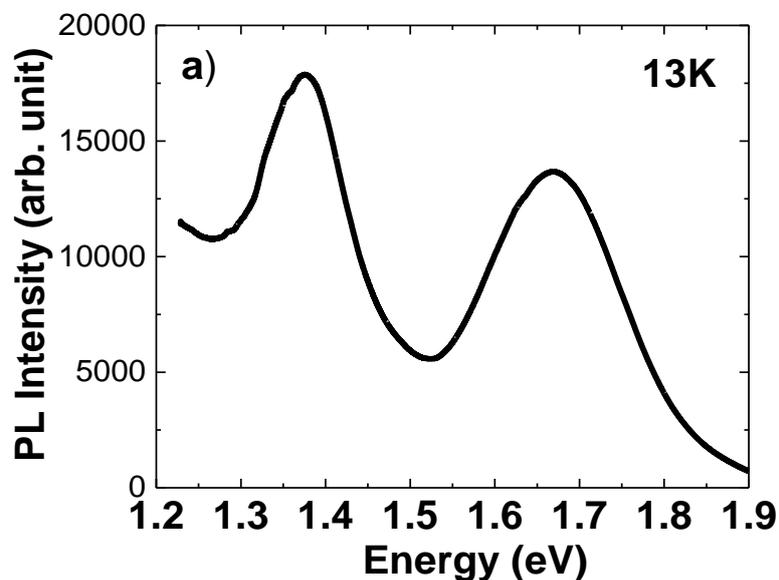


Figure IV.5 Spectre PL à la température de 13K de l'ensemble de nanofils de GaAs p-n cœur-coquille avec coquille de passivation en AlGaAs/GaAs.

Pour faire une étude de l'évolution de PL en fonction de la puissance d'excitation, nous avons augmenté la puissance du laser de 0,7 mW à 70 mW. Sur la figure IV.6 on observe que l'énergie des pics augmente avec la puissance d'excitation (blue-shift). Ce résultat peut être interprété comme étant la signature de la séparation des porteurs. Dans le cas du pic de l' $Al_xGa_{1-x}As$ on observe un décalage de 10 meV par décade de puissance qui est communément induit par la transition donneur-accepteur ou les états localisés dues à l'inhomogénéité à l'intérieur de la coquille d' $Al_xGa_{1-x}As$ ce qui a été mentionné par plusieurs groupes [20] [21].

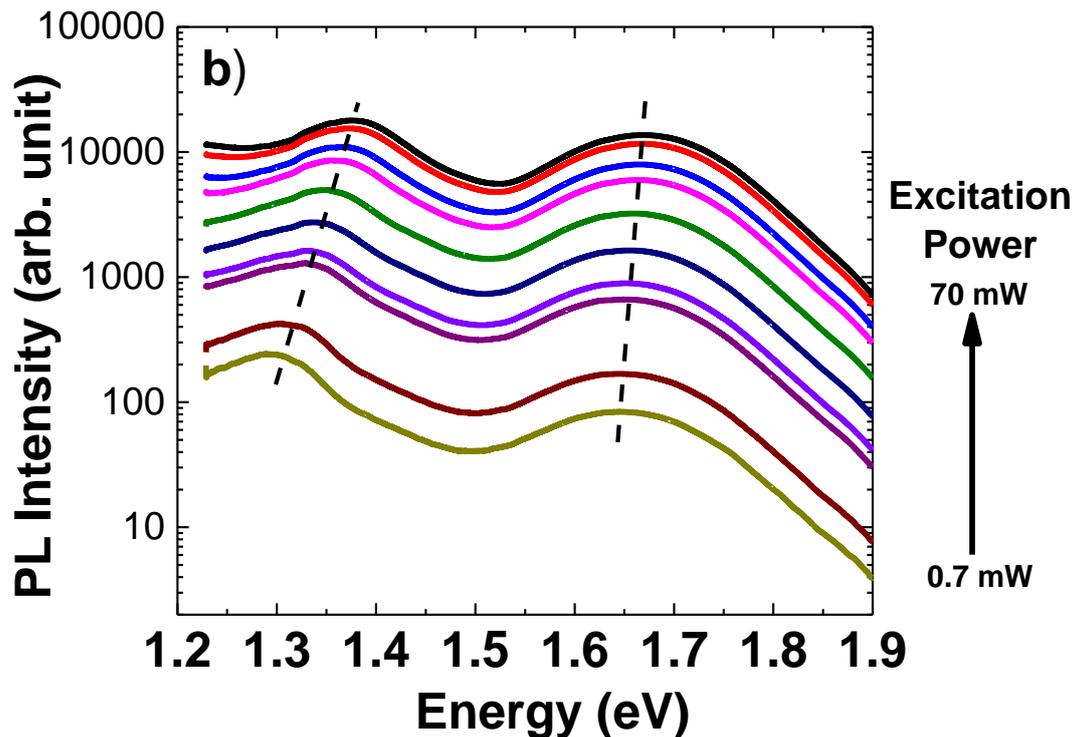


Figure IV.6 Spectre de PL à $T = 13K$ en fonction de la puissance d'excitation.

B. Caractérisations électriques : EBIC

1. Caractérisations EBIC des nanofils uniques

Les mesures EBIC de nanofils uniques de GaAs ont été réalisées à l'aide du MEB Hitachi SU8000. Pour contacter le sommet du nanofil, le système d'un nanomanipulateur avec une manette de PS4 a été utilisé, équipé des pointes de tungstène de rayon 100 nm. Les caractéristiques courant-tension, dans le noir et sous faisceau d'électrons ont été mesurées à l'aide d'un « source mètre » Keithley 2636 couplé à un logiciel d'acquisition « Labview » avec des mesures du bruit inférieures à 10 pA dans les conditions de nos mesures. La tension d'accélération du faisceau est de 2 kV et le courant d'extraction est de 68 nA au niveau de la colonne ce qui correspond à un courant incident sur la surface de l'échantillon de 37,7 pA. La tension de polarisation appliquée aux nanofils est dans la plage de [-1.5V ; +1.5V] contrôlable par un préamplificateur Stanford SR560 muni d'un logiciel « Gatan DigiScan ».

Pour les dispositifs décrits dans ce chapitre, les mesures EBIC ont été effectuées par le doctorant Valerio Piazza au sein du C2N.

Les caractéristiques courant-tension des nanofils uniques sont obtenues sur 16 nanofils choisis dans différentes zones de l'échantillon. La caractéristique courant-tension de la figure IV.7 est typique de celle d'une diode avec un courant de fuite

relativement bas. La diode s'ouvre aux alentours de $0,75\text{ V} - 0,9\text{ V}$. Sous illumination par le faisceau d'électrons, le courant induit peut-être détecté à 0 V mais aussi en tension de polarisation inverse et il est égal à $I_{cc} = 0,60\text{ pA}$. La caractéristique courant-tension sous excitation est caractérisée par une tension de circuit ouvert aux alentours de $V_{CO} = 0,35 \pm 0,04\text{ V}$ et par une augmentation de la pente de la courbe ce qui traduit la diminution de la résistance série (figure IV.7 b)). On relève pour les nanofils uniques dans les conditions d'excitation un facteur de forme environ égal à $FF = 32\%$. Enfin rappelons que ces résultats sont obtenus avec une excitation sous irradiation d'électrons et par conséquent l'efficacité de conversion photovoltaïque n'a pas pu être calculée.

Ces résultats permettent de conclure que la jonction p-n est active électriquement et que les porteurs générés peuvent être séparés efficacement.

L'homogénéité du courant généré dans la structure cœur-coquille de $p - GaAs(\text{cœur})/n - GaAs(\text{coquille})$ a été analysée par la cartographie EBIC comme montré sur la figure IV.8 a), b) et c). Lorsqu'on applique une tension de polarisation négative (figure IV.8 a)) il apparaît sur la cartographie EBIC un courant induit par la jonction p-n négatif (visible par un contraste noir). Ce résultat est en cohérence avec la caractéristique courant-tension décrite auparavant. Le courant induit peut-être généré par la jonction radiale p-n sans aucune tension de polarisation c.-à-d. à 0 V (figure IV.8 b)) cependant la forte diminution du rapport signal sur bruit indique la présence d'une résistance série qui réduit le signal et empêche d'acquérir une carte EBIC de bon contraste. Lorsqu'on applique une tension de polarisation positive, la jonction p-n s'aplatit et le signal EBIC disparaît. Il apparaît un pic du signal EBIC de signe opposé (positif) détectable à l'interface pointe/nanofil due à la présence d'un contact Schottky entre le tungstène et le GaAs. La courbure de bande due au contact Schottky de la coquille dopée n a permis d'avoir un signe opposé par rapport au champ interne présent dans la jonction p-n.

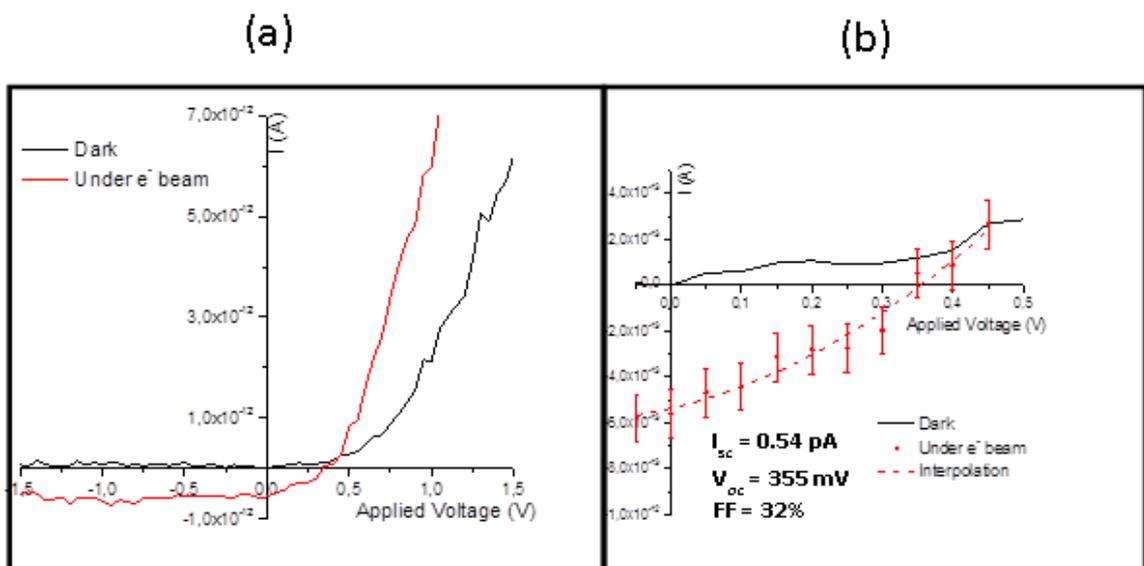


Figure IV.7 (a) Caractéristiques courant-tension des nanofils uniques dans le noir (trait noir) et sous illumination avec un faisceau d'électrons (trait rouge)

(b) zoom de la courbe I-V montrant la tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit: les pointillés rouges représentent l'extrapolation des données expérimentales sous l'irradiation d'électrons.

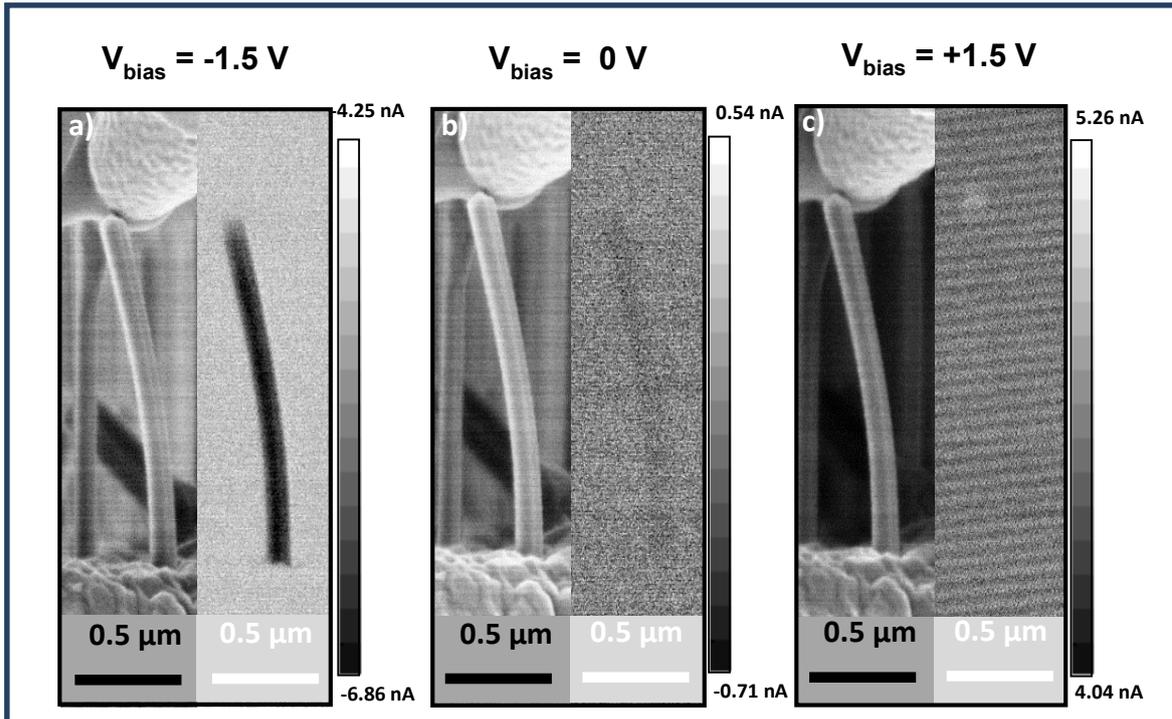


Figure IV.8 (a,b,c) images MEB et leurs cartographies EBIC correspondantes à la tension de polarisation de -1,5V, 0V et +1,5V. A droite de chaque cartographie l'échelle de courant codée en gris.

La figure IV.9 montre le profil EBIC le long de l'axe du nanofil à la tension de polarisation de -1,5 V et l'image MEB correspondante, il est donc possible d'analyser le courant de collecte en fonction de la position d'excitation sur le nanofil.

Je discute d'abord la partie supérieure du fil où une jonction axiale s'est formée pendant la croissance VS de la coquille n-GaAs/n-AlGaAs/n-GaAs. Dans cette région, le courant collecté augmente du nanomanipulateur vers la base du nanofil indiquant un mécanisme de transport diffusif (région I). Ce résultat est cohérent avec la présence d'une jonction p-n axiale formée par la coquille qui couvre le sommet du nanofil. Il est difficile d'estimer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires selon la direction axiale car la région supérieure des nanofils contient un nombre important de défauts d'empilement. Ces défauts réduisent la longueur de diffusion et donc cette estimation de la longueur de diffusion est spécifique uniquement à cette région fautée et n'est pas représentative de la jonction radiale. Néanmoins le profil EBIC montre que les porteurs peuvent être collectés de façon efficace malgré les défauts d'empilements dans la partie supérieure des nanofils. De lors que les défauts d'empilements sont perpendiculaires à l'axe des nanofils, il est raisonnable de dire que la longueur de diffusion des porteurs dans la direction radiale est supérieure à celle dans la direction axiale. Si on estime le rayon du nanofil égal à 40 nm, l'observation du transport diffusif (la région I) jusqu'à 100 nm du segment axial supérieur prouve que les charges générées sont collectées efficacement sur tout le diamètre des nanofils.

Regardons maintenant la partie principale du fil couverte par une jonction cœur/coquille. La collecte du courant est constante le long du nanofil indiquant que les porteurs sont efficacement séparés par la jonction radiale et que leur transport par le cœur et par la coquille est aussi efficace. La proportion de la région caractérisée par une collecte du courant homogène (région III) sur la longueur totale du fil représente environ 80%. Ceci correspond à la longueur du cœur mesurée par MEB y compris la partie crue pendant la cristallisation du catalyseur (les 20% de longueur restants correspondent à la partie crue en direction axiale pendant la croissance de la coquille). Ce résultat est important pour démontrer la bonne qualité de ces nanomatériaux pour la conversion PV. En effet, on observe la collecte homogène des porteurs le long du segment p-GaAs crû par le mécanisme VLS avec la gouttelette de Ga stabilisée et le segment de GaAs non dopé crû durant la consommation de la gouttelette. Ce résultat indique la possibilité d'atteindre une collecte efficace des porteurs sur une zone de la jonction qui est plus grande que l'empreinte au sol du nanofil. En effet, cette portion correspond à une zone de la jonction p-n cylindrique ayant une surface 38 fois supérieure au cas du nanofil axial. Cette remarque souligne l'avantage de la structure cœur/coquille où l'extension de la région déplétée peut être considérablement augmentée en utilisant le même volume du matériau.

Enfin il est important de mentionner que l'on n'observe pas de signal EBIC à l'interface nanofil/p-Si, et ceci pour une tension de polarisation quelconque (figure IV.4 a) et c)). Cela indique l'absence d'un champ électrique à l'interface nanofil/substrat indépendamment de la tension appliquée. Il n'existe pas d'études dans la littérature concernant l'alignement de bande entre le p-GaAs et p-Si, éventuellement, séparés par une couche de SiO_2 discontinue qui peut être présente dans nos croissances. Le résultat des mesures EBIC indique que cette interface présente une bonne conductivité à partir du moment où le signal EBIC n'apparaît pas pour n'importe quelle tension de polarisation. On en déduit l'absence de barrière de potentiel à l'interface du cœur de nanofil/substrat. Un autre point important est qu'aucune réduction du signal EBIC est mise en évidence vers la base du fil. Une telle baisse pourrait être présente si l'interface était siège de fortes recombinaisons non radiatives. L'effet des recombinaisons non radiatives à l'interface *nanofil/SiO₂* a été analysé théoriquement par Maryasin et al. [22]. Ils ont observé que les pertes dues aux recombinaisons non radiatives pourraient induire une forte diminution du courant de collecte ayant pour conséquence la diminution de l'efficacité du dispositif. Le fait que le profil EBIC reste constant dans le fil à proximité de l'interface avec le substrat indique l'absence des pertes additionnelles, introduites par cette interface. Ce résultat est aussi cohérent avec les faibles fuites observées dans la caractéristique courant-tension.

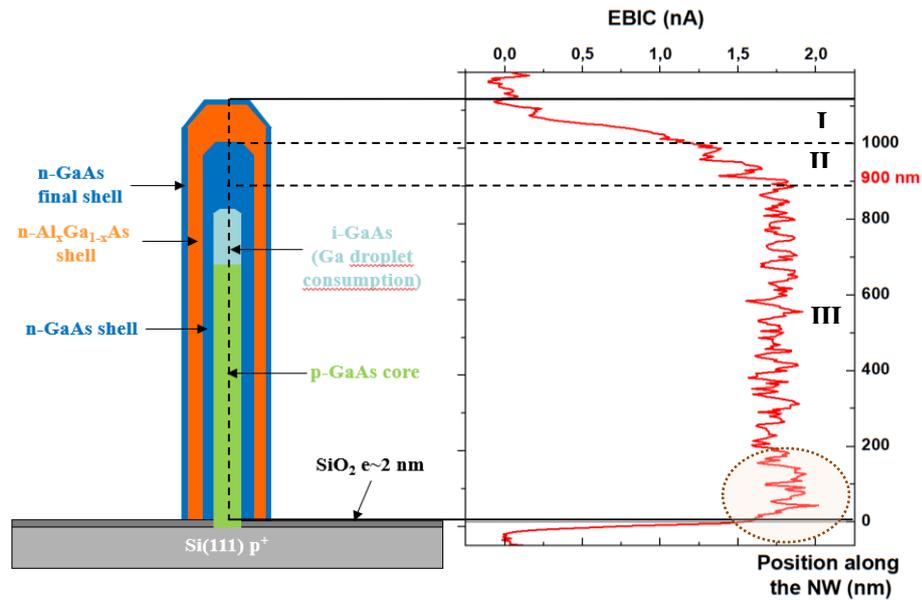


Figure IV.9 Profil EBIC le long de l'axe du fil à la tension de polarisation de -1,5V comparé à la structure schématique du nanofil. Le cercle en pointillé rouge représente le courant induit à l'interface de la jonction du nanofil et le SiO_2 . Les lignes en pointillés noirs servent à définir les trois régimes de transport discutés dans le texte.

2. Caractérisations EBIC d'ensemble de nanofils

a) Préparations des échantillons

Pour faire les mesures EBIC sur l'ensemble des nanofils avec une jonction de type cœur (p) – coquille (n) on doit impérativement couper le sommet des nanofils. Si cela n'est pas fait, le segment supérieur du fil contenant une jonction axiale de mauvaise qualité va fausser les mesures. Pour effectuer cette opération assez délicate nous avons développé la procédure de retrait du sommet des nanofils avec un nanomanipulateur sous vide en le glissant délicatement sur la surface de l'échantillon. En procédant de cette façon on évite l'oxydation de la surface clivée. La figure IV.10 illustre le procédé. Avec une bonne manipulation du nanomanipulateur et avec l'expérience de l'expérimentateur on arrive à obtenir des nanofils sans sommet et ainsi on peut réaliser des images EBIC des jonctions p-n de chaque nanofil coupé. Sur la figure IV.11 on voit bien la complexité du retrait du sommet des nanofils avec la destruction de plusieurs de ces derniers. Il est par ailleurs important que le nanomanipulateur n'enlève pas la couche d'ITO, dans le cas contraire on risquerait d'avoir des nanofils non contactés et donc ne produisant pas de signal EBIC.

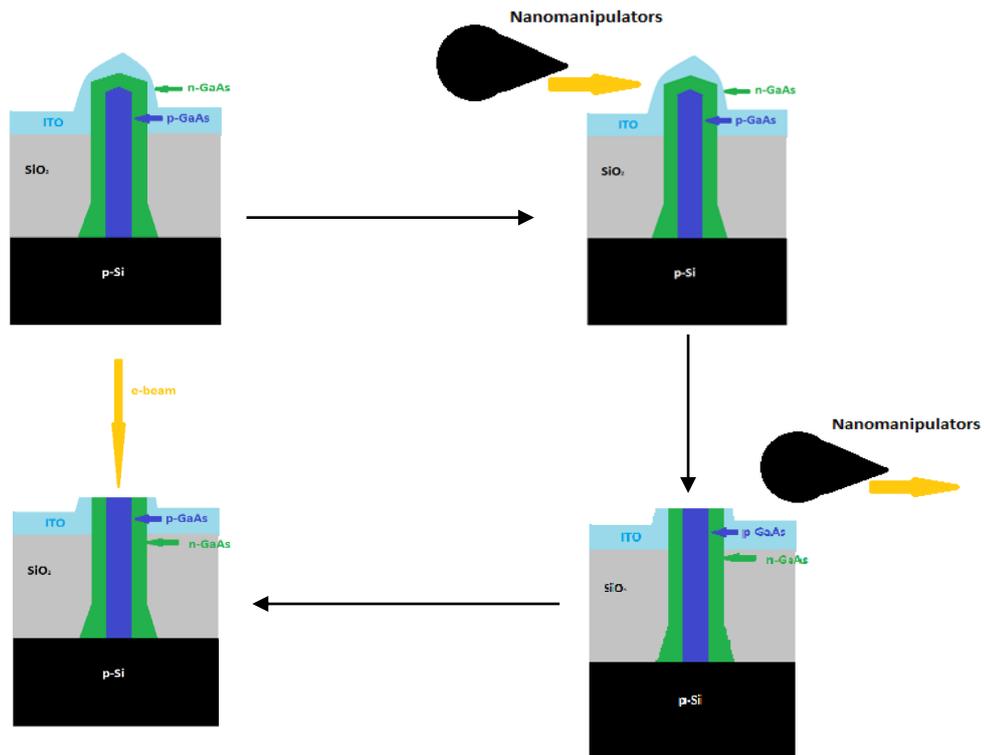


Figure IV.10 Procédure de retrait du sommet des nanofils pour la caractérisation EBIC.

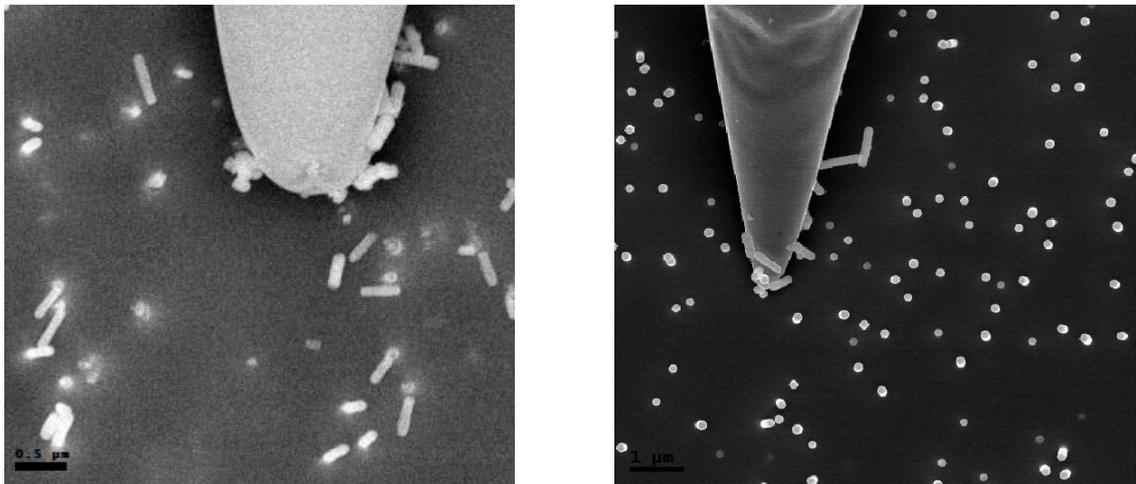


Figure IV.11 Images MEB après (à gauche) et avant (à droite) retrait du sommet des nanofils.

b) *Cartographie EBIC de la surface*

La figure IV.12 montre deux images MEB et EBIC des nanofils encapsulés avec le HSQ suivi d'une pulvérisation d'ITO à travers un masque avec des trous circulaires de diamètre $\sim 2,3 \mu\text{m}$. Le retrait des sommets n'a pas été réalisé. Les conditions d'excitation pour réaliser ces images sont : une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau de $10 \mu\text{A}$. On observe sur ces images qu'environ 85% des nanofils génèrent un signal EBIC.

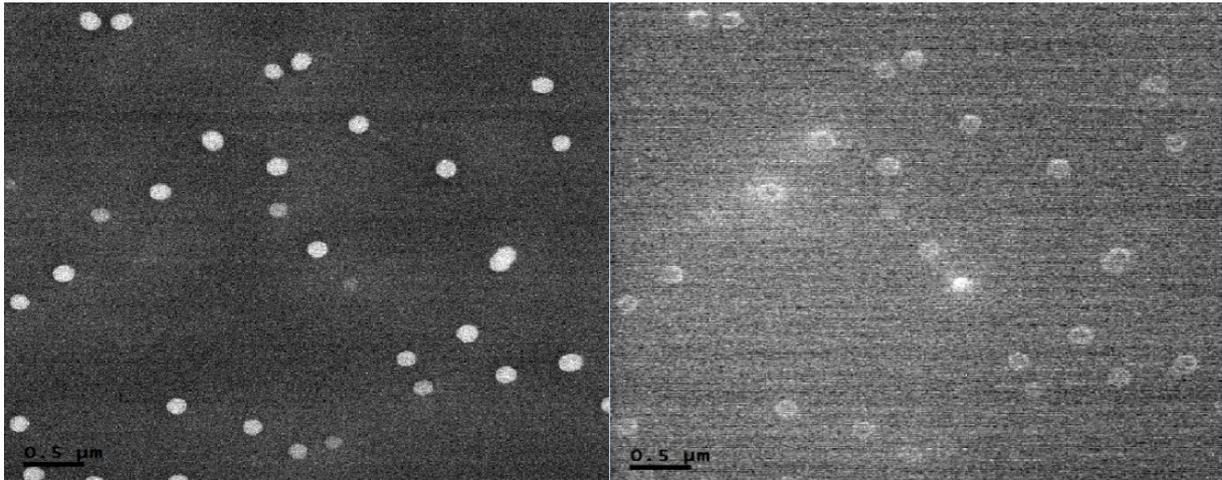


Figure IV.12 Images MEB (à gauche) et image EBIC (à droite) des nanofils encapsulés et recouverts d'ITO avant le retrait de leur sommet.

Sur les nanofils présents sur l'image MEB on distingue deux types de contraste : des nanofils clairs et d'autres plus sombres. En comparant l'image MEB à celui de l'EBIC on voit que plus de 90% des nanofils clairs génèrent un signal EBIC contre environ 20% pour les nanofils sombres. Une explication plausible pour comprendre la nature des nanofils sombres consiste dans le fait qu'au moment de la gravure RIE du HSQ le sommet de certains nanofils ayant une longueur plus courte que les autres ne soit pas ouvert et par conséquent ne soit pas contacté par l'ITO.

On procède ensuite aux retraits du sommet des nanofils. La figure IV.9 on voit les images MEB et EBIC des nanofils après le retrait dudit sommet. Sur cette figure IV.13 à gauche on observe des spots de diamètre compris entre 160 nm et 180 nm ce qui correspond bien au diamètre des nanofils entourés d'une coquille d'ITO. Sur la même figure à droite on observe des spots de diamètre plus faible variant de 60 nm à 80 nm ce qui correspond au diamètre des nanofils sans ITO. En effet, le contraste MEB est généré par le fil et son contact, tandis que le signal EBIC est généré uniquement dans le semiconducteur et pas dans le contact ITO.

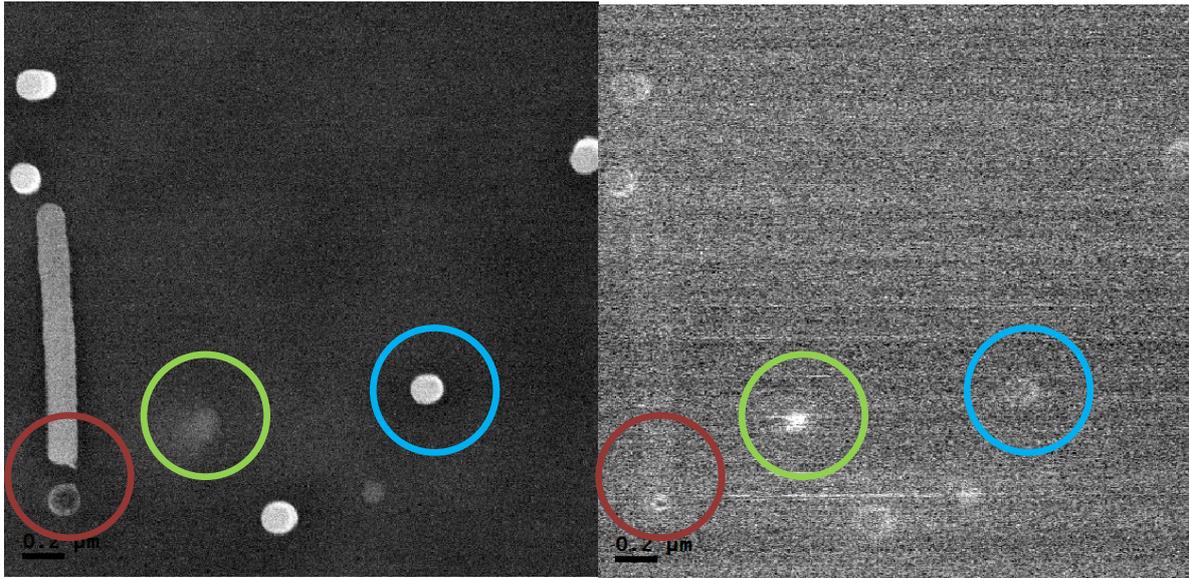


Figure IV.13 Images MEB (à gauche) et EBIC (à droite) des nanofils après retrait de leur sommet.

Sur la figure IV.13, nous avons choisi trois nanofils marqués avec des cercles de différentes couleurs pour faire une étude qualitative des signaux EBIC. En effet, sur ces trois nanofils on peut clairement distinguer trois types de signal EBIC à savoir :

- ✓ Le premier nanofil entouré d'un cercle rouge présente un signal en forme d'anneau d'intensité relativement faible en MEB et en EBIC. Ces signatures indiquent que le retrait du sommet de ce nanofil a été fait correctement.
- ✓ Le second nanofil entouré d'un cercle vert présente un signal faible en MEB et fort en EBIC. La faiblesse du signal MEB indique que le sommet ne dépasse pas beaucoup la couche d'ITO. Il est possible qu'il s'agisse d'un fil avec un sommet qui émerge tout juste de la couche d'encapsulation. Son sommet a été contacté par l'ITO, mais vu son aspect presque entièrement enterré, ce fil n'a pas été coupé par le nanomanipulateur.
- ✓ Le dernier nanofil entouré d'un cercle bleu présente un signal MEB fort et un signal EBIC faible. La présence du fort signal MEB indique que le sommet du nanofil dépasse fortement la couche d'encapsulation, cependant son sommet n'a pas été retiré par le manipulateur. Le faible signal EBIC laisse indiquer que pour une raison inconnue ce fil a une génération faible et le signal observé peut être un artefact géométrique (les mesures à plus forte magnification en témoignent). Ce type de fil ne sera pas considéré par la suite.

Dans la suite, pour faire une analyse quantitative on doit étudier le courant collecté des deux premiers types de signaux observés : le signal en forme d'anneau et le signal en forme de disque plein.

➤ Signal en forme d'anneau

Nous avons choisi trois nanofils ayant un signal EBIC en forme d'anneau et dont le sommet a été retiré complètement c'est-à-dire ayant un faible contraste MEB (Figure IV.14). Les conditions opératoires pour étudier le courant collecté sont : une tension d'accélération de $V_{acc} = 30 \text{ kV}$, un courant du faisceau $I_{beam} = 10 \mu\text{A}$ et un grandissement $\times 130k$. Pour une analyse détaillée, je présente également dans la Figure IV.11 les profils de signal EBIC à travers les nanofils clivés qui montrent deux pics et avec un signal en dessous du niveau de bruit entre ces pics. On observe un courant collecté avoisinant 1 nA dans le cas des trois nanofils. La distance minimale entre les deux pics est de l'ordre de 70 nm correspondant au diamètre des nanofils proche de $65 \pm 10 \text{ nm}$. Le fait que la distance entre les deux pics est comparable à celle du diamètre du nanofil laisse penser que le signal EBIC provient de l'interface ITO et la coquille du nanofil présentant un contact Schottky. En effet dans l'hypothèse où le niveau du dopage de la coquille reste faible, l'interface n-GaAs et l'ITO sera caractérisée par une barrière Schottky. La présence de cette barrière crée une zone désertée où règne un champ électrique qui sépare les porteurs générés par le faisceau d'électron et donne naissance à un signal EBIC en forme d'anneau. Le signe du signal est également cohérent avec cette interprétation (car, vu la direction du champ interne, un signal négatif (noir) est attendu pour la jonction p-n et un signal positif (blanc) est attendu pour le contact Schottky en surface). On observe aussi que le courant induit au centre du nanofil est de signe opposé au courant de sa périphérie (niveau du signal EBIC sur le profil est plus bas entre les pics qu'en dehors du nanofil). Cela est probablement dû à la présence d'un champ électrique dans la jonction p-n de sens opposé à celui de la barrière Schottky. C'est donc ce signal négatif qui est le signal utile du point de vue de la conversion d'énergie par la cellule solaire. Cependant, une autre hypothèse pour expliquer le signal EBIC ne peut pas être exclue à cette étape : la forte tension d'accélération utilisée dans le mode opératoire excite le dispositif sur une profondeur supérieure à un micron. Il est donc possible que ce signal EBIC provienne de la jonction p-n entre la coquille dopée n et le substrat dopé p.

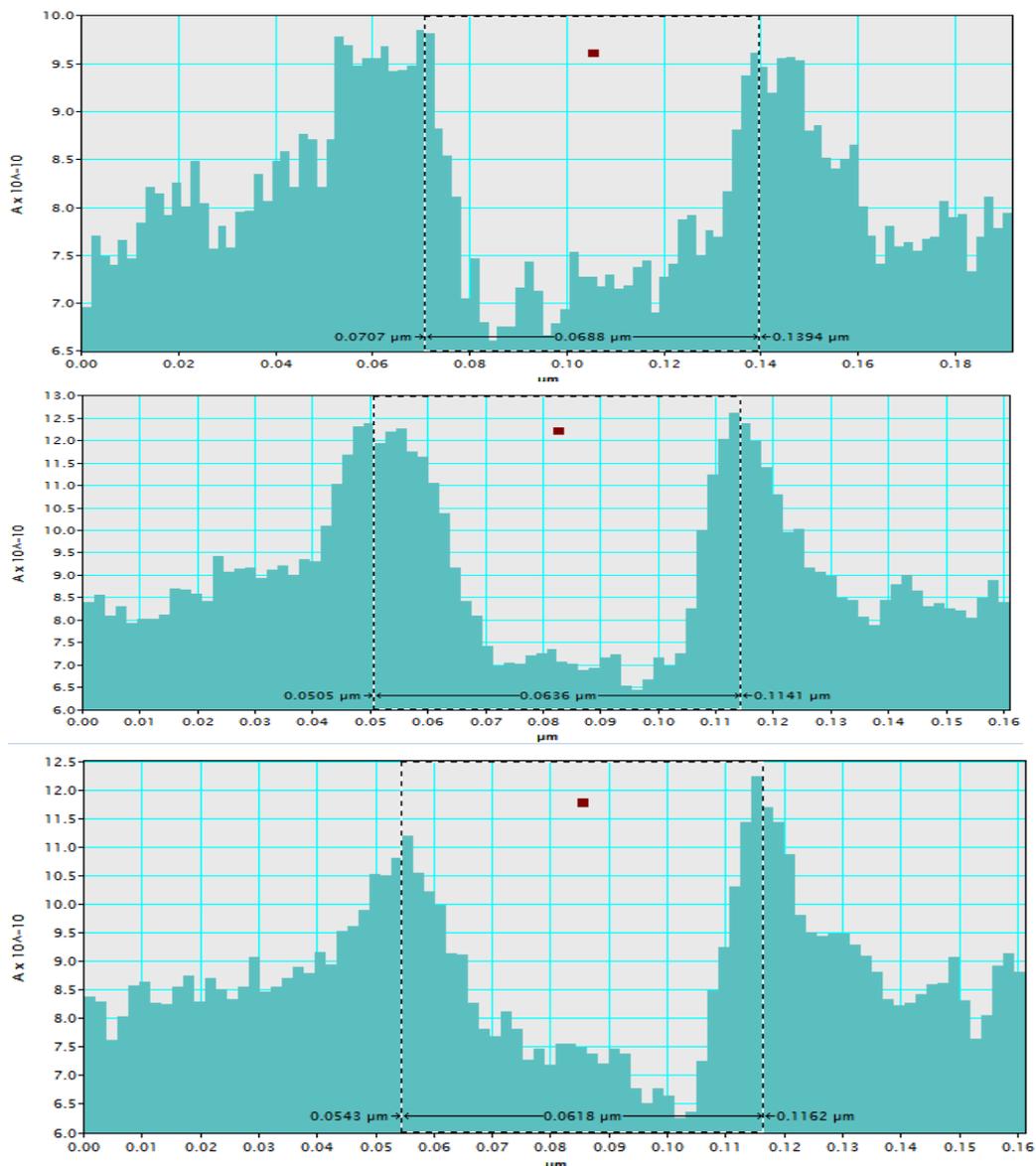
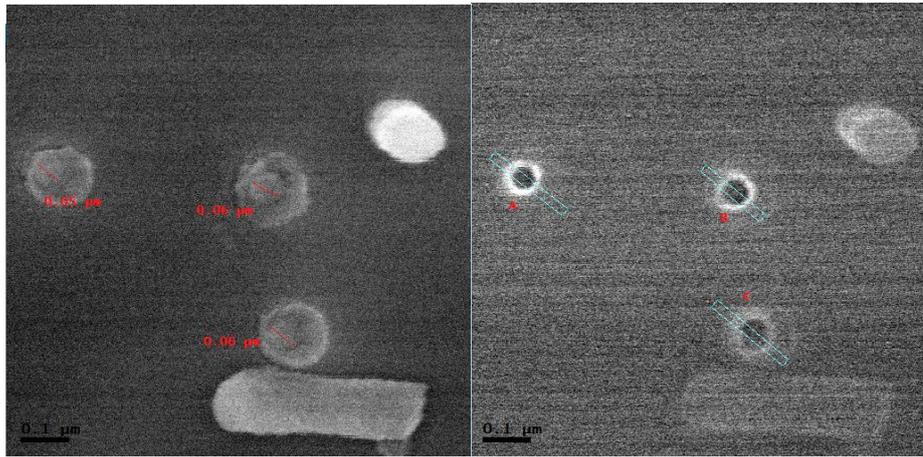


Figure IV.14 Images MEB et EBIC de 3 nanofils ayant un signal en forme d'anneau et profil de courant collecté.

➤ Signal en forme de disque

Pour faire l'étude quantitative du signal en forme de disque le mode opératoire utilisé est : une tension d'accélération $V_{acc} = 20 \text{ kV}$ un courant du faisceau $I_{beam} = 10 \mu\text{A}$ et un grandissement $= \times 50k$. Sur la figure III.15 gauche (image MEB) on observe un spot de diamètre égal à 140 nm équivalent à celui du nanofil entouré d'une coquille d'ITO. Le profil du courant sur cette figure à droite permet de déduire que le diamètre du disque est environ égal à 65 nm cela correspond au diamètre du nanofil (sans l'épaisseur de l'ITO). Comme expliqué précédemment ce signal pourrait provenir de l'interface ITO/Coquille de nanofil dont l'origine serait la barrière Schottky présente à cette interface. Néanmoins dans ce cas le signal dû à la barrière Schottky est prédominant sur celui de la jonction p-n. Le courant collecté est constant sur tout le diamètre du nanofil et est égal environ à 0,5 nA (une valeur plus faible que celui collecté précédemment probablement due à la tension d'accélération plus faible).

Pour comprendre le faible signal MEB et le fort signal EBIC je suppose que le nanofil ne dépasse pas beaucoup de la couche d'encapsulation. Son sommet n'a pas été enlevé par le manipulateur, le fil est donc toujours recouvert par l'ITO sur les facettes mais surtout au sommet, ce qui résulte en un signal homogène dû au contact Schottky sur le sommet. Puisque le signal dû au contact Schottky est plus fort que le signal (négatif) attendu pour la jonction p-n, ce dernier n'a pas pu être observé.

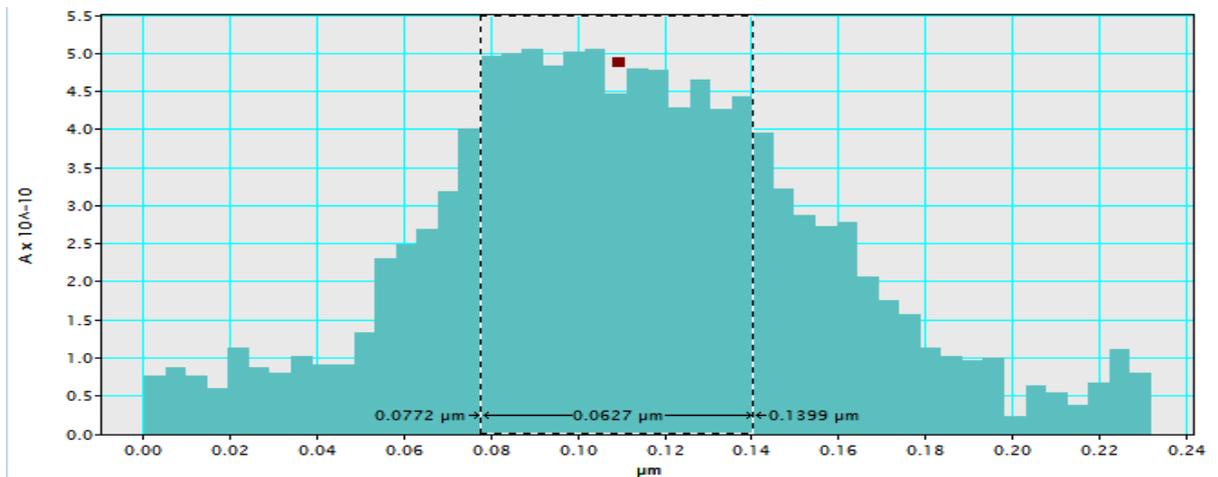
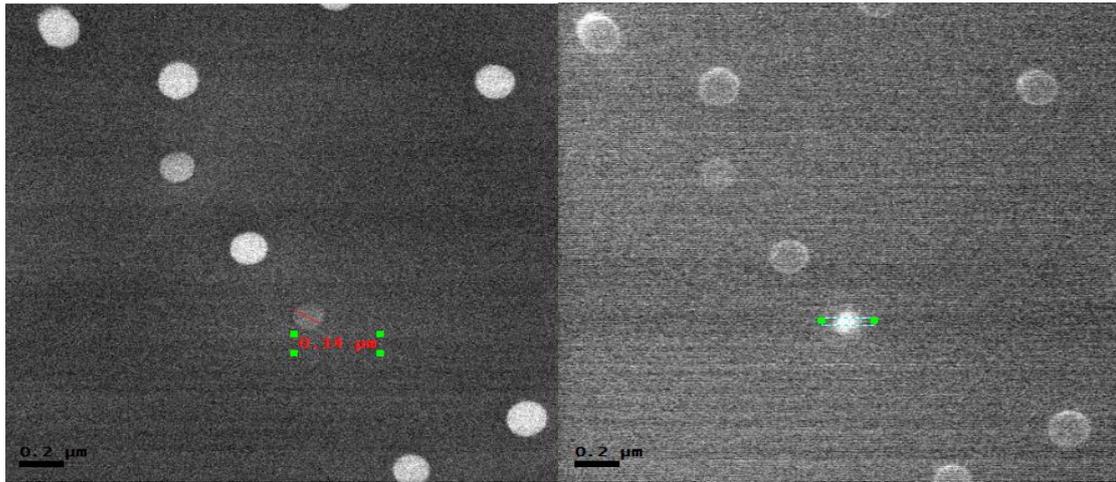


Figure IV.15 Images MEB et EBIC d'un nanofil ayant un signal en forme de disque et le profil de courant collecté

d) Application d'un potentiel

Pour voir l'évolution du signal EBIC en fonction du potentiel appliqué nous avons appliqué des tensions de polarisation allant de 0 V jusqu'à 0,3 V. Des tensions positives amplifient le champ de la jonction p-n et aplatissent le champ du contact Schottky. La figure IV.16 montre l'évolution du contraste d'un nanofil en fonction de la tension de polarisation. On voit effectivement un contraste noir (signal négatif attribué à la jonction p-n) devenir plus prononcé avec la tension positive.

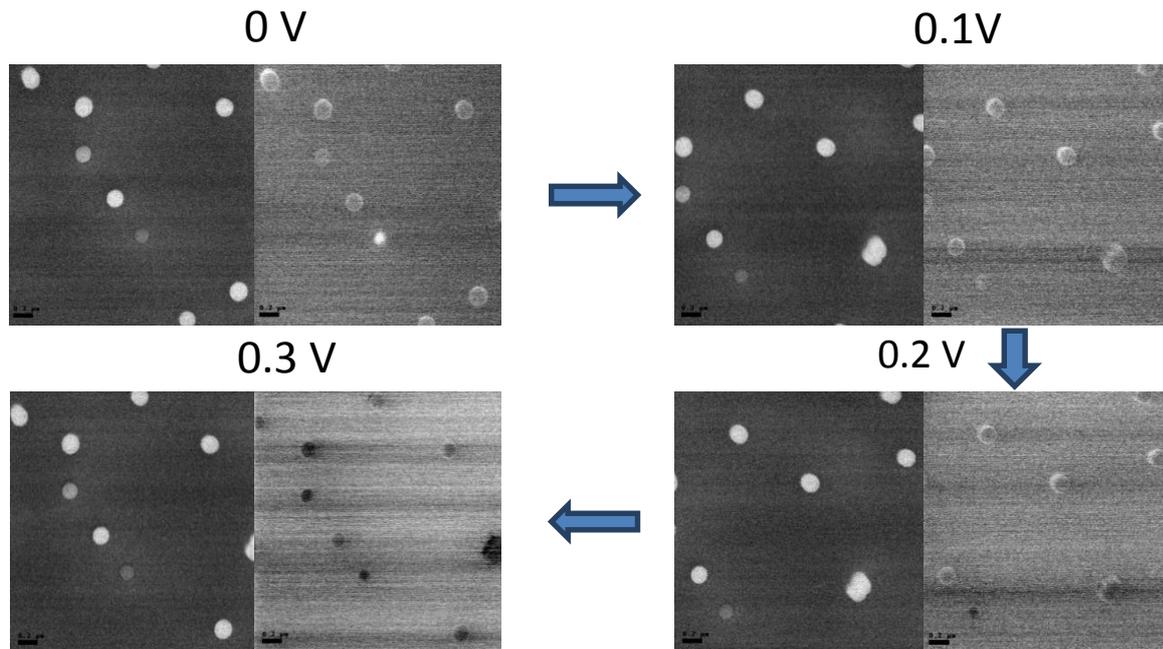


Figure IV.16 Images MEB et EBIC en fonction du potentiel appliqué

On observe en augmentant la tension de polarisation un changement de contraste se situant entre 0,1 V et 0,3 V. Le changement de contraste du nanofil ayant un signal EBIC en forme de disque est dû principalement à l'aplatissement de la barrière Schottky.

Sur la figure IV.17 on a représenté les profils de courants obtenus pour différentes valeurs de tension positive (+0,1 et +0,3 V) mais aussi négative (-0,3 V). Lorsqu'on inverse la polarisation (ce qui correspond à l'aplatissement de la jonction p-n et au renforcement du champ dans le contact Schottky), on observe un changement de signe du courant collecté attribué principalement à la prédominance du contact Schottky sur la jonction p-n radiale.

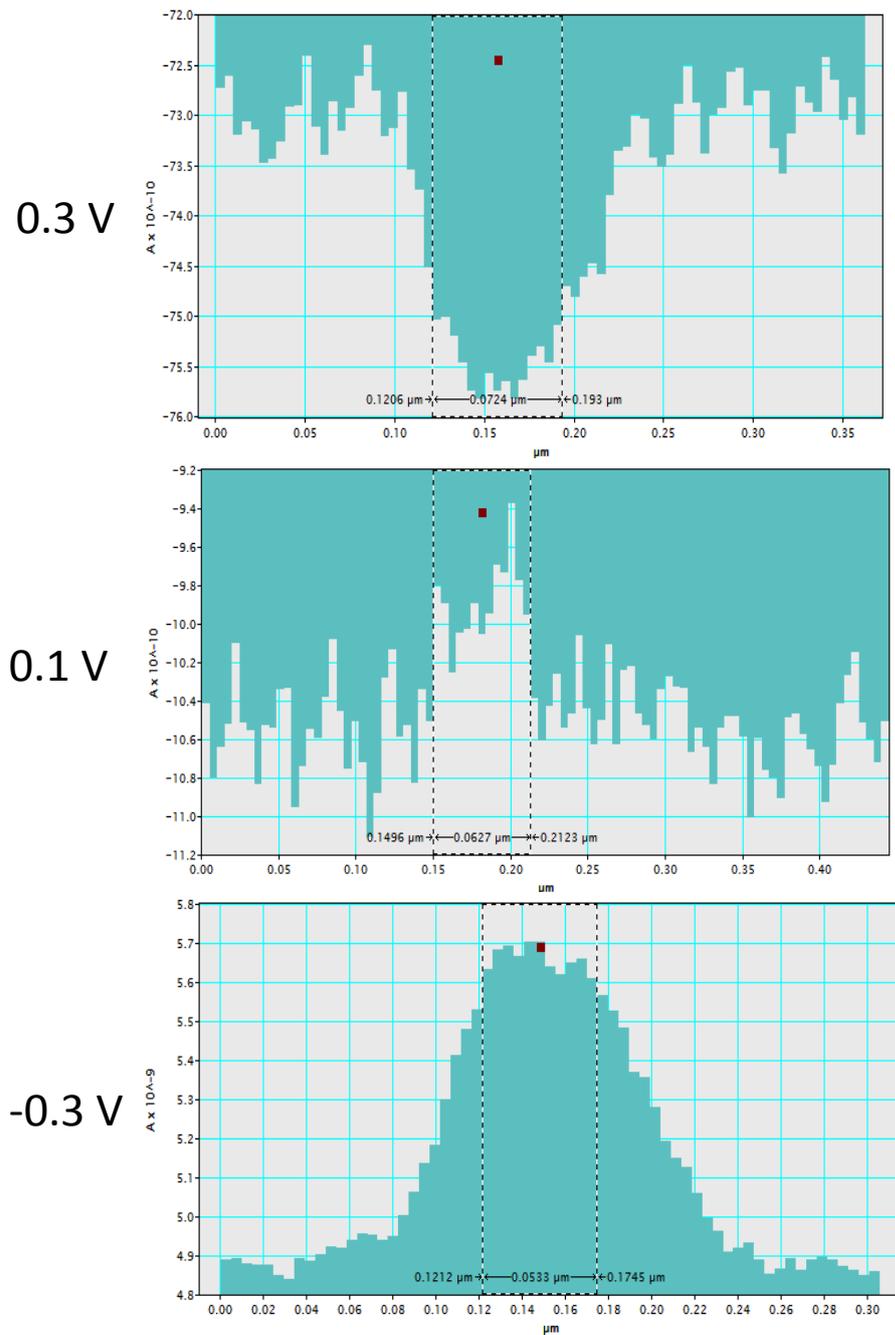


Figure IV.17 Profils de courant pour différents potentiels

e) Effet d'un traitement thermique

Pour compléter cette étude nous avons comparé les mesures EBIC avant et après traitement thermique de l'ITO dans l'optique de réduire le courant induit parasite due à la barrière Schottky. Ce courant est en effet indésirable, opposé au courant utile de la jonction p-n. Il faut donc améliorer le contact pour éviter (ou affaiblir) la formation de la diode Schottky à l'interface coquille/ITO.

Je dois faire une remarque importante. Pour cette mesure de traitement thermique, nous avons par erreur inversé les contacts (les pointes des micromanipulateurs ont été posé différemment) de sorte qu'un signal positif (blanc) correspond maintenant à la jonction p-n et le signal négatif (noir) correspond au contact Schottky. J'aurais pu artificiellement inverser les couleurs pour les rendre homogènes avec les mesures décrites avant. Cependant, je préfère présenter les images EBIC telles qu'elles ont été mesurées et éviter le traitement artificiel des images.

Sur la figure IV.15 par la cartographie EBIC nous avons estimé le pourcentage de nanofils contenant une jonction radiale active. Sur différentes régions de l'échantillon l'ensemble des nanofils actifs est estimé à $55 \pm 4,5\%$. Il est important de noter que ce pourcentage de nanofils actifs concerne uniquement le signal EBIC provenant de la jonction p-n radiale, tandis que le pourcentage des nanofils produisant un signal négatif provenant de la barrière Schottky est plus haut (environ égal à 80%). A partir de ces observations on en déduit que certains nanofils contactés ne présentent pas de jonction p-n active ce qui pourrait être attribué à certaines fluctuations de l'environnement (effet d'ombrage [23]) au moment de la croissance spontanée des nanofils.

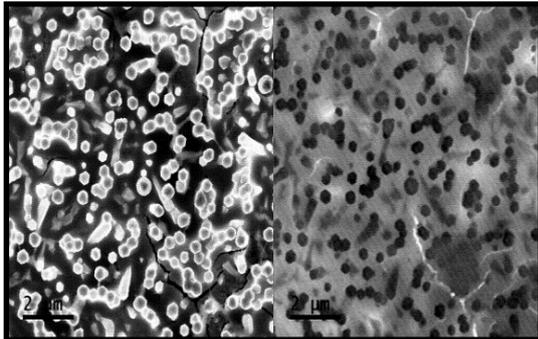
La présence de la barrière Schottky à l'interface ITO/coquille des nanofils est certainement un facteur limitant les performances du dispositif. Dans l'optique de réduire cet effet délétère nous avons étudié l'impact du traitement thermique de l'ITO sur la barrière Schottky par cartographie EBIC.

Le traitement thermique de la couche d'ITO a pour conséquence de réduire de façon significative sa résistivité et d'augmenter sa transmittance optique. Pour procéder au traitement thermique de l'ITO j'effectue le recuit de l'échantillon pendant 10 minutes à $T = 400^\circ\text{C}$ sous argon hydrogéné (Ar/H_2) dans un four à recuit rapide. Les mesures EBIC avant et après recuit ont été effectuées sur le même échantillon et dans les mêmes conditions opératoires ($V_{acc} = 10 \text{ kV}$, $I_{beam} = 625 \text{ pA}$). Aucune tension de polarisation n'a été appliquée à l'échantillon durant les mesures EBIC. Sur la figure IV.18 (a) avant traitement thermique on observe une dominance du signal EBIC due à la barrière Schottky sur la surface scannée. Avant le recuit le courant induit moyenné sur la zone scannée est de l'ordre de -16 nA et la variation du courant dans la jonction p-n est de l'ordre de quelques nA. Après le recuit le courant moyen induit par la barrière Schottky est réduit à -0.14 nA indiquant une forte amélioration des propriétés électriques de l'interface ITO/GaAs-n. Cet effet peut être attribué à la réduction du travail de sortie de l'ITO due au recuit dans un environnement non-oxydant [24].

L'effet global du traitement thermique sur l'ensemble des nanofils est résumé sur la figure IV.18 c) où la récurrence du courant EBIC mesuré pour chaque pixel de la cartographie est tracée en fonction du courant moyen avant et après recuit. En comparant les courbes de la figure IV.18 c) avant et après recuit on observe que le courant généré par la barrière Schottky diminue fortement en valeur absolue (pic centré à -20 nA avant recuit et à -6 nA après recuit). D'autant plus que le signal associé à la jonction p-n est fortement augmenté en intensité et sur la surface de distribution. Avant le recuit on observe que le courant généré par la jonction p-n a un pic centré à $-8,8 \text{ nA}$. La valeur négative de ce courant, induit par la jonction p-n, indique que la

barrière Schottky n'empêche pas uniquement les porteurs générés par la jonction mais que le courant qui domine est celui des porteurs générés par ladite barrière. Après le recuit le pic est décalé à 10,6 nA indiquant une large dominance du courant induit par la jonction p-n sur celui de la barrière Schottky. Enfin on observe une différence de hauteur des pics avant et après recuit indiquant l'augmentation de la distribution du courant généré par la jonction p-n sur la surface scannée.

a) BEFORE ANNEALING



b) AFTER ANNEALING

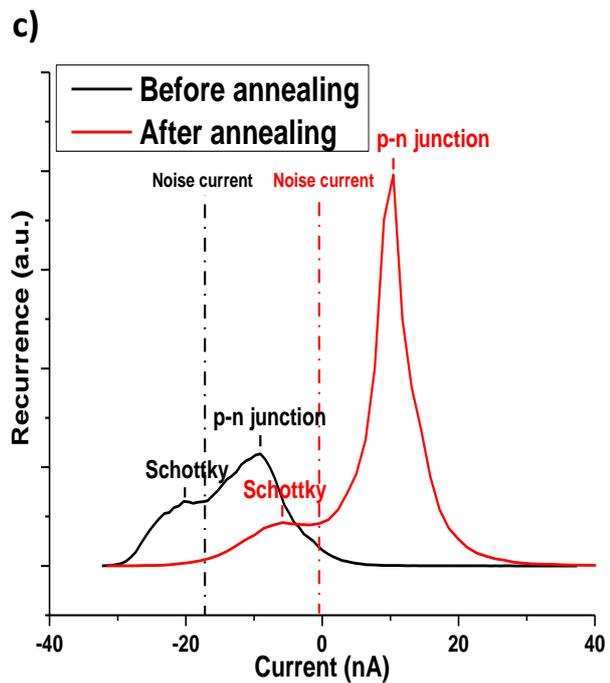
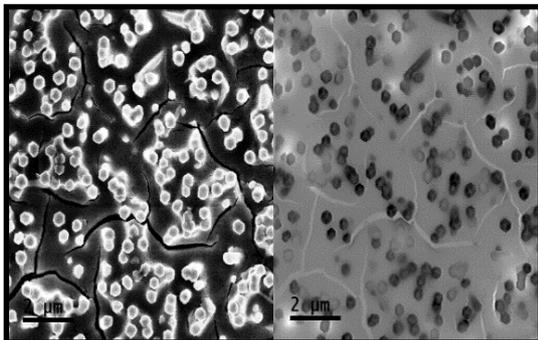


Figure IV.18 Images MEB et EBIC avant (a) et après recuit (b) de l'ITO.
 c) récurrence du courant EBIC mesurée pour chaque pixel de la cartographie EBIC avant (courbe en noir) et après (courbe en rouge) recuit de l'ITO.

C. Optimisation de la structure des nanofils en vue de la réalisation des dispositifs photovoltaïques

1. Optimisation du diamètre et de la structure des nanofils

En vue de réaliser des dispositifs photovoltaïques, nous avons optimisé le design de la jonction p-n. Après avoir caractérisé les nanofils radiaux de GaAs sur Si et à partir des analyses EBIC nous avons cherché à optimiser la structure des nanofils pour avoir les meilleures caractéristiques photovoltaïques. En particulier, nous cherchons à explorer les nanofils contenant un alliage ternaire (AlGaAs) pour avoir une cellule avec une valeur de la bande interdite proche de la valeur idéale (1,7 eV) pour obtenir un tandem III-V sur Si. Nous avons réalisé différents échantillons afin de les comparer sous excitation lumineuse et ainsi définir la meilleure structure pour la réalisation du dispositif photovoltaïque. Les différentes structures contiennent des jonctions radiales (deux échantillons contenant des jonctions de GaAs et deux autres échantillons avec un cœur en GaAs, mais la jonction radiale p-n ou p-i-n définie dans la coquille AlGaAs). La structure de ces échantillons est résumée sur la figure IV.19 avec leurs différentes compositions :

- Le premier échantillon a été décrit dans le paragraphe précédent ainsi que la fabrication de dispositif à base d'ensemble de nanofils.
- Le second échantillon a la même structure que le précédent c'est-à-dire des nanofils de type cœur-coquille respectivement avec p-Si/p-GaAs/n-GaAs/n-AlGaAs/n-GaAs avec un diamètre plus grand de l'ordre de 180 nm.
- Le troisième échantillon a une structure différente des deux premiers échantillons avec nominalement p-Si/p-GaAs/p-AlGaAs/n-AlGaAs/n-GaAs avec un diamètre total de 220 nm.
- Le quatrième échantillon présente une structure p-i-n de type cœur/coquille avec respectivement p-Si/p-GaAs/p-AlGaAs/i-AlGaAs/n-AlGaAs/n-GaAs avec un diamètre de 300 nm.

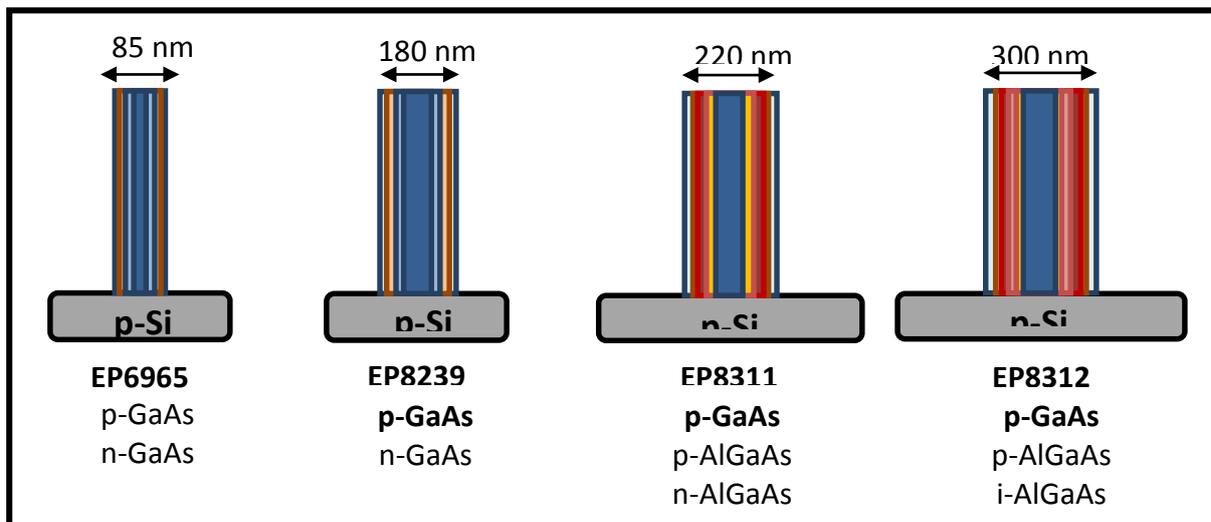


Figure IV.19 Représentation schématique de la structure des différents échantillons étudiés.

2. Choix des structures étudiées et fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils

A partir des résultats EBIC du premier échantillon (EP6965) et de la caractérisation optique par la PL nous avons ajusté la structure de nos échantillons en vue de la réalisation d'un dispositif photovoltaïque. En effet nous avons augmenté le diamètre des fils pour augmenter l'absorption de la lumière et nous avons comparé le photocourant des deux échantillons contenant une jonction p-n en GaAs avec des fils fins (EP6965) et avec des fils plus épais (EP8239).

L'efficacité théoriquement prédite pour les cellules à deux jonctions III-V sur Si est de 42% pour un gap de la cellule supérieur ou égal à 1.7 eV. Pour atteindre ce gap optimal il est nécessaire de réaliser un alliage ternaire. L'AlGaAs est un bon candidat pour atteindre le gap à 1,7 eV, cependant l'épitaxie de nanofils auto-catalysés d'AlGaAs s'avère difficile. L'Al s'oxyde en interagissant avec l'oxyde de surface sur le substrat. Pour pallier cette difficulté, l'équipe d'épitaxie de l'INL a proposé d'utiliser des nanofils ayant un cœur en GaAs et une coquille épaisse en AlGaAs avec une jonction radiale. Cette structure a été réalisée dans l'échantillon EP8311.

Enfin, dans des semiconducteurs avec une longueur de diffusion des porteurs minoritaires faible, pour augmenter le photocourant il faut augmenter la zone de charge d'espace où les porteurs générés sont efficacement collectés. Une méthode pour augmenter la zone déplétée est d'introduire une zone intrinsèque dans le matériau (c-à-d passer d'une jonction p-n vers une structure p-i-n). Ceci a été réalisé dans l'échantillon EP8312.

Pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils à partir des échantillons EP8239, EP8311 et EP8312, j'ai utilisé le BCB pour l'encapsulation plutôt que le HSQ. En effet, comme il a été illustré sur la figure IV.18 (a,b), dans le cas d'encapsulation HSQ on observe des fissures profondes atteignant le substrat qui sont sources de court-circuit. Après une optimisation, j'ai choisi donc le BCB comme polymère d'encapsulation (le procédé complet pour l'utilisation de ce dernier est décrit dans le chapitre II de ce manuscrit).

A partir des mesures EBIC de l'échantillon EP6965, on a observé la présence d'un contact Schottky à l'interface entre la coquille des nanofils et l'ITO. Ce contact Schottky peut provenir de la différence du travail de sortie du GaAs et de l'ITO, cependant la hauteur de la barrière peut être amplifiée par la présence d'un oxyde à la surface des nanofils. Un comportement ohmique du contact ITO sur n-GaAs a été rapporté dans la littérature. J'ai donc cherché à optimiser la préparation de surface avant le dépôt d'ITO. Pour remédier au problème du contact Schottky j'ai systématiquement procédé à la désoxydation humide de la surface des échantillons dans de l'acide chlorhydrique avec un facteur de dilution $1/4$ pendant 30 secondes. La surface peut se réoxyder pendant le transfert dans l'air dans la chambre de pulvérisation, cependant ce traitement permet de nettoyer des contaminations éventuelles qui partent avec la couche d'oxyde dans la solution de désoxydation.

Pour la pulvérisation de l'ITO avec une forme bien définie, j'ai utilisé une lithographie avec une résine photosensible aux UV avec un masque définissant des dispositifs carrés (illustré sur la figure IV.20). Après la lithographie j'ai déposé une épaisseur d'ITO d'environ 200 nm qui j'ai ensuite lifté dans l'acétone pour définir des mésas de $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ et $700\ \mu\text{m} \times 700\ \mu\text{m}$. Enfin pour la métallisation d'un cadre pour un meilleur collecte de courant, j'ai réalisé une seconde lithographie avec la pulvérisation de *Ti/Au* avec des épaisseurs respectives de 20 nm et 200 nm.

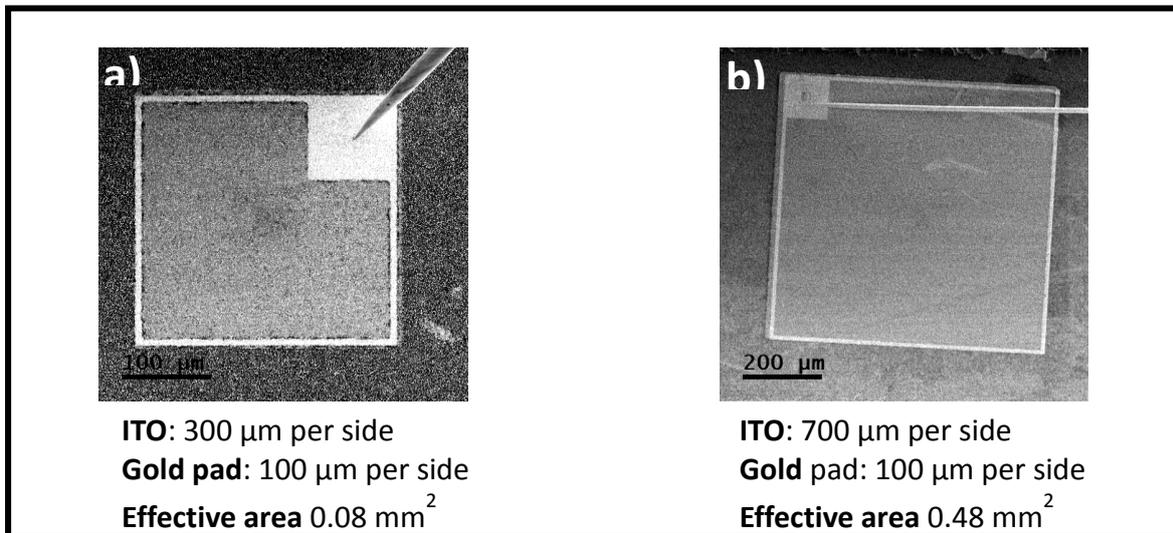


Figure IV.20 Images MEB de petite et grande mesa obtenues après la fabrication de dispositif à base d'ensemble de nanofils. La couleur gris sombre représente les nanofils non contactés, le gris clair représente la surface couverte par l'ITO et la couleur blanche – la surface métallisée.

- a) Mesa de dimension $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$**
- b) Mesa de dimension $700\ \mu\text{m} \times 700\ \mu\text{m}$**

3. Mesures des photocourants des différentes structures sous lampe halogène

Après avoir fabriqué des dispositifs à base d'ensemble de nanofils à partir des trois échantillons EP8239, EP8311 et EP8312, j'ai mesuré leurs caractéristiques courant-tension, dans le noir et sous illumination en utilisant un source mètre Keithley 2636. L'illumination a été réalisée à l'aide d'une lampe halogène délivrant une intensité de $35\ \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

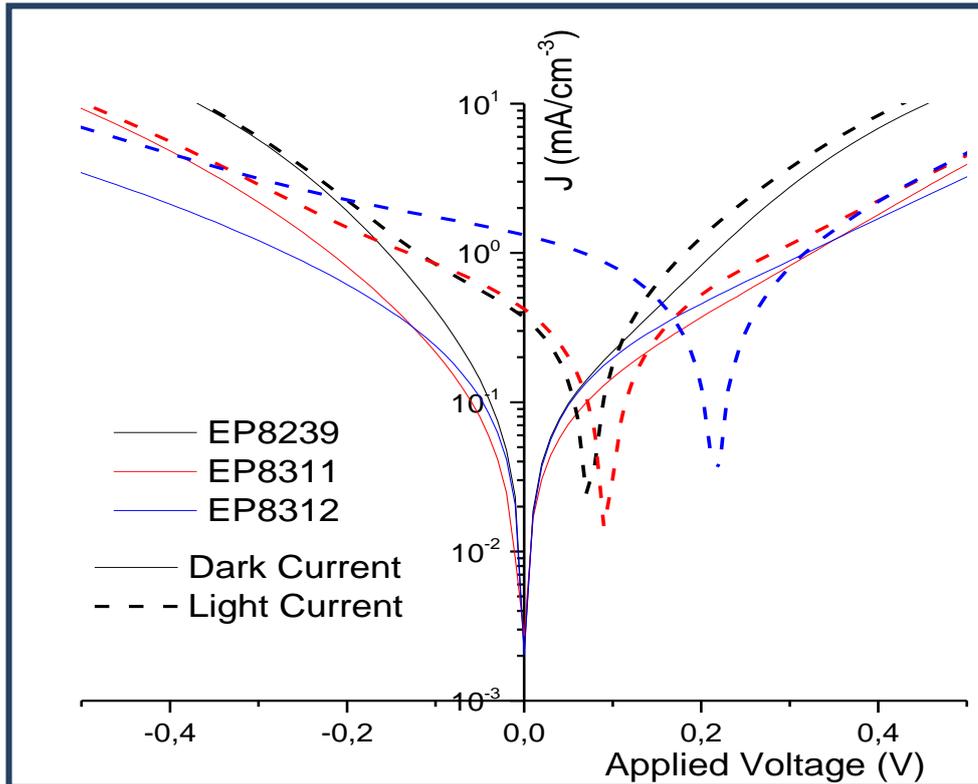


Figure IV.21 Caractéristique J-V sous lampe halogène des trois échantillons. Les courbes en trait continu représentent le J-V dans l'obscurité et les graphes en pointillés les mesures sous illumination par la lampe halogène.

Les caractéristiques courant-tension des trois échantillons sont représentées sur la figure IV.21. On observe pour les trois échantillons que la caractéristique courant-tension est celle d'une diode avec de forts courants de fuite. Le tableau III.1 montre les paramètres électriques issus de l'ajustement des courbes I-V dans l'obscurité modélisant la cellule avec un circuit électrique montré dans la Figure IV.22. Dans ce modèle, la cellule est représentée par un générateur de courant, une diode caractérisée par un facteur d'idéalité η et un courant de saturation I_0 , une résistance de fuite R_{sh} et une résistance d'accès R_s .

| | | | |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| $I_0(A)$ | 4,00E-07 | 2,00E-07 | 2,00E-07 |
| η | 2,80 | 4,20 | 4,10 |
| Rsh, (Ω) | 2,00E+05 | 4,00E+05 | 6,00E+04 |
| R_s (Ω) | 600 | 780 | 1100 |
| Réf | EP8239 | EP8311 | EP8312 |

Tableau IV.1 : paramètres issus de l'ajustement des courbes I-V dans l'obscurité avec un circuit électrique montré dans la Figure IV.5.

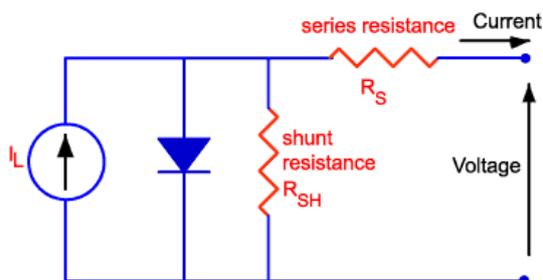


Figure IV.22 : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire avec une résistance d'accès et une résistance de fuite.

On note une réduction de la résistance série dans les trois cas comparés à celui de l'échantillon EP6965 grâce à l'augmentation de l'épaisseur du cœur. Néanmoins, l'échantillon EP8312 (ayant une structure p-i-n) a une grande résistance série comparé aux autres échantillons. Ceci pourrait provenir de la coquille intrinsèque. Le facteur d'idéalité η est plus élevé que 2 dans tous les échantillons, ce qui indique que le schéma équivalent proposé est trop simpliste pour bien représenter le dispositif. Ceci pourrait être dû à la présence d'une autre diode en direction opposée (e.g. la barrière Schottky). Le facteur d'idéalité est plus élevé dans les échantillons avec une jonction en AlGaAs qu'avec une jonction en

GaAs. C'est probablement dû à la discontinuité de bande à l'interface GaAs/AlGaAs qui complique le comportement électrique.

Enfin on observe sur le tableau IV.2 que les échantillons à jonction p-n radiale, ont des performances similaires sous illumination, tandis que l'échantillon à jonction p-i-n possède une J_{cc} et V_{oc} plus élevés. Le tableau IV.2 récapitule les caractéristiques courant-tension des quatre échantillons pour des petites mesas et des grandes mesas de dimension respective $300 \mu m \times 300 \mu m$ et $700 \mu m \times 700 \mu m$. (Pour le EP6965 une seule valeur est donnée car cet échantillon a été traité avec un shadow masque sans lithographie, donc il possède une morphologie différente.)

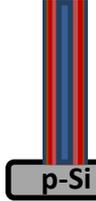
| | EP6965 | EP8239 | EP8311 | EP8312 |
|-------------|--|--|---|---|
| |  <p>p- GaAs core n- GaAs shell p-Si</p> |  <p>p- GaAs core n- GaAs shell p-Si</p> |  <p>p- GaAs p- AlGaAs n- AlGaAs p-Si</p> |  <p>p- GaAs p- AlGaAs i- AlGaAs n- AlGaAs p-Si</p> |
| Petite mesa | $V_{oc} = 94 \text{ mV}$ $J_{ph} = 0.165 \text{ mA/cm}^{-2}$ | $V_{oc} = 69 \text{ mV}$ $J_{ph} = 0.370 \text{ mA/cm}^2$ | $V_{oc} = 88 \text{ mV}$ $J_{ph} = 0.424 \text{ mA/cm}^2$ | $V_{oc} = 215 \text{ mV}$ $J_{ph} = 1.32 \text{ mA/cm}^2$ |
| Grande mesa | $V_{oc} = 94 \text{ mV}$ $J_{ph} = 0.165 \text{ mA/cm}^{-2}$ | $V_{oc} = 59 \text{ mV}$ $J_{ph} = 0.349 \text{ mA/cm}^2$ | $V_{oc} = 70 \text{ mV}$ $J_{ph} = 0.325 \text{ mA/cm}^2$ | $V_{oc} = 195 \text{ mV}$ $J_{ph} = 8.34 \text{ mA/cm}^2$ |

Tableau IV.2 Récapitulatif des différentes caractéristiques courant-tensions des quatre échantillons en fonction des mesas

Après avoir caractérisé les échantillons sous lampe halogène, nous avons réalisé des mesures sous simulateur solaire en collaboration avec S. Collin du C2N. Les courbes I-V sous éclairage solaire sont montrées sur la figure IV.23 ainsi que les principaux paramètres photovoltaïques extraits pour chaque courbe. Les tendances sont similaires aux résultats obtenus avec une lampe halogène.

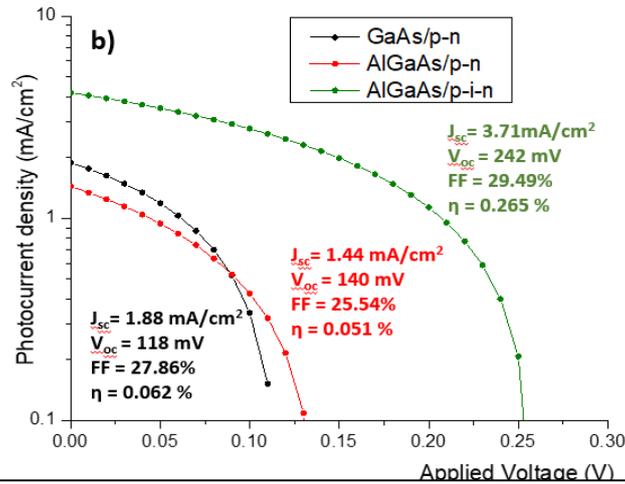


Figure IV.23 : Courbe I-V sous illumination solaire (l'axe vertical est en échelle logarithmique). Les valeurs des principaux paramètres PV sont données pour chaque courbe.

4. Mesures des courbes courant-tension et du courant de court-circuit des différentes structures sous excitation avec un laser vert

Les cellules tandems sont souvent utilisées sous une lumière concentrée. Il est donc important d'analyser le comportement d'une cellule solaire à nanofils pour des hautes intensités de lumière.

Pour les mesures courant-tension dans le noir et sous forte illumination, j'ai utilisé comme source d'excitation un laser vert (la longueur d'onde est égale à 514 nm) focalisé dans une tache de diamètre 0,783 mm (la surface du spot est 0.481 mm²). La surface du spot du laser a été ajustée pour correspondre au meilleur recouvrement entre un cercle et un carré des grandes mesas (cf. fig IV.20). Pour les petites mesas la tache laser dépasse beaucoup la surface du dispositif. Nous avons donc réalisé l'étude uniquement sur les mésas de dimension 700 μm \times 700 μm .

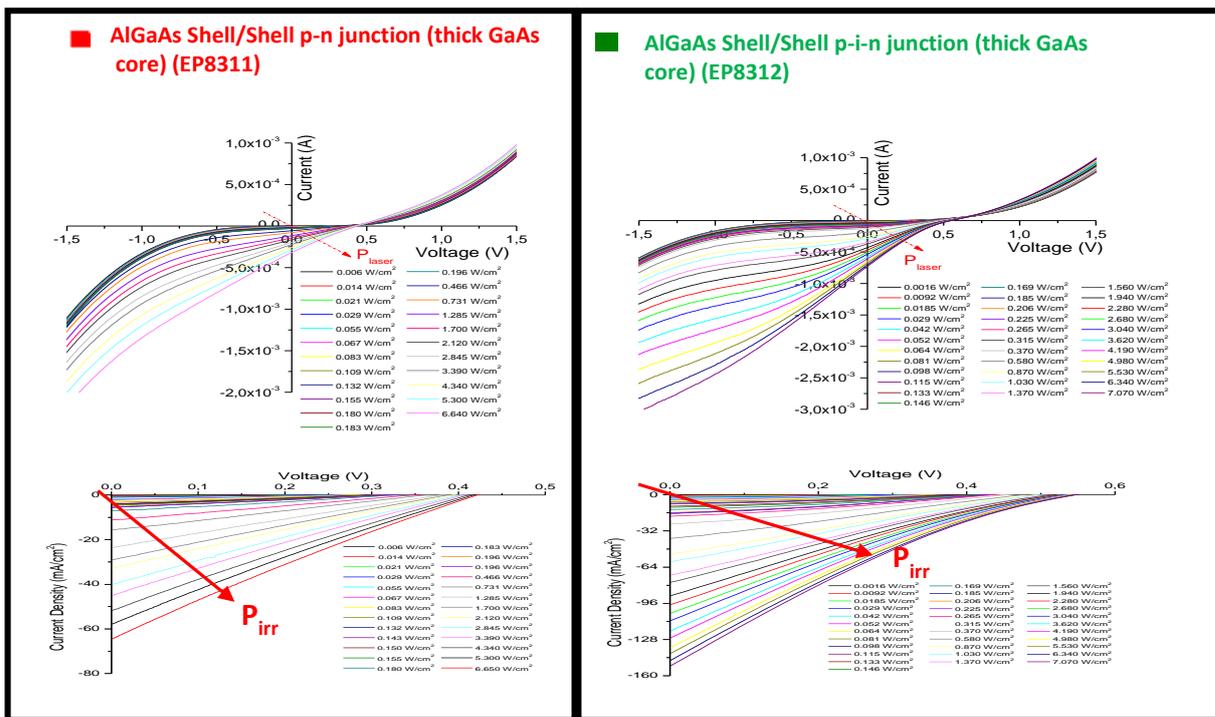
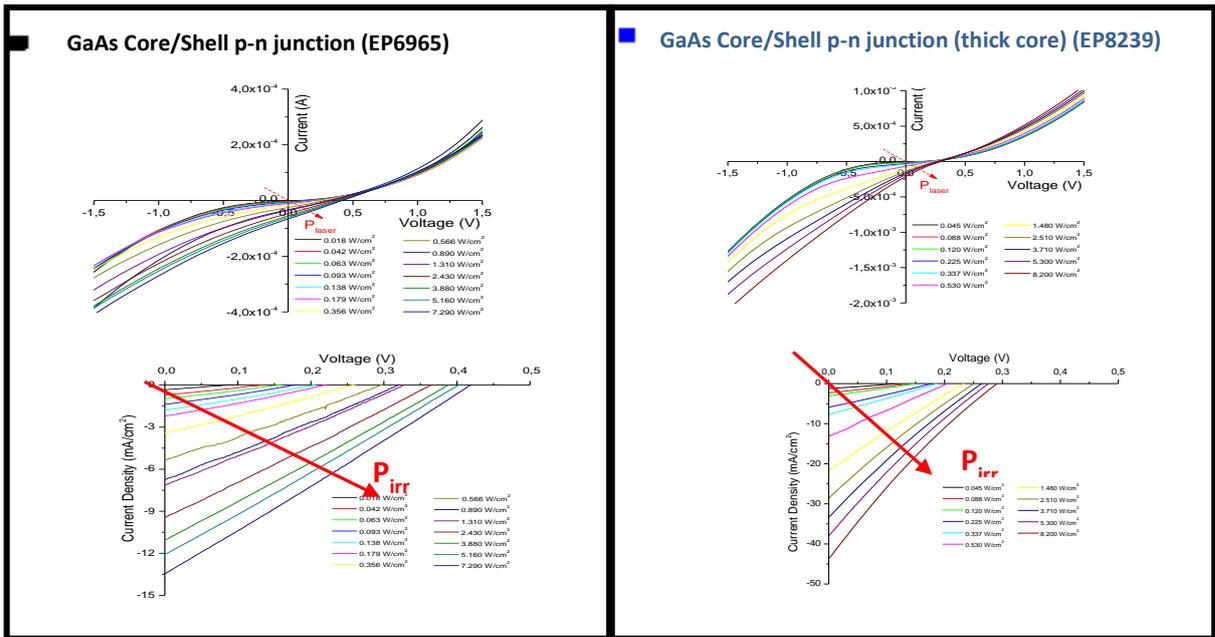


Figure IV.24 Caractéristiques courant-tension des quatre échantillons (sur une plage des tensions [-1,5 V ; 1,5 V] et un zoom sur la région [0 V ; 0,5 V]) en fonction de la puissance du laser.

Pour évaluer les performances des quatre échantillons, on a tracé les caractéristiques courant-tension pour différentes puissances du laser. Sur la figure IV.24 on observe que dans les quatre échantillons les courbes courant-tension ont tendance à devenir des lignes droites lorsqu'on augmente la puissance du laser et que le photocourant

augmente et la résistance de fuite diminue (les courbes s'éloignent de plus en plus de l'axe horizontal pour les polarisations inverses). Pour les tensions de polarisation directe, le courant est limité par la résistance série. La densité de courant de court-circuit J_{sc} et la tension de circuit ouvert V_{co} augmentent avec la puissance du laser. On observe aussi que les caractéristiques I-V sous illumination de l'échantillon EP8312 (jonction p-i-n en AlGaAs) et dans une moindre mesure de l'échantillon EP8239 (jonction p-n en GaAs) présentent une allure atypique « en forme de S » autour de 0,4 V. En effet la figure IV.24 montre une déformation de la courbe I-V entre 0 V et 0,5 V et présente un point d'inflexion. Au-delà de 0,5 V la courbe reprend son allure d'exponentielle. Cette déformation atypique réduit les performances de la cellule solaire [25]. En fait ladite déformation survient au moment où la cellule produit une puissance et une quelconque diminution du photocourant à ce moment réduit considérablement le courant de court-circuit. Les courbes I-V sous illumination, présentant des déformations (forme « en S ») ont été observées dans des cellules solaires organiques à hétérojonction [26]. Pour ce type des cellules solaires l'explication de cette déformation de la courbe I-V repose sur la présence d'une barrière de potentiel à l'interface entre la région active et les électrodes [27]. Dans notre échantillon la barrière de potentiel est due à l'effet du contact Schottky présent à l'interface ITO/coquille. Ce contact agit comme une diode en contresens qui réduit fortement les performances photovoltaïques. Enfin, on remarque qu'en polarisation positive la pente de la courbe qui correspond à la résistance série diminue légèrement avec l'augmentation de la puissance du laser. Ceci est dû à l'augmentation de conductivité grâce aux porteurs photogénérés (l'effet de la photoconductivité)

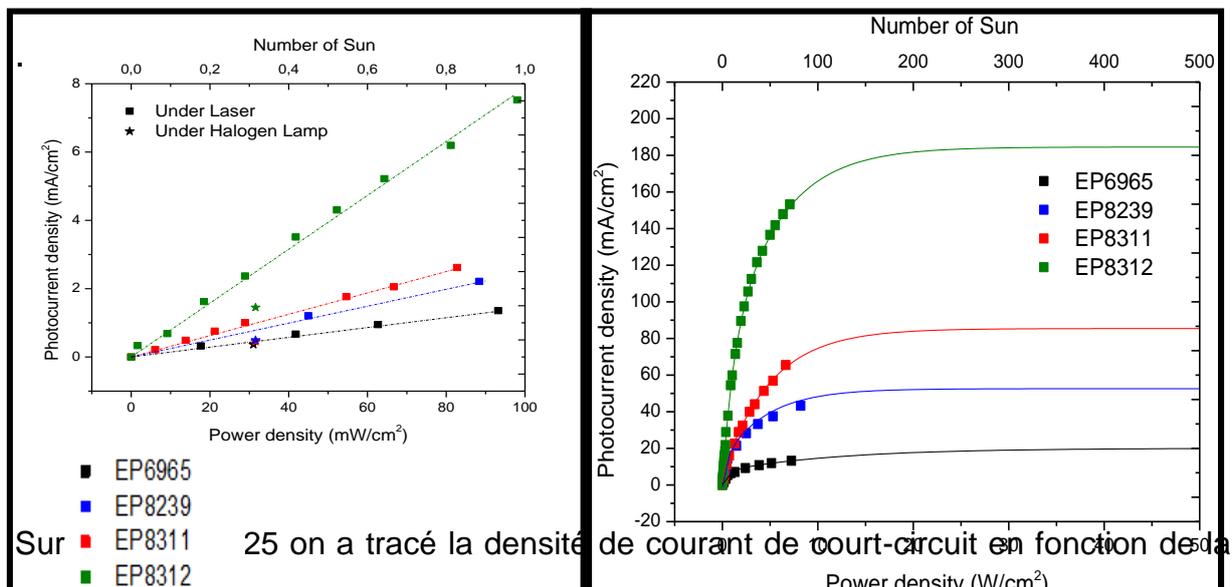


Figure IV.25 Photocourant en fonction de la densité de puissance du laser allant de 0 à 1 soleil (courbes à gauche) et de 0 à 500 soleil (courbes à droite). Les symboles correspondent aux valeurs expérimentales, les courbes extrapolent les tendances.

puissance du laser. Pour faciliter la comparaison, j'exprime la puissance en tant que

puissance soleil équivalente allant de 0 à 500 soleil. Pour établir l'équivalence, je suppose que 1 soleil = illumination laser avec une densité de puissance de 100 mW/cm². Cette conversion est très grossière car j'ai négligé la dépendance spectrale (strictement parlant, 1 W de lumière blanche n'est pas équivalent à 1 W de lumière monochromatique en tant que quantité de porteurs générés). Il faut donc considérer l'échelle en soleil comme une pure indication.

Je compare d'abord les échantillons EP6965 et EP8239 où nous avons une structure p-GaAs/n-GaAs. La densité de courant de court-circuit J_{sc} est plus forte dans l'échantillon EP8239 où le diamètre moyen des fils est plus grand. Pour les deux échantillons le courant de court-circuit augmente avec la puissance du laser allant de 0 à 50 soleil, mais cette augmentation est plus rapide dans EP8239. Cette différence de J_{sc} peut s'expliquer par le fait que l'on a augmenté la région déplétée en augmentant le diamètre total de l'échantillon et diminué la résistance série du cœur. L'augmentation du courant de court-circuit suit d'abord une loi linéaire pour des faibles puissances, mais devient ensuite sous-linéaire pour des fortes puissances.

Je compare maintenant les échantillons EP8311 et EP8312 où nous avons respectivement les structures p-GaAs/p-AlGaAs/n-AlGaAs et p-GaAs/p-AlGaAs/i-AlGaAs/n-AlGaAs. L'insertion d'une coquille intrinsèque conduit à une augmentation de la densité de courant de court-circuit dans EP8312 due à l'augmentation de la région déplétée. On observe aussi que la densité de courant de court-circuit croît de façon linéaire avec la puissance pour des faibles irradiances comprises entre [0 – 1 soleil]. Pour les hautes irradiances J_{sc} ne croît plus linéairement. L'extrapolation permet de prédire que le J_{sc} tend vers une valeur de saturation qui dépend de la structure des échantillons étudiés. La divergence de la proportionnalité de J_{sc} en fonction de la puissance du laser peut être liée à la résistance série. La chute de tension dans cette résistance (égale à $I_x R_s$) devient non-négligeable quand le courant augmente. La résistance série agit donc comme une résistance de charge produisant une chute de tension opposée au potentiel de la jonction p-n. La résistance du contact Schottky présente à l'interface ITO/nanofils peut aussi contribuer à ce phénomène. A partir de ces mesures je peux conclure qu'il est important de réduire la résistance série pour permettre un bon fonctionnement des cellules solaires à nanofils sous lumière concentrée.

5. Mesures des paramètres photovoltaïques des différentes structures sous simulateur solaire

Les mesures de conversion photovoltaïque ont été effectuées au C2N en collaboration avec S. Collin.

Un simulateur solaire de classe AAA, délivrant 1 soleil (le spectre AM1,5G), a été utilisé pour la reproduction du spectre solaire avec une puissance équivalente de 100 mW/cm². Les caractéristiques courant-tension, dans le noir et sous illumination, ont été mesurées à l'aide d'une source mètre Keithley 2636. Les caractéristiques courant-tension des quatre échantillons sont représentées sur la figure IV.26 On

observe dans les quatre échantillons une caractéristique courant-tension typique de celle d'une diode avec une faible résistance de fuite. En comparant les échantillons EP6965 et EP8239 on observe une augmentation de la densité du courant de court-circuit en accord avec l'augmentation du diamètre des nanofils. Pour les échantillons EP8311 et EP8239 on observe des résultats similaires bien que EP8239 ne contienne que du GaAs tandis que EP8311 contient de l'AlGaAs. Ce dernier doit être moins performant sous le spectre AM1.5G car son gap est plus loin de la valeur optimale pour la cellule solaire à une jonction. En effet, cet échantillon a été fabriqué pour optimiser la cellule supérieure pour le futur tandem III/V sur Si. Je suppose que la similitude entre l'EP8311 et l'EP8239 est une coïncidence ou l'amélioration d'autres paramètres dans l'EP8311 a compensé les pertes à cause du gap plus élevé. Dans l'échantillon EP8312 l'introduction de la zone intrinsèque conduit à l'augmentation de la tension à circuit ouvert V_{co} et du courant de court-circuit J_{sc} due à l'augmentation de la région déplétée dans ce dernier échantillon.

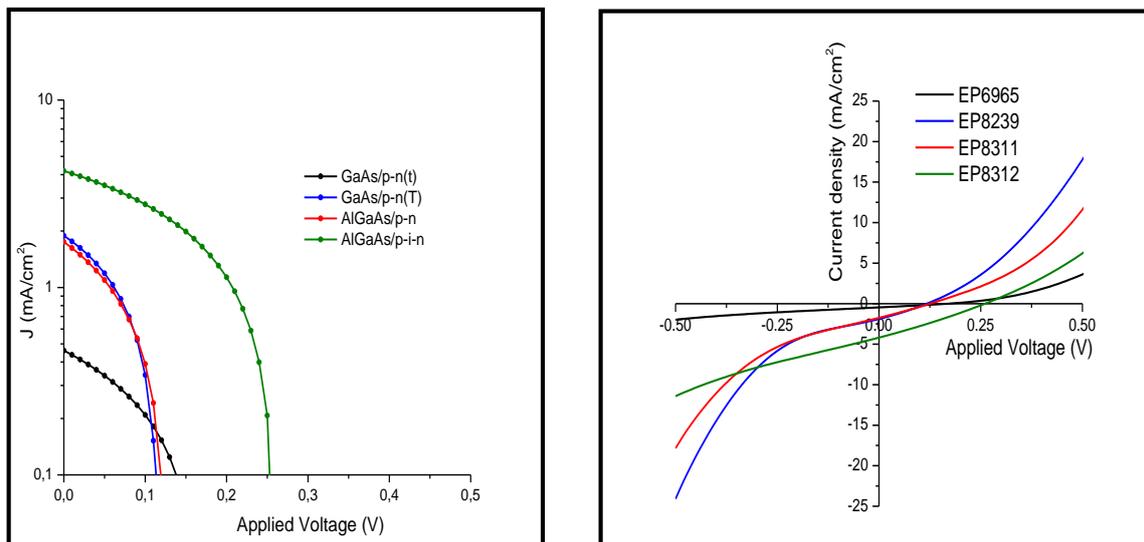


Figure IV.26 Caractéristique densité de courant-tension sous illumination solaire (1 sun) des quatre échantillons étudiés.

Le tableau IV.3 récapitule tous les paramètres photovoltaïques des quatre échantillons étudiés. On note que sur le dernier échantillon le photocourant est augmenté d'un facteur 10. Cependant le facteur de forme reste relativement constant pour les quatre échantillons. L'efficacité maximale est enregistrée pour l'échantillon présentant une jonction p-i-n avec une valeur de 1,27%.

Cette valeur est très supérieure aux autres. Nous avons analysé ce mesa par microscopie EBIC et nous avons observé que la surface de collecte est supérieure à la surface de mesa (probablement à cause d'un problème de lift-off). La calibration du

rendement est donc faussée par la sous-estimation de la surface de collecte. Alors, le rendement maximal avec une calibration fiable est de 0,3%.

| Surface du dispositif (mm ²) | PARAMETRES | Echantillons | | | |
|--|---------------------------------------|--------------|-------------|------------|--------------|
| | | GaAs/p-n(t) | GaAs/p-n(T) | AlGaAs/p-n | AlGaAs/p-i-n |
| 1.113 | J _{sc} (mA/cm ²) | 0.442 | - | - | - |
| | V _{oc} (mV) | 170 | | | |
| | FF (%) | 26.99 | | | |
| | η (%) | 0.021 | | | |
| 0.48 grand mesa | J _{sc} (mA/cm ²) | - | 1.88 | 1.75 | 4.18 |
| | V _{oc} (mV) | | 118 | 126 | 261 |
| | FF (%) | | 27.85 | 26.14 | 27.54 |
| | η (%) | | 0.062 | 0.057 | 0.300 |
| 0.08 petit mesa | J _{sc} (mA/cm ²) | - | 2.00 | 1.46 | 19.51 |
| | V _{oc} (mV) | | 103 | 113 | 254 |
| | FF (%) | | 29.11 | 26.00 | 26.65 |
| | η (%) | | 0.060 | 0.043 | 1.27* |

Tableau IV.3 Récapitulatif des performances photovoltaïques de quatre échantillons caractérisés sous illumination solaire. (Pour la valeur marquée avec une étoile, la mesure de surface n'est pas exacte).

D. Caractérisation spectrale : Efficacité quantique externe

Des mesures des spectres de l'efficacité quantique externe ont été réalisées pour l'échantillon montrant la meilleure efficacité de conversion photovoltaïque. Pour ce faire nous avons utilisé une lampe Xénon et un monochromateur constituant la source monochromatique accordable que l'on a focalisé sur l'échantillon. Le faisceau lumineux a été modulé à l'aide d'un hacheur mécanique à la fréquence de 200 Hz et le photocourant a été collecté à l'aide d'une détection synchrone. La mesure a été faite à température ambiante.

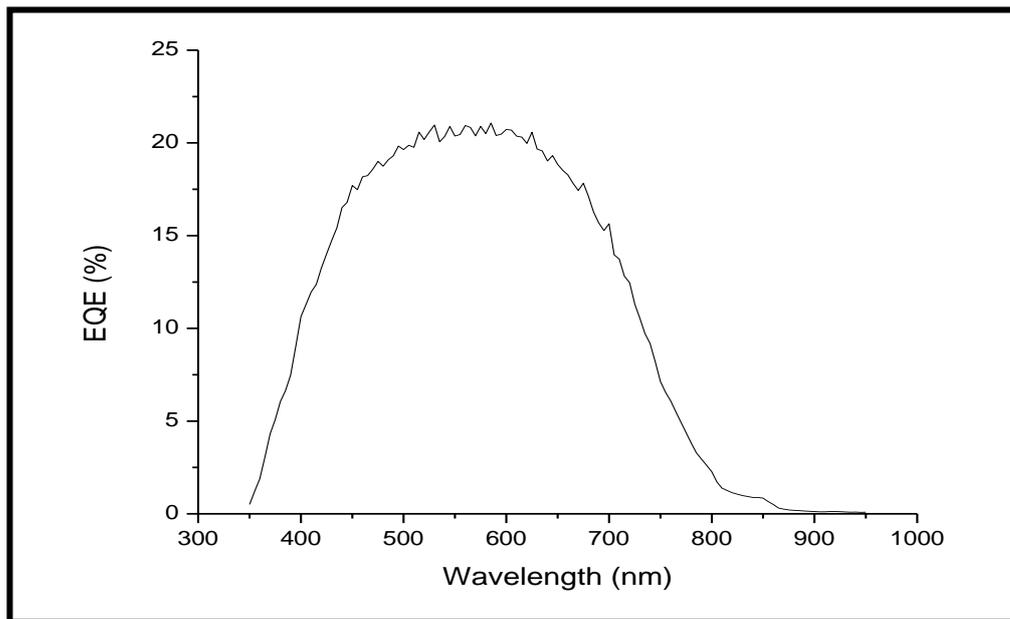


Figure IV.27 Spectre de l'efficacité quantique externe à température ambiante de l'échantillon EP8312.

Le spectre, de la figure IV.27, montre que le dispositif réagit à la lumière dont la longueur d'onde est inférieure à 870 nm (c.-à-d. l'énergie est supérieure à la bande interdite du GaAs). On en conclut que le cœur des nanofils en GaAs contribue à la conversion, cependant le signal reste faible dans la plage 870 -750 nm. En effet la majorité du photocourant généré se trouve dans la plage spectrale de [400 nm-750 nm]. J'attribue cette augmentation du signal à la contribution plus significative de la jonction p-i-n dans l'AlGaAs à la conversion.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons analysé des structures p-n radiales dans des nanofils de GaAs et AlGaAs en vue de leur utilisation comme la couche supérieure de la cellule solaire tandem III/V sur Si. Dans la première partie j'ai présenté les résultats pour la cellule p-n en GaAs. Les nanofils ont été crus par la méthode VLS auto-catalysée directement sur un substrat Si. A partir des analyses EBIC des nanofils uniques nous avons observé l'absence de courant de fuite en polarisation inverse. L'homogénéité de la collecte des porteurs sur toute la longueur du cœur des nanofils nous a permis d'estimer que la surface de la jonction est 38 fois supérieure à celle de l'empreinte au sol du nanofil. La combinaison de ces deux résultats est favorable pour les applications photovoltaïques. Ensuite nous avons fabriqué une cellule solaire à base d'ensemble de nanofils utilisant une couche transparente d'ITO comme contact supérieur. Nous avons ensuite étudié leurs propriétés électriques

par les mesures EBIC. La cartographie EBIC a révélé la présence d'une barrière Schottky à l'interface ITO/nanofil. Cette barrière rentre en compétition avec le courant induit par la jonction p-n. Un traitement thermique a permis de réduire de façon efficace l'effet de la barrière Schottky ce qui a été mis en évidence par la cartographie EBIC. La caractérisation optique par PL a mis en évidence une luminescence de la coquille passivante ternaire d'AlGaAs à 1,7 eV.

Nous avons ensuite procédé à l'optimisation de la structure interne des nanofils. Nous avons étudié quatre différents échantillons avec différentes régions actives. Les deux premiers échantillons sont des structures similaires ayant une jonction radiale p-n de GaAs, mais avec des diamètres de nanofils différents. L'augmentation du diamètre a permis d'augmenter le photocourant. Les deux autres échantillons contiennent des jonctions p-n et p-i-n dans une coquille. Ces échantillons préparent le terrain pour la réalisation d'une cellule tandem III-V sur Si. Les meilleures performances photovoltaïques sont obtenues pour le dernier échantillon p-i-n avec une efficacité de 1.27% sous illumination solaire.

Bibliographie du chapitre

- [1] W. Shockley, and H.J. Queisser, *Journal of Applied Physics*, 32, 510(1961).
- [2] ASTM, Reference Solar Spectral Irradiance : Air Mass 1.5 spectra, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>.
- [3] Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* 32, 510–519 (1961).
- [4] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 42): Solar cell efficiency tables. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 21, 827–837 (2013).
- [5] F. Dimroth, [6] J.W. Lee, H. Shichijo, H.L. Tsai, and R.J. Maty, *Applied Physics Letters*, 50, 31 (1987).
- [7] D. van Dam, *et al.* High-Efficiency Nanowire Solar Cells with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned Indium–Tin–Oxide Mie Scatterers. *ACS Nano* 10, 11414–11419 (2016).
- [8] I. Aberg, *et al.* A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun. *IEEE J. Photovolt.* 6, 185–190 (2016).
- [9] N. Huang, C. Lin, & M. L. Povinelli, Limiting efficiencies of tandem solar cells consisting of III-V nanowire arrays on silicon. *J. Appl. Phys.* 112, 064321 (2012).
- [10] H. Liu, *et al.* The realistic energy yield potential of GaAs-on-Si tandem solar cells: a theoretical case study. *Opt. Express* 23, A382 (2015).
- [11] M. Yao, *et al.* Tandem Solar Cells Using GaAs Nanowires on Si: Design, Fabrication, and Observation of Voltage Addition. *Nano Lett.* 15, 7217–7224 (2015).
- [12] D. Rudolph, *et al.* Direct Observation of a Noncatalytic Growth Regime for GaAs Nanowires. *Nano Lett.* 11, 3848–3854 (2011).
- [13] L. V. Titova, *et al.* Temperature dependence of photoluminescence from single core-shell GaAs–AlGaAs nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 89, 173126 (2006).
- [14] S. Perera, *et al.* Nearly intrinsic exciton lifetimes in single twin-free GaAs/AlGaAs core-shell nanowire heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* 93, 053110 (2008).
- [15] D. Siprkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heidoldt, M.H. Gass, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rosseler, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samelson, and A. Fontcuberta i Morral, *Physical Review B*, 80, 245325 (2009).
- [16] M. Heiss, S. Conesa-Boj, J. Ren, A. Cali, A. Rudolph, E. Ucelli, F. Peiro, J.R. Morante, D. Schuh, E. Reiger, E. Kaxiras, J. Arbiol, and A. Fontcuberta i Moral, *Physical Review B*, vol. 83, 271-275 (2006).
- [17] M. Heiss, S. Conesa-Boj, J. Ren, A. Cali, A. Rudolph, E. Ucelli, F. Peiro, J.R. Morante, D. Schuh, E. Reiger, E. Kaxiras, J. Arbiol, and A. Fontcuberta i Moral, *Physical Review B*, vol. 83, 271-275 (2006).
- [18] N. Ben Sedrine, *et al.* Fluctuating potentials in GaAs:Si nanowires: critical reduction of the influence of polytypism on the electronic structure. *Nanoscale* 10, 3697–3708 (2018).
- [19] V. Dhaka, *et al.* Aluminum-Induced Photoluminescence Red Shifts in Core–Shell GaAs/Al_xGa_{1-x}As Nanowires. *Nano Lett.* 13, 3581–3588 (2013).
- [20] Y. Fontana, *et al.* Exciton Footprint of Self-assembled AlGaAs Quantum Dots in Core-Shell Nanowires. *Phys. Rev. B* 90, 075307 (2014).
- [21] L. Francaviglia, *et al.* Quantum dots in the GaAs/Al_xGa_{1-x}As core-shell nanowires: Statistical occurrence as a function of the shell thickness. *Appl. Phys. Lett.* 107, 033106 (2015).

- [22] V. Maryasin, *et al.* Technological guidelines for the design of tandem III-V nanowire on Si solar cells from opto-electrical simulations. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172, 314–323 (2017).
- [23] N. V. Sibirev, *et al.* Influence of shadow effect on the growth and shape of InAs nanowires. *J. Appl. Phys.* 111, 104317 (2012).
- [24] A. Klein, *et al.* Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials* 3, 4892–4914 (2010).
- [25] B. Y., Finck, B. J. Schwartz, Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene photovoltaics from drift-diffusion simulations, *Appl. Phys. Lett.* 103, 053306 (2013), doi: 10.1063/1.4817396
- [26] V. P. Singh, R. S. Singh, B. Parthasarathy, A. Aguilera, J. Anthony, M. Payne, Copper-phthalocyanine-based organic solar cells with high open-circuit voltage, *Appl. Phys. Lett.* 86, 082106 (2005), doi: 10.1063/1.1871347
- [27] B. Y. Finck, B. J. Schwartz, Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene Photovoltaics from Drift-Diffusion Simulations. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103(5), 053306.
- [28] S. Essig, C. Allebé, T. Remo, J. F. Geisz, M. A. Steiner, K. Horowitz, L. Barraud, J. S. Ward, M. Schnabel, A. Descoeur, D. L. Young, M. Woodhouse, M. Despeisse, C. Ballif and A. Tamboli, *Nat. Energy*, 2017, 2, 17144.
- [29] I. Aberg, G. Vescovi, D. Asoli, U. Naseem, J. P. Gilboy, C. Sundvall, A. Dahlgren, K. E. Svensson, N. Anttu, M. T. Bjork and L. Samuelson, *IEEE J. Photovolt.*, 2016, 6, 185–190.] pour le GaAs, de 13.8% pour les nanofils bottom-up d'InP [J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert and M. T. Borgstrom, *Science*, 2013, 339, 1057–1060.]
- [30] D. van Dam, N. J. J. van Hoof, Y. Cui, P. J. van Veldhoven, E. P. A. M. Bakkers, J. Gómez Rivas and J. E. M. Haverkort, *ACS Nano*, 2016, 10, 11414–11419.
- [31] N. Ben Sedrine, R. Ribeiro-Andrade, A. Gustafsson, M. R. Soares, J. Bourgard, J. P. Teixeira, P. M. P. Salomé, M. R. Correia, M. V. B. Moreira, A. G. De Oliveira, J. C. González and J. P. Leitão, *Nanoscale*, 2018, 10, 3697–3708.

CHAPITRE V: Etudes de nanofils à jonction axiale de GaAsP sur Si pour les dispositifs photovoltaïque

Sommaire

| | | |
|------|---|-----|
| I. | Introduction..... | 135 |
| II. | Etude du type de dopage des nanofils axiaux de GaAsP sur Si..... | 136 |
| A. | Etude des nanofils GaAsP dopés au Be | 136 |
| 1. | Croissance des nanofils GaAsP dopés au Be | 136 |
| 2. | Caractérisation EBIC des nanofils GaAsP dopés au Be | 137 |
| B. | Etudes des nanofils de GaAsP dopés au Si | 141 |
| 1. | Croissance des nanofils GaAsP dopés au Si..... | 141 |
| 2. | Caractérisation EBIC des nanofils GaAsP dopés au Si | 141 |
| III. | Caractérisations électriques des nanofils p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné. | 144 |
| A. | Croissance et caractérisation EBIC des nanofils à jonction axiale p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné | 144 |
| B. | Fabrication et caractérisation de dispositifs à base d'ensemble de nanofils..... | 148 |
| 1. | Fabrication de dispositifs à base d'ensemble de nanofils à jonction axiale p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné..... | 148 |
| 2. | Caractérisation EBIC du dispositif à base d'ensemble de nanofils p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné | 148 |
| 3. | Caractérisation électrique courant-tension sous lampe halogène | 149 |
| 4. | Caractérisation optique par photoluminescence des nanofils GaAsP avec et sans coquille passivante de GaP | 151 |
| IV. | Conclusions du chapitre | 152 |
| | Bibliographie du chapitre..... | 153 |
| | Conclusion générale | 154 |

I. Introduction

Les nanofils semiconducteurs ont récemment émergé comme étant des candidats prometteurs pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques de nouvelle génération [1]. L'approche « Bottom-up » pour la synthèse des nanofils permet de diminuer le coût exorbitant lié aux cellules solaires à base de matériaux III-V. Ensuite les nanofils à jonction p-n radiale permettent de séparer géométriquement l'absorption de la lumière et l'extraction des porteurs photo générés condition permettant d'augmenter l'efficacité de conversion dans les dispositifs photovoltaïques avec une longueur de diffusion des porteurs minoritaires faible [2]. Grâce à la relaxation des contraintes par les surfaces libres il est possible de faire croître des nanofils exempts de défauts sur des substrats moins chers [3]. Expérimentalement la croissance des nanofils III-V sur Si a été démontrée par différents groupes [4,5,6,7]. Finalement les ensembles de nanofils possèdent des propriétés optiques intéressantes, telles qu'une faible réflexion optique et une diffusion de la lumière améliorée conduisant à l'augmentation de l'absorption en comparaison aux couches minces [8][9].

Des nanofils avec un bon contrôle des compositions chimiques, des dopants incorporés, de la taille et de la morphologie peuvent être synthétisés en utilisant une approche bottom-up. Jusqu'à récemment les recherches s'étaient focalisées principalement sur les cellules solaires à base de nanofils de Si [10] [11] [12]. Toutefois, à partir de 2009 l'intérêt est apparu pour des cellules à base de nanofils III-V. Des cellules solaires à base des nanofils uniques de jonction radiale p-i-n ont été rapportées pour les matériaux de GaAs [13], d'InGaN-GaN [14] et dans la filière InP [15]. Des cellules solaires à base d'ensemble de nanofils de GaAs ont été réalisées [16]. L'efficacité des cellules solaires à base de nanofils III-V a été étudiée théoriquement [14].

Récemment un nouveau design de cellules solaires, combinant les nanofils de GaAsP et le Si planaire a été proposé théoriquement [19]. Une efficacité de conversion maximale de 42.3% a été prédite théoriquement pour les cellules solaires tandems de GaAsP-Si sous lumière concentrée 500 fois. La fabrication des cellules tandems de GaAsP-Si en utilisant une couche 2D de GaAsP sur Si [20] est très complexe du fait du désaccord de paramètre de maille existant entre les deux matériaux et à cause de la formation de domaines d'antiphase au moment de la croissance de la couche polaire du matériau III-V sur le substrat de Si non polaire. Il existe quelques études concernant les hétérostructures de GaP-GaAsP sur Si (111) [21] [22] toutefois il n'existe que très peu d'études sur la croissance de nanofils ternaires de GaAsP sur Si et sur les propriétés photovoltaïques des nanofils de GaAsP.

Dans ce chapitre je discute notre travail visant la réalisation d'une cellule tandem GaAsP sur Si. J'expose d'abord la croissance et la caractérisation électro-optique des nanofils axiaux de GaAsP crus par la méthode VLS-EJM. Dans un premier temps je présente les études électriques ayant pour objectif de définir le type de dopage de nanofils de GaAsP incorporant des impuretés de Be et de Si. En effet pour le développement des cellules solaires à base de nanofils de GaAsP il est primordial de

réaliser une jonction p-n et de savoir de quel type de dopant utiliser pour réaliser ladite jonction. Après avoir déterminé les dopants à utiliser pour la réalisation de la jonction, des nanofils GaAsP avec une jonction axiale ont été épitaxiés sur des substrats patternés et j'ai caractérisé leur structure p-i-n. Toujours dans l'optique d'augmenter l'efficacité de conversion j'ai fait la caractérisation optique par PL des nanofils de GaAsP avec et sans coquille passivante. J'en déduis à partir de la caractérisation PL que les nanofils de GaAsP avec coquille passivante possède des propriétés optiques supérieures à celles des nanofils non passivés. Je termine ce chapitre par la caractérisation électrique des nanofils axiaux de GaAsP avec une coquille passivante de GaP.

II. Etude du type de dopage des nanofils axiaux de GaAsP sur Si

A. Etude des nanofils GaAsP dopés au Be

1. Croissance des nanofils GaAsP dopés au Be

Il est connu dans la littérature que l'incorporation des dopants par un mécanisme VLS peut différer du cas des couches minces. En particulier, il a été montré dans la thèse d'A. Casadei dans l'équipe d'A. Fontcuberta à l'EPFL que le silicium dans des nanofils auto-catalytiques de GaAs est un dopant de type p [25]. Dans cette optique, nous avons commencé l'étude par une analyse du type de dopage que l'on peut obtenir avec les impuretés conventionnelles telles que Si et Be dans des nanofils de GaAsP. Les nanofils de GaAsP, mono-dopés avec du Be sont crus sur un substrat de Si orienté (111) dopé n (*résistivité de $0.007 \Omega \text{ cm}$*) d'épaisseur $350 \mu\text{m}$, par la méthode EJM. La croissance a été réalisée au C2N-Marcoussis par C. Himwas.

Avant la croissance, les substrats ont été nettoyés. La procédure standard de nettoyage chimique du substrat Si consiste à plonger ce dernier dans une solution diluée d'acide sulfurique (H_2SO_4) pendant 15 minutes suivi d'une désoxydation avec de l'acide fluorhydrique (HF) dilué pendant 2 minutes. Ensuite une couche homogène de SiO_x a été créée sur le substrat par un traitement de plasma d'oxygène pendant 1 minute. Cette étape est cruciale pour obtenir la nucléation des nanofils [23]. (Je note ici que pour l'étude du dopage nous avons utilisé une croissance spontanée. Dans la suite pour la croissance des jonctions, un substrat patterné par une lithographie électronique sera utilisé.)

Une fois le procédé de nettoyage accompli et le dépôt de SiO_x réussi, le substrat est introduit dans le réacteur de croissance sous ultra-vide et est porté à une température de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 minutes. Dans un premier temps une monocouche de Ga est déposée sur le substrat à la température de $520 \text{ }^\circ\text{C}$ pour former des gouttelettes de Ga, ensuite la température du substrat est portée à $610 \text{ }^\circ\text{C}$ pour exposer les gouttelettes au flux d'As, de Ga et de P. Cette exposition aux trois flux conduit à la nucléation et la croissance des nanofils de GaAsP. Le flux du Ga est équivalent, en

comparaison aux couches 2D de GaAs (001), à la vitesse de $0,2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ mesurée par les oscillations RHEED. L'As et le P sont fournis par des sources solides, avec des caches individuels, qui produisent des molécules de As_4 et P_2 , respectivement. Pendant la croissance des nanofils de GaAsP on utilise comme dopant le Be et la température de sa cellule est de $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$. On obtient des nanofils de longueur d'environ $1 \text{ } \mu\text{m}$ et de diamètre de 100 nm (cf. figure V.1).

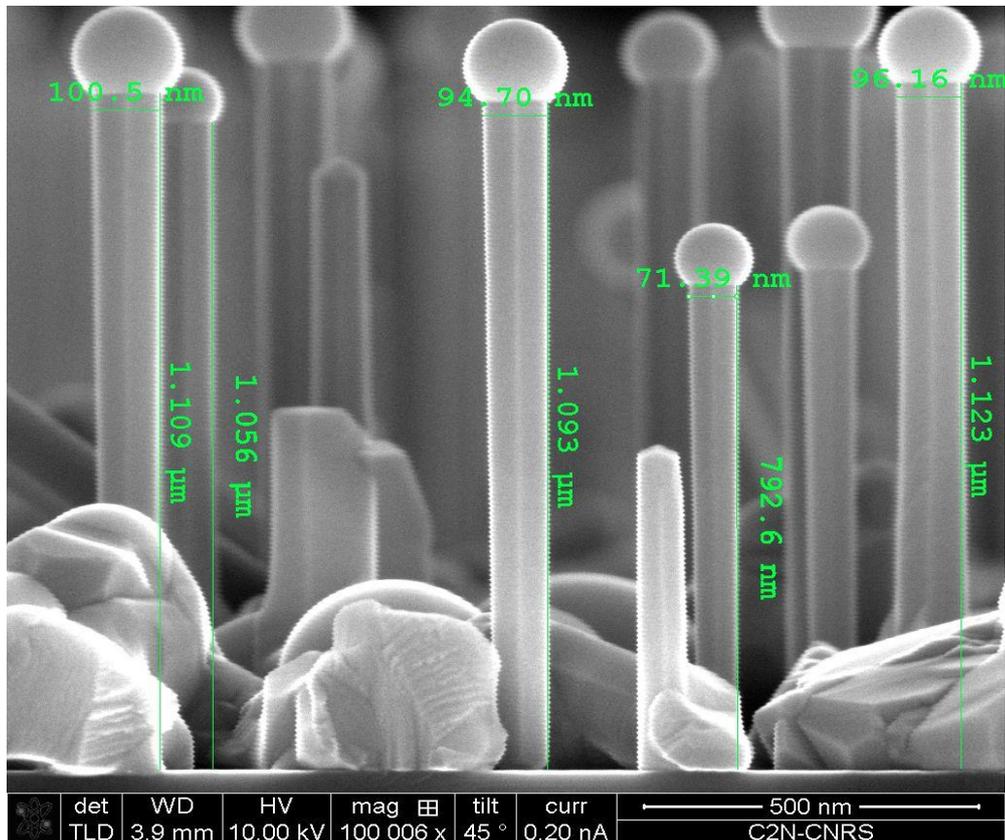


Figure V.1 Image MEB des nanofils de GaAsP dopés au Be après la croissance. La bille au sommet correspond à la goutte de Ga qui catalyse la croissance des fils.

2. Caractérisation EBIC des nanofils GaAsP dopés au Be

Les mesures EBIC des nanofils uniques de GaAsP ont été réalisées à l'aide du MEB Hitachi SU8000 et pour contacter le sommet du nanofil un système de nanomanipulateur équipé de pointes de tungstène de rayon 100 nm .

Pour les dispositifs décrits dans ce chapitre, les mesures EBIC ont été effectuées par le doctorant Saket Omar au sein de l'équipe.

Après la croissance des nanofils de GaAsP dopés au Be sur substrat de silicium dopé n nous avons procédé à la caractérisation EBIC de l'échantillon afin de déterminer le type de dopage. En effet, sur la figure I.3(a) on observe en fonction de la tension de

polarisation l'apparition d'un signal EBIC à l'interface entre le nanofil et la goutte de Ga à son sommet. Il est important que le signal apparaisse uniquement pour des tensions de polarisations positives (supérieures à +2V) et à l'interface métal-semiconducteur. Pour analyser ce résultat il est important de se rappeler, dans notre cas, que le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur à l'équilibre thermodynamique (formation d'un contact Schottky). Pour analyser le dopage du Be dans le GaAsP, on fait l'hypothèse qu'il s'agit d'un dopage de type p et on va comparer les prédictions pour un contact Schottky sur un semiconducteur de type p avec nos résultats expérimentaux. Lors de la mise en contact du métal avec le semiconducteur comme le travail de sortie de ce dernier est supérieur à celui du métal une courbure de bande s'installe dans le semiconducteur (région désertée de trous). Le régime d'équilibre est atteint lorsque les niveaux de Fermi s'alignent et le diagramme énergétique est représenté sur la figure V.2.

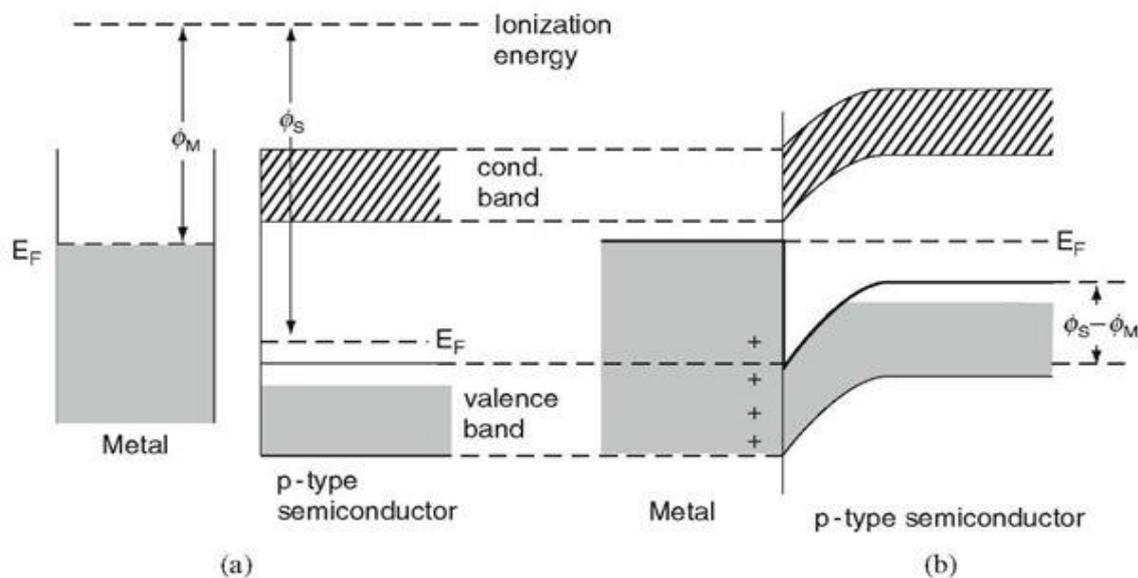


Figure V.2 Contact métal-semiconducteur (de type p) à l'équilibre thermodynamique (reproduit à partir de <http://what-when-how.com/electronic-properties-of-materials/semiconductors-electrical-properties-of-materials-part-3/>).

Au contact entre la goutte de Ga et le GaAsP il apparait donc une zone de charge d'espace négative dans le semiconducteur. Cette zone de charge s'accompagne d'une courbure vers le bas des bandes de valence et de conduction (du semiconducteur vers le métal). Lorsqu'on polarise le contact avec une tension positive la courbure augmente et la zone de charge d'espace s'élargit. Dans ces conditions, les paires électron-trous créés par le faisceau d'électron dans l'expérience EBIC sont séparées efficacement par le champ du contact Schottky et on détecte donc un courant négatif dans la région proche de la goutte de Ga. Sur la figure V.3(a) on n'observe pas de

signal EBIC en polarisation négative (condition d'aplatissement du champ au contact Schottky), mais on observe bien un courant induit négatif en polarisation positive (condition d'amplification du champ au contact Schottky). Ce résultat confirme donc notre hypothèse concernant le type de dopage du Be dans les nanofils de GaAsP. Il est parfois possible de détecter un signal provenant du contact Schottky même sans tension appliquée. Cependant, dans le cas des nanofils GaAsP nous n'avons pas pu observer de signal EBIC à tension nulle. Ceci est probablement dû à la faible courbure de bande vers la goutte de Ga qui nécessite d'être amplifiée en appliquant une tension externe pour pouvoir produire un signal EBIC mesurable.

Je note également l'absence de signal à l'interface entre le nanofil et le substrat Si dopé n. On peut juste distinguer une très légère coloration plus claire (c.-à-d. un signal opposé à celui observé à l'interface nanofil/goutte de Ga) au pied du fil pour une tension de polarisation de -2V, cependant ce signal est comparable au niveau du bruit et donc peut être un artefact. A priori nous pouvons nous attendre à obtenir une jonction p-n entre le substrat dopé n et le nanofil dopé p. L'absence (ou l'extrême faiblesse) du signal EBIC à cette interface est un peu surprenante. C'est probablement dû à un niveau de dopage très élevé dans le substrat et dans le pied du nanofil. Cette hétérojonction se comporte alors comme une diode tunnel et ne produit pas de signal EBIC.

Sur la figure V.3(b) nous avons tracé le profil du courant à la tension de polarisation de +2 V. Le profil du contraste MEB est également tracé pour permettre de bien localiser l'interface GaAsP/Ga. La valeur maximale de ce courant est de l'ordre de -11 μ A. Le courant est localisé à l'interface Ga/GaAsP comme attendu pour une diode Schottky. Rappelons enfin qu'à l'aide du profil de courant on peut estimer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (c.-à-d. les électrons dans le cas du dopage Be) en faisant un ajustement exponentiel. Cette longueur est environ égale à 70 nm.

En somme, lorsque l'on dope le GaAsP avec le Be, le dopage résultant est de type p. Ce résultat a été confirmé sur plusieurs nanofils.

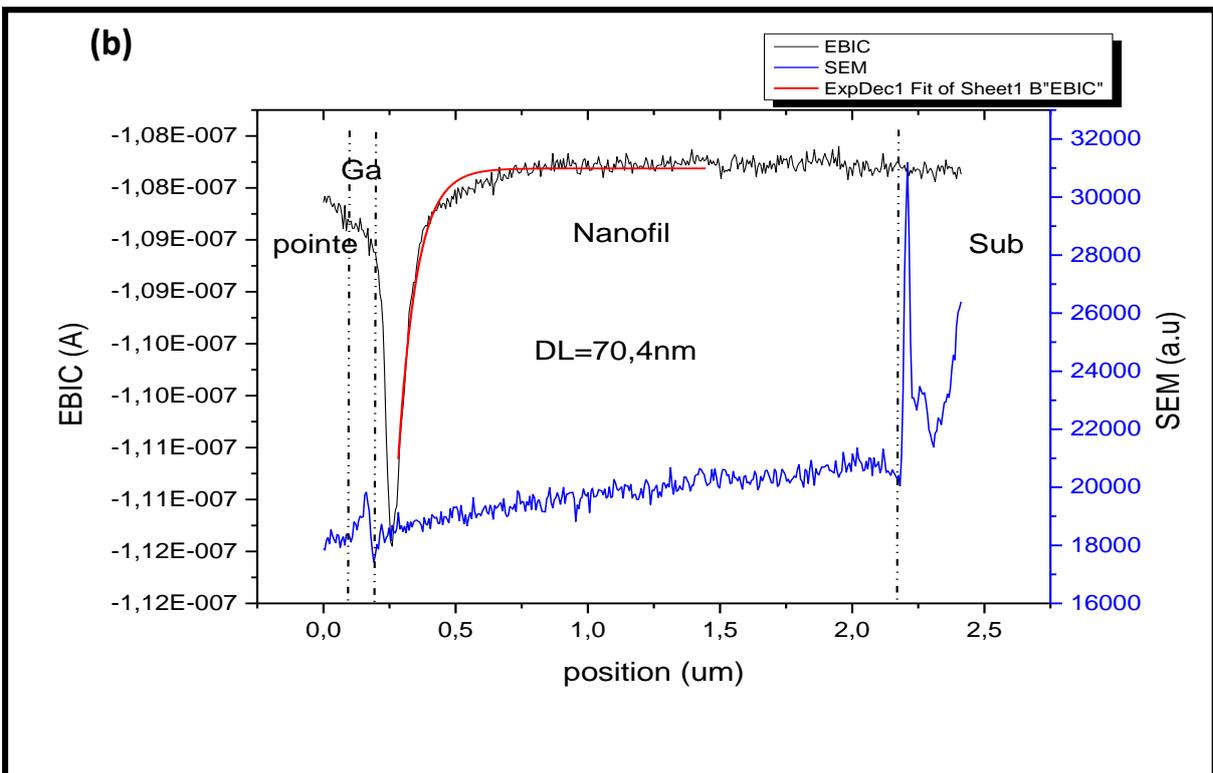
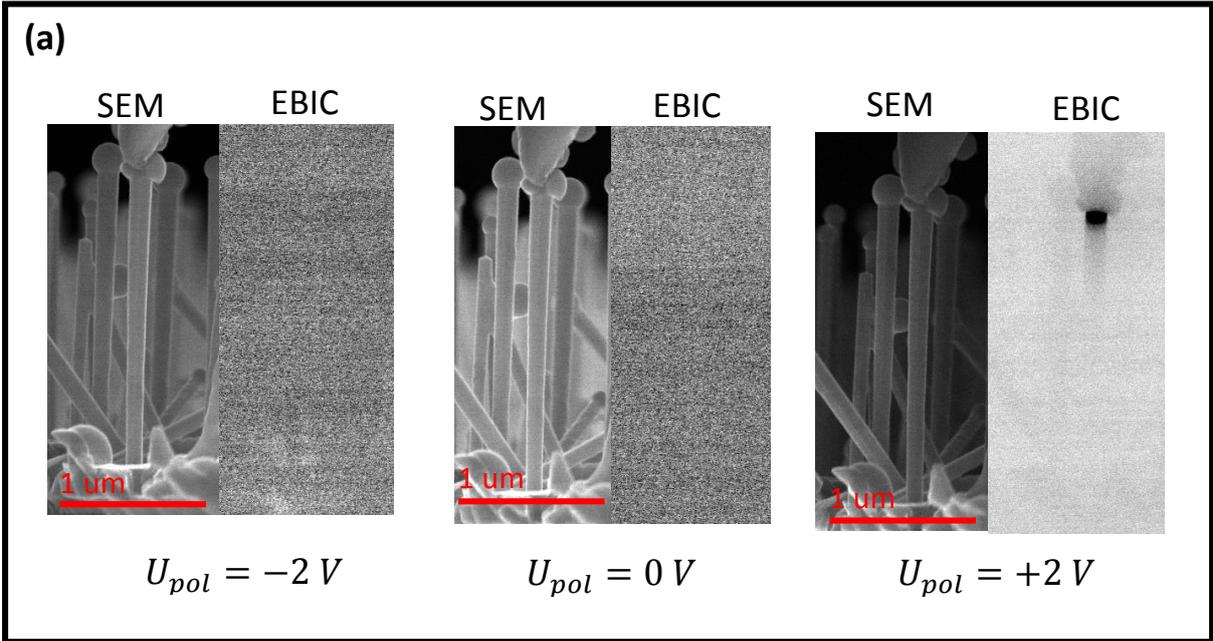


Figure V.3(a) Images MEB(à gauche) et EBIC(à droite) des nanofils de GaAsP dopés au Be à différentes tensions de polarisations ;

(b) profil de courant EBIC (noir) et profil du contraste MEB (bleu) pour la tension de polarisation +2V.

B. Etudes des nanofils de GaAsP dopés au Si

1. Croissance des nanofils GaAsP dopés au Si

Pour la croissance des nanofils de GaAsP dopé au Si toutes les étapes sont similaires aux nanofils dopés au Be, la seule différence réside dans la nature du dopant. La température de la cellule du Si est de $T = 1150^{\circ}\text{C}$ et la durée de la croissance est de 30 minutes.

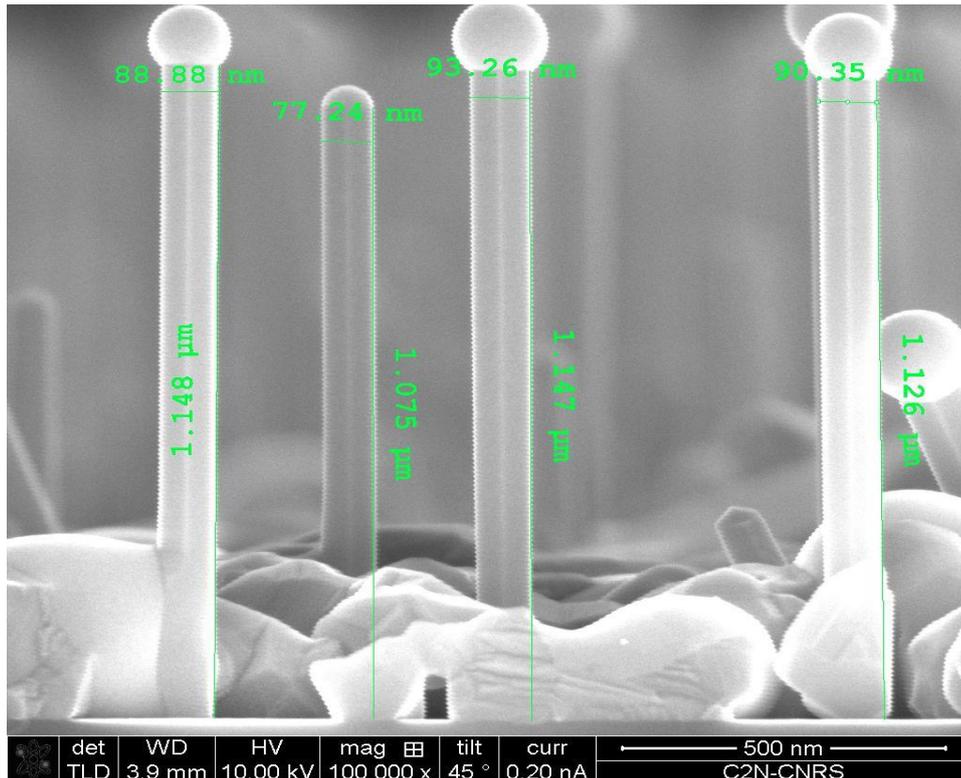


Figure V.4 Image MEB des nanofils de GaAsP dopés au Si après la croissance.

2. Caractérisation EBIC des nanofils GaAsP dopés au Si

Après la croissance des nanofils de GaAsP dopés au Si sur substrat de silicium dopé n nous avons procédé à la caractérisation EBIC de l'échantillon afin de déterminer le type de dopage. Sur la figure V.3(a) on observe l'apparition d'un signal EBIC qui est différent en fonction du signe de la polarisation. En fait, en polarisation positive le signal est localisé à l'interface nanofil/Si (contraste claire) tandis qu'en polarisation négative le signal est déplacé vers l'interface Ga/GaAsP (contraste foncé). Comme dans le cas précédent, pour faire une étude sur le type de dopage dans le GaAsP dopé au Si, nous allons faire l'hypothèse que le dopage du semiconducteur est de type n. Au contact

entre le métal (Ga) et le semiconducteur (GaAsP) il se crée une zone de déplétion dans ce dernier et il apparaît une courbure de bande vers le haut du semiconducteur vers le métal (figure V.5).

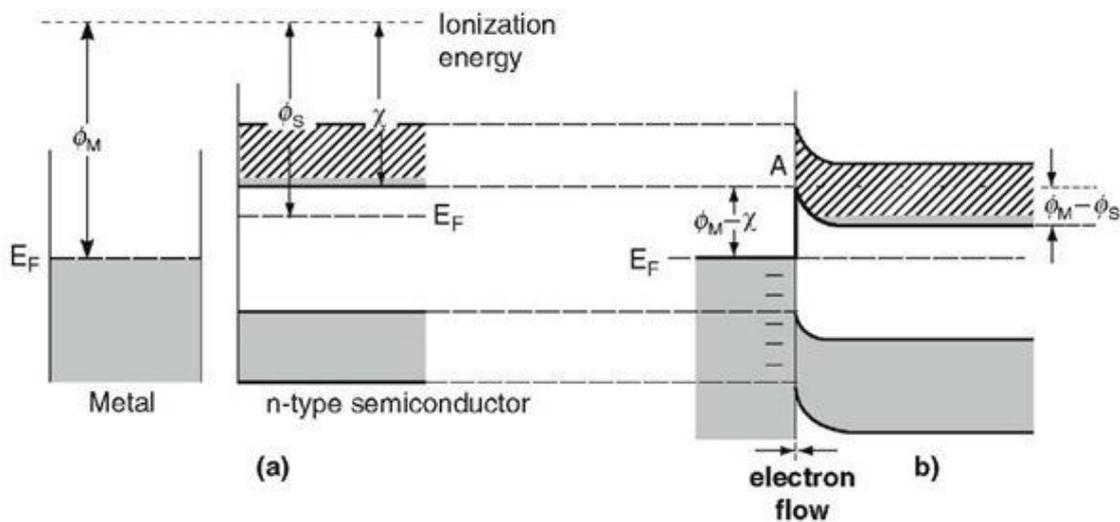


Figure V.5 contact métal-semiconducteur(n) à l'équilibre thermodynamique (reproduit à partir de <http://what-when-how.com/electronic-properties-of-materials/semiconductors-electrical-properties-of-materials-part-3/>).

Lorsqu'on polarise la structure par une tension semiconducteur-métal négative, la courbure de bande est amplifiée. Les paires électron-trou créées dans la zone de charge d'espace sont efficacement séparées par le champ au voisinage du contact Schottky et produisent ainsi un signal EBIC. Sur la figure V.7 on observe un signal EBIC à $U_{pol} = -1,5 V$ ce résultat est en accord avec notre hypothèse sur le type de dopage. Le profil de courant EBIC le long de l'axe est montré sur la figure I.7 b.

Je note qu'un faible signal EBIC se maintient en l'absence de polarisation (voir la figure V.7 au milieu), cependant ce signal est très faible et proche du niveau de bruit.

En polarisant la structure par une tension positive la courbure de bande à l'interface nanofil/goutte de Ga s'aplatie et le signal EBIC à cette interface disparaît. En revanche, en polarisation positive $U_{pol} = +1,5 V$ un autre signal EBIC du signe opposé apparaît à l'interface substrat/nanofil. Ce signal pourrait être expliqué par l'alignement de bande à l'interface *GaAsP/Si*. La discontinuité de bande (et probablement la différence du niveau de dopage) induit une séparation des porteurs à l'interface et l'apparition d'une courbure de bande. La figure V.6 montre à titre indicatif un calcul réalisé avec le logiciel Nextnano pour une interface entre un Si fortement dopé n et un GaAsP faiblement dopé n. Quand la courbure de bande dans le GaAsP est amplifiée par une tension de polarisation extérieure, un signal EBIC apparaît comme dans le cas illustré sur la figure V.7 à droite et sur le profil de courant EBIC sur la figure V.7 b à droite.

A partir de ces mesures, je peux conclure que le dopage du Si dans les nanofils de GaAsP est bien de type n.

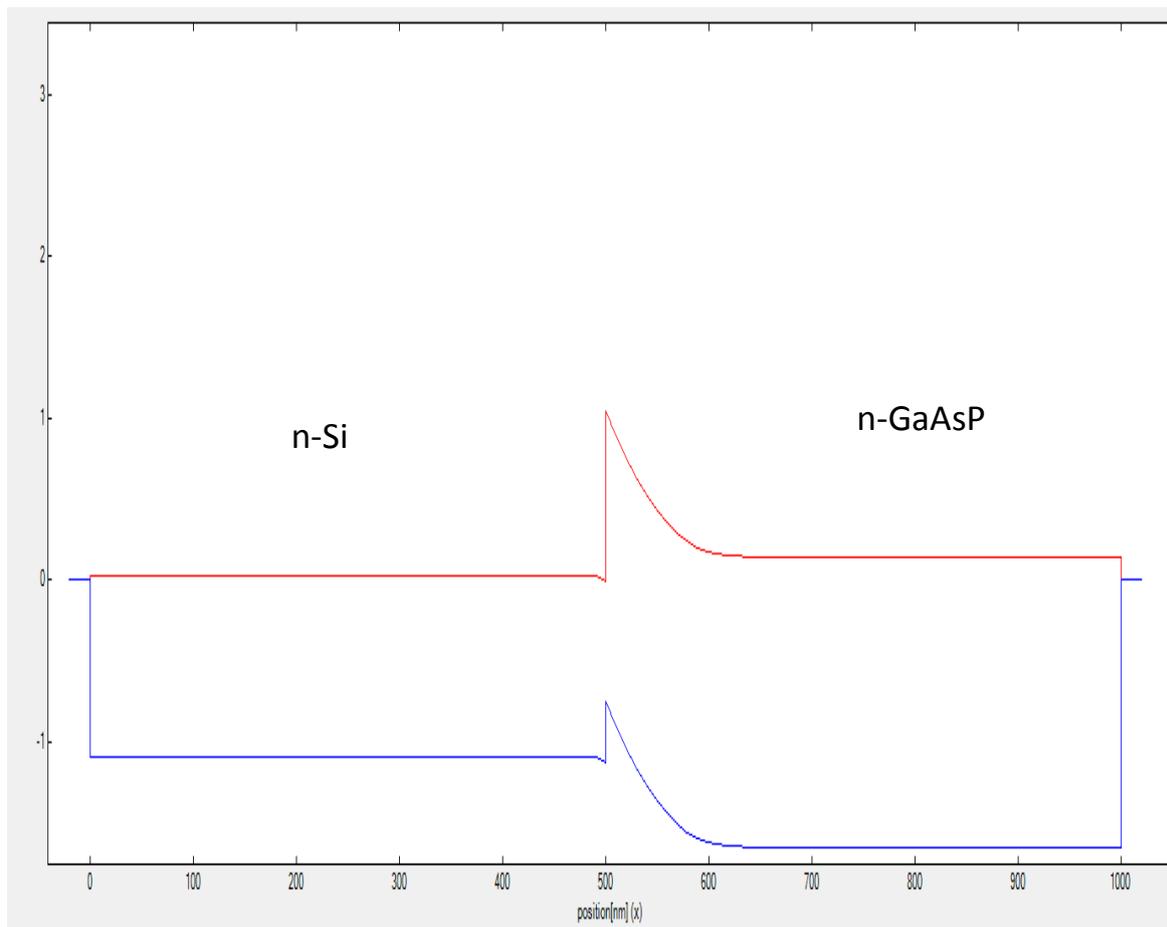


Figure V.6 Structure schématique, réalisée à l'aide du logiciel Nextnano, des bandes des nanofils de l'interface n-Si/n-GaAsP

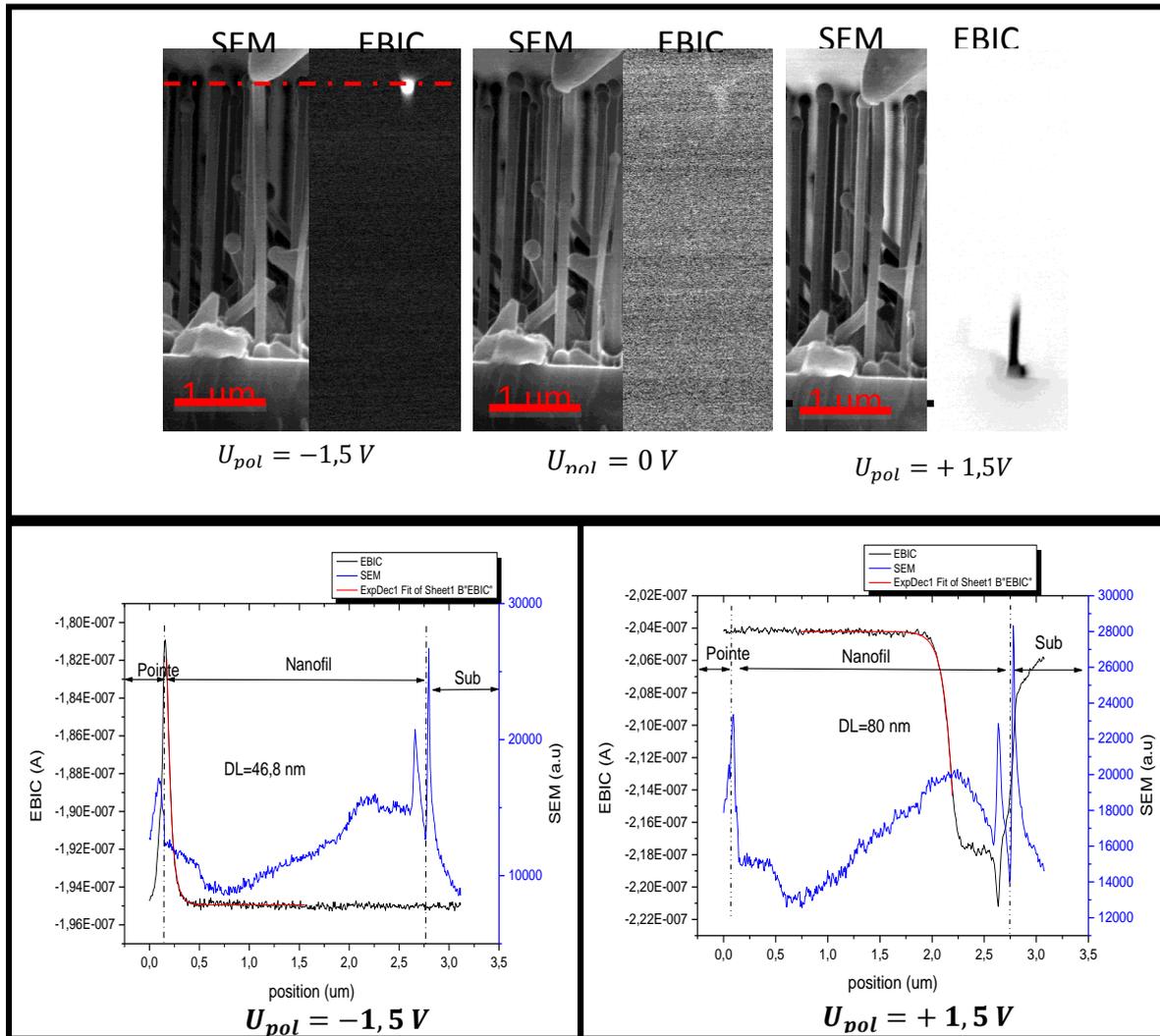


Figure V.7(a) Images MEB (à gauche) et EBIC (à droite) de nanofils de GaAsP dopés au Si à différentes tensions de polarisation, (b) profil de courant pour les tensions de polarisation -1,5 V et +1,5 V.

III. Caractérisations électriques des nanofils p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné.

A. Croissance et caractérisation EBIC des nanofils à jonction axiale p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné

Ayant confirmé le type du dopage, nous avons procédé à la réalisation d'une structure p-i-n pour la cellule solaire. La structure des nanofils de GaAsP est de type axiale, p-i-n. Ils sont crûs sur un substrat Si patterné par lithographie électronique. Les nanofils ont été épitaxiés par la méthode VLS-EJM. Les dopants utilisés pour les dopages de

type n et type p sont respectivement le Si et le Be et la température de leurs cellules sont 1150°C et 700°C. Au moment de la nucléation des nanofils de GaAsP on ouvre le flux de Si pendant 6 minutes pour former le segment dopé n, ensuite on coupe le flux pendant 6 minutes pour créer une zone intrinsèque et enfin on ouvre le flux de Be pendant 6 minutes pour doper les parties supérieures des nanofils de type p. La durée totale de la croissance est de 18 minutes : 6 minutes pour la région dopée n, 6 minutes pour la région intrinsèque et 6 minutes pour la région dopée p. A la fin de la croissance on obtient une longueur des nanofils égale à 1,8 μm . Nous avons vérifié que mise à part l'étape de nucléation, la vitesse de croissance est constante dans le temps et indépendante du dopage. La longueur totale correspond donc à 0,6 μm pour chaque région (p-i-n) du nanofil.

Sur la figure V.8 a), je donne une description schématique des nanofils de GaAsP crûs sur Si. La température de la cellule de Ga avoisine 947°C et la pression du flux est de $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mBar}$. La vitesse de croissance des nanofils de GaAsP est estimée à $1,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ et la longueur totale est environ égale à 1,8 μm . Sur la figure V.8 b) je montre les images MEB des nanofils de GaAsP après croissance. On observe une bonne verticalité des nanofils (supérieure à 80% sur l'ensemble de l'échantillon) avec des morphologies identiques entre eux.

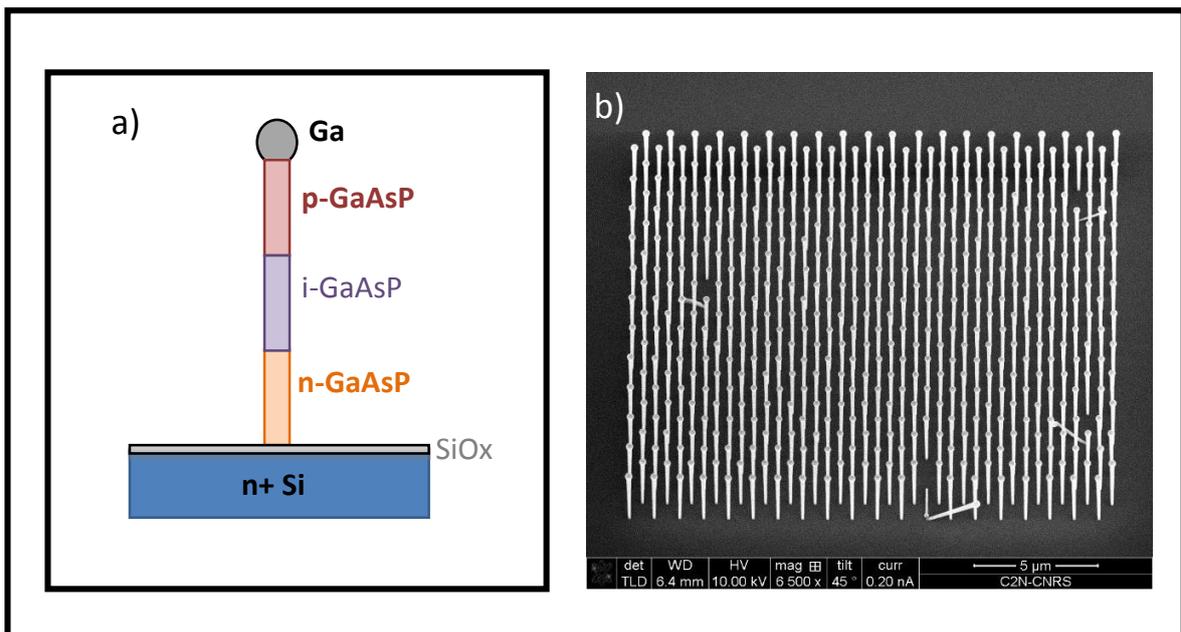


Figure V.8 a) Description schématique des nanofils à jonction axiale n-GaAsP/i-GaAsP/p-GaAsP sur Si patternné,
b) Image MEB des nanofils à jonction axiale n-GaAsP/i-GaAsP/p-GaAsP sur Si

Sur la figure V.9 a), j'ai mis côte à côte les images MEB et la cartographie EBIC à différentes tensions de polarisations des nanofils individuels GaAsP n-i-p. (Les nanofils

apparaissent un peu penchés à cause des effets de charge pendant l'acquisition des images.) On observe un signal EBIC (contraste clair) dans la partie inférieure du fil à tension nulle et à des tensions négatives. Le signe du courant induit correspond bien à ce que nous attendons pour une jonction n-p. Le signal est localisé dans l'espace à une tension de -3 V et il est plus étendu à la tension de 0 V. Considérant la localisation du signal et le contraste observé dans l'image MEB (ce contraste est dû au dopage), j'interprète ce signal comme provenant de l'interface entre le segment dopé n et le segment intrinsèque. On constate que de façon surprenante, le signal EBIC ne couvre pas toute la zone intrinsèque mais est plutôt localisé à l'interface intrinsèque et la région dopée n. Cela indique que la région nominale intrinsèque ne l'est pas, et qu'elle reste dopée de type p. Je propose l'explication suivante : pendant la croissance du segment supérieur dopé Be, les atomes de Be diffusent et induisent un faible dopage p dans la région intrinsèque. Il est également possible qu'une coquille de GaAsP dopée Be se soit formée autour du nanofil et cette coquille modifie le dopage de la région intrinsèque vers un type p.

La figure V.9 b) montrant le profil EBIC le long de l'axe confirme cette hypothèse et montre que le profil de courant est centré à la position 1,3 μm à partir de la goutte de Ga correspondant à l'interface i-GaAsP/n-GaAsP. A partir du profil du courant on en déduit une longueur de diffusion des électrons dans le segment nominale intrinsèque et des trous dans la région dopée n égale à respectivement 148 nm et 156 nm.

Finalement, en polarisation positive à +2V la jonction p-n est aplatie et ne donne pas lieu au signal EBIC. En revanche, un signal est observé à l'interface entre le fil et la goutte de Ga, dû au contact Schottky en accord avec le résultat obtenu dans le paragraphe précédent.

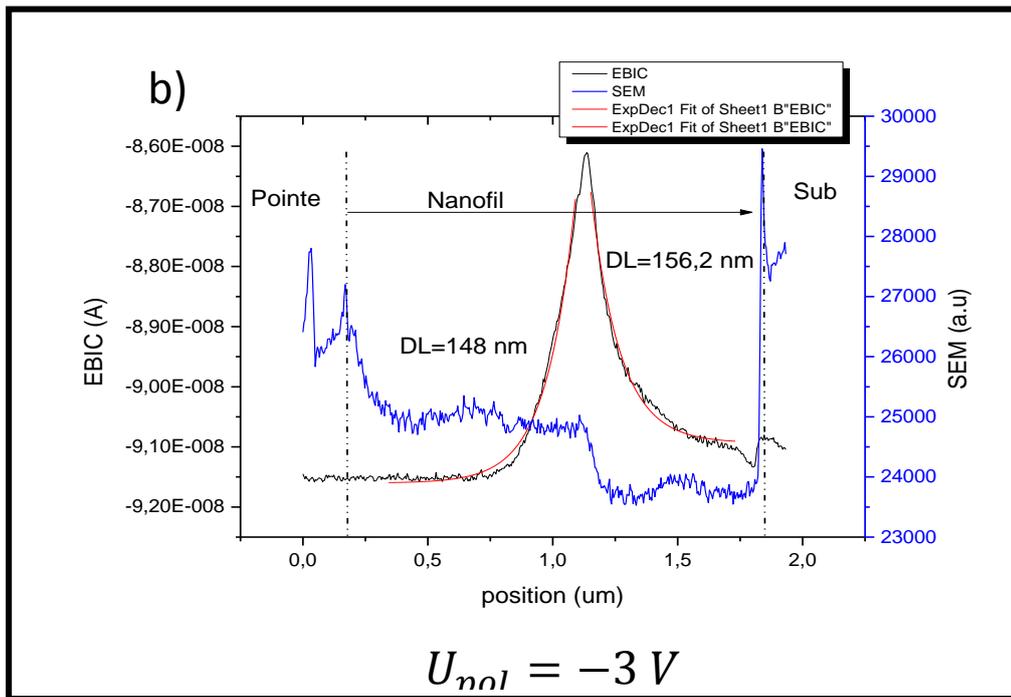
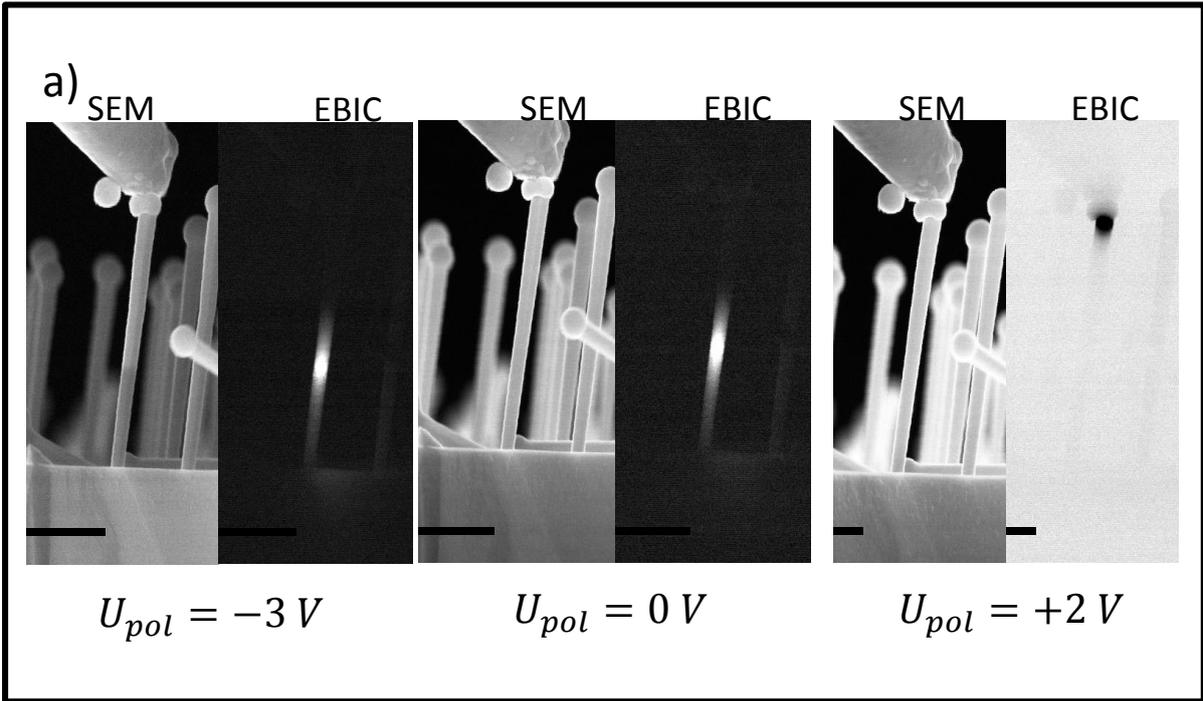


Figure V.9 a) Images MEB et cartographie EBIC à différentes tensions de polarisation, b) Profil de courant à la tension de polarisation de -3V. La courbe en noir représente le courant EBIC collecté et celle en bleu le signal MEB. La flèche indique la position du nanofil de la pointe jusqu'au substrat.

B. Fabrication et caractérisation de dispositifs à base d'ensemble de nanofils

1. Fabrication de dispositifs à base d'ensemble de nanofils à jonction axiale p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné

Pour la fabrication de dispositifs à base d'ensemble de nanofils de GaAsP, j'ai procédé au nettoyage de la surface à l'acétone suivi d'un bain d'isopropanol et d'un rinçage à l'eau déionisée. J'ai encapsulé les nanofils dans du polymère HSQ et j'ai ouvert les sommets en faisant une gravure RIE. Pour le dépôt d'ITO j'ai utilisé un masque physique avec des trous de différents diamètres (shadow mask) posés au-dessus des échantillons au moment de leur introduction dans la co-pulvérisation cathodique. Pour faire les caractérisations électriques j'ai déposé une petite goutte de la laque d'argent sur l'ITO pour le contact supérieur et sur le support métallique pour le contact inférieur.

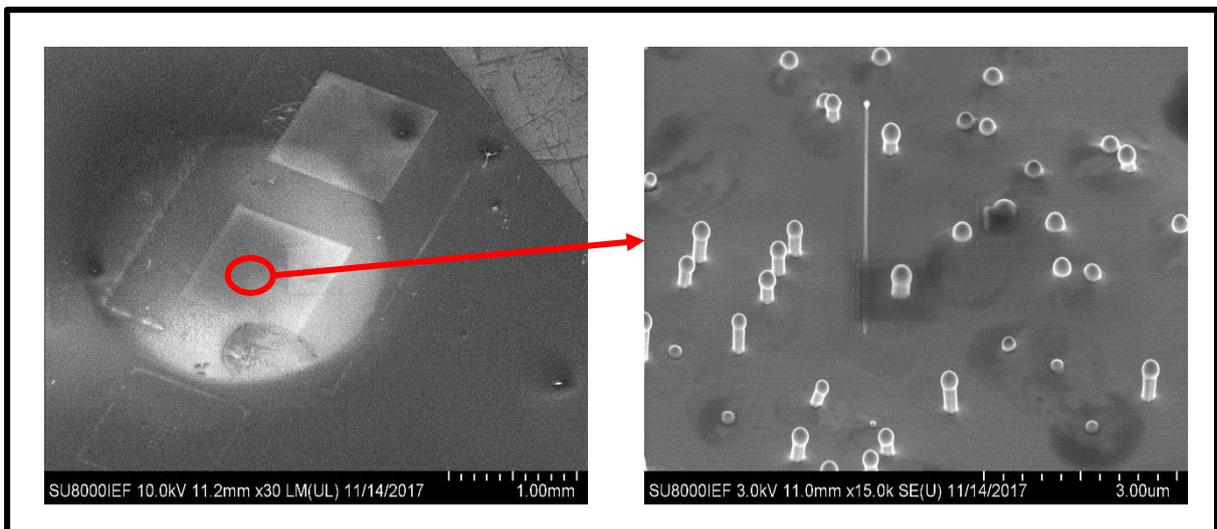


Figure V.10 Images MEB du dispositif à base d'ensemble de nanofils de GaAsP après le dépôt d'ITO. A gauche le disque blanc représente la surface de l'ITO, le carré blanc représente les motifs patternés contenant les nanofils de GaAsP. L'image à droite montre un grossissement de la surface de la méso entourée par le cercle rouge.

2. Caractérisation EBIC du dispositif à base d'ensemble de nanofils p-GaAsP/i-GaAsP/n-GaAsP sur Si patterné

Sur la figure V.11 je montre deux images MEB et EBIC de nanofils contactés par l'ITO avec un diamètre du cercle de $\sim 2,3 \text{ mm}$. Les conditions expérimentales pour réaliser ces images sont : une tension d'accélération de 25 kV et un courant de faisceau de 10 μA . Aucune tension de polarisation externe n'a été appliquée. Une grande tension d'accélération est nécessaire car la zone générant un signal se situe à 1,3 μm de profondeur comme le montrent les analyses EBIC des fils uniques. On observe sur

ces images qu'environ 85% des nanofils génèrent un signal EBIC (ceci sans polarisation externe). Toutefois parmi les nanofils présents sur l'image MEB on distingue deux types de contraste : des nanofils clairs et d'autres plus sombres. En comparant l'image MEB à celle de l'EBIC on voit que plus de 90% des nanofils clairs génèrent un signal EBIC contre environ 20% pour les nanofils sombres. Une explication plausible pour comprendre l'origine des nanofils sombres est le fait que l'épaisseur du HSQ n'est pas homogène sur l'ensemble de nanofils et par conséquent certains nanofils ne sont pas ouverts au sommet et ne sont pas contactés par l'ITO.

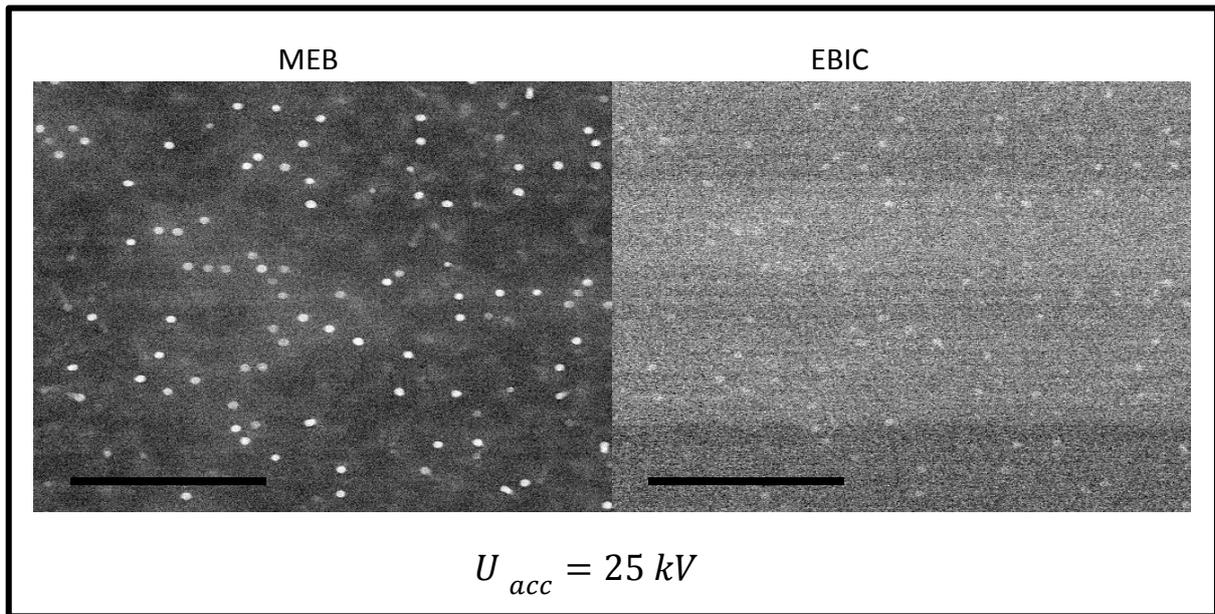


Figure V.11 Images MEB (à gauche) et cartographie EBIC (à droite) d'ensemble des nanofils de GaAsP sur Si patterné à la tension d'accélération de 25 kV.

3. Caractérisation électrique courant-tension sous lampe halogène

Après avoir fabriqué des dispositifs à base d'ensemble de nanofils de GaAsP contenant une jonction axiale p-i-n sur Si patterné et après leur caractérisation EBIC, j'ai mesuré les caractéristiques courant-tension en utilisant un source mètre Keithley 2636, dans le noir et sous illumination. L'illumination a été réalisée à l'aide d'une lampe halogène délivrant une puissance de $35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

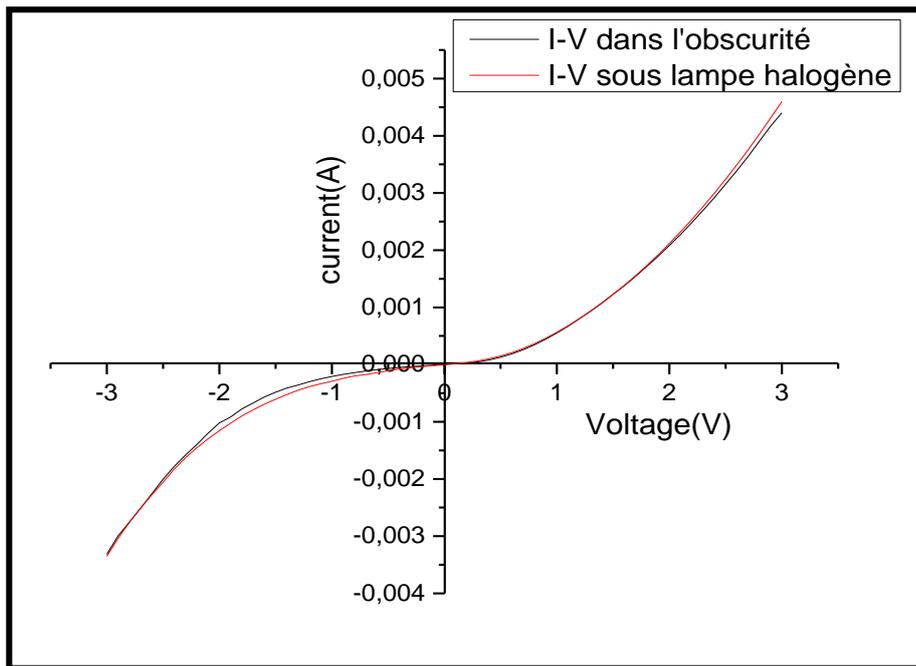


Figure V.12 Caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination halogène du dispositif à base des nanofils de GaAsP sur Si patternné.

Les caractéristiques courant-tension de l'échantillon sont représentées sur la figure V.12. On observe que la caractéristique courant-tension est celle d'une diode avec un fort courant de fuite. Sur la courbe courant-tension on n'observe pas de photocourant sous illumination. Ceci est dû aux forts courants direct et inverse, le photocourant est négligeable à cette échelle. On peut le faire apparaître par une mesure différentielle. Cependant, son niveau est très faible ce qui n'est pas compatible avec une conversion efficace de l'énergie solaire.

Plusieurs facteurs ont empêché la réalisation d'un dispositif efficace. L'absence de photocourant peut avoir plusieurs raisons notamment une structure interne des nanofils non-optimale mais aussi la recombinaison de surface qui rentre en compétition avec la collecte des porteurs. Les fissures qui apparaissent après le recuit du HSQ peuvent aussi être la raison du mauvais fonctionnement. En effet, si ces fissures atteignent la surface du substrat, cela crée un court-circuit empêchant la génération photovoltaïque. Cependant, si un tel court-circuit macroscopique existait, on s'attendrait à un niveau de courant plus élevé que le résultat reporté dans la figure V.12. Sur la figure V.8 a) on observe la présence des nanofils obliques qui eux aussi peuvent être à l'origine du fort courant de fuite. En effet, à cause de la directivité des flux dans l'épitaxie EJM, une forte croissance radiale est attendue dans les fils obliques qui par conséquent donnerait lieu au contact entre le segment supérieur dopé Be et le substrat. Ce court-circuit au niveau des nanofils obliques réduirait le photocourant

généralisé par l'ensemble des fils. Pour confirmer cette hypothèse il serait judicieux de faire une caractérisation EBIC sur les nanofils obliques ce que nous n'avons malheureusement pas pu faire dans le cadre de ce travail.

4. Caractérisation optique par photoluminescence des nanofils GaAsP avec et sans coquille passivante de GaP

Pour faire une étude comparative des nanofils de GaAsP avec et sans coquille passivante nous avons épitaxié deux échantillons : des nanofils de GaAsP sur Si patterné contenant une coquille passivante de GaP et un échantillon identique, mais sans coquille GaP. La figure V.13 montre les spectres de photoluminescence à température ambiante des deux échantillons. Le spectre des nanofils avec coquille passivante de GaP présente deux pics : le pic à 1,82 eV correspond à la luminescence du GaAsP et le pic à plus haute énergie (1,95 eV). Ce deuxième pic est attribué à une croissance radiale de GaAsP qui accompagne la croissance axiale, mais qui est caractérisée par une composition d'alliage légèrement différente. Les nanofils de GaAsP sans coquille passivante possèdent un pic large centré à 1,82 eV avec un épaulement à haute énergie qui correspondrait aussi au dépôt radial. L'information principale montrée par la figure V.13 est la grande différence d'intensité entre les spectres de PL des nanofils avec et sans coquille passivante. En effet les nanofils de GaAsP possédant une coquille passivante de GaP ont une intensité de luminescence 20 fois supérieure à celle des nanofils sans passivation de surface. Des études plus poussées utilisant la cathodoluminescence et la photoluminescence résolue en temps ont permis de confirmer et analyser en détail cette exaltation de la luminescence qui s'accompagne d'une augmentation de la durée de vie [24]. La prochaine étape sera la réalisation d'une cellule complète utilisant des nanofils avec une coquille passivante.

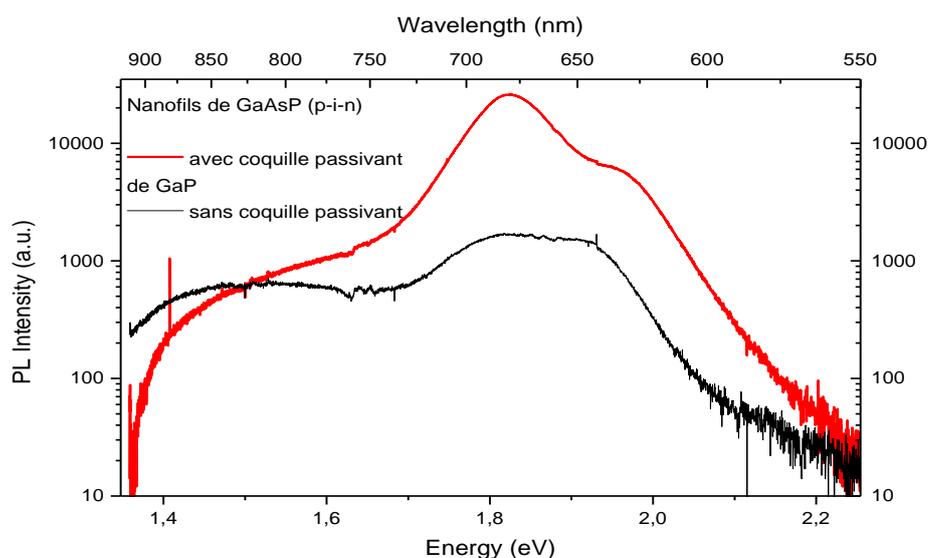


Figure V.13 Spectre de PL des nanofils de GaAsP avec et sans coquille de GaP passivante à température ambiante.

IV. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre j'ai étudié des nanofils de GaAsP contenant une jonction p-i-n axiale sur Si patterné en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques. Dans la première partie j'ai présenté l'analyse du type de dopage obtenu avec les dopants Si et Be. Les nanofils ont été crûs par EJM utilisant la méthode VLS auto-catalysée sur un substrat Si patterné. A partir des analyses EBIC des nanofils uniques nous avons déterminé dans le cas du Be un dopage de type p et dans le cas du Si un dopage de type n. L'analyse EBIC des nanofils uniques de GaAsP contenant une jonction p-i-n a permis de déterminer un signal photovoltaïque localisé à l'interface n-GaAsP/i-GaAsP. Cette localisation du signal est due à la diffusion du dopant Be dans la zone intrinsèque modifiant ainsi la structure des nanofils. Après la fabrication de dispositif à base d'ensemble de nanofils de GaAsP nous avons réalisé des mesures EBIC à haute tension d'accélération (25 kV). Nous avons observé sur l'ensemble de l'échantillon que plus de 85% des nanofils donnaient un signal EBIC. Nous avons également réalisé des caractéristiques courant-tension sous illumination avec une lampe halogène. Cependant, à partir des caractéristiques courant-tension, on a constaté l'absence de génération photovoltaïque. Nous attribuons ce résultat négatif aux fuites importantes induites par les imperfections de l'échantillon (des nanofils non-verticaux ou bien des fissures dans la couche d'encapsulation). Enfin nous avons réalisé des mesures de photoluminescence sur des nanofils axiaux de GaAsP (p-i-n) avec et sans coquille passivante de GaP. La comparaison des spectres des deux structures nous a permis de démontrer une exaltation de l'intensité de PL avec la passivation.

L'absence de génération photovoltaïque dans notre cellule laisse à penser que l'on doit redessiner la structure, améliorer la verticalité de nanofils et la qualité de la couche d'encapsulation. En plus de ces améliorations, il faut aussi appliquer la passivation de surface au dispositif macroscopique et réaliser une cellule à base de nanofils contenant une coquille passivante de GaP. Pour ce faire il faut légèrement modifier la procédure de fabrication pour graver la partie supérieure de la coquille GaP pour pouvoir prendre un contact de bonne qualité sur le segment de GaAsP dopé Be. En plus, il serait judicieux de réduire la zone dopée p car cette zone est caractérisée par une faible longueur de diffusion des électrons et donc introduit des pertes.

Bibliographie du chapitre

- [1] M. T. Borgstrom et al 2011 IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. [17 1050](#)
- [2] B. M. Kayes, H A Atwater and N S Lewis 2005 J. Appl. Phys. [97 114302](#)
- [3] F. Glas 2006 Phys. Rev. B [74 121302](#)
- [4] T. Martensson et al 2004 Nano Lett. [4 1987](#)
- [5] X-Y. Bao et al 2008 Nano Lett. [8 3755](#)
- [6] B. Yu Samsonenko et al 2011 Semiconductors [45 431](#)
- [7] E. Uccelli et al 2011 Nano Lett. [11 3827](#)
- [8] O. L. Muskens, J G Rivas, R E Algra, Bakkers E P A M and A Lagendijk 2008 Nano Lett. [8 2638](#)
- [9] M. D. Kelzenberg et al 2010 Nature Mater. [9 239](#)
- [10] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang and C. M. Lieber 2007 Nature [449 885](#)
- [11] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng and C. M. Lieber 2008 Nano Lett. [8 3456](#)
- [12] E. C. Garnett and P. Yang 2008 J. Am. Chem. Soc. [130 9224](#)
- [13] C. Colombo, M. Hei, M. Graetzel and Fontcuberta and A Morral 2009 Appl. Phys. Lett. [94 173108](#)
- [14] Y. Dong, B. Tian, T. J. Kempa and C. M. Lieber 2009 Nano Lett. [9 2183](#)
- [15] M. Heurlin, P. Wickert, S. Falt, M. T. Borgstrom, K. Deppert, Samuelson and M. H. Magnusson 2011 Nano Lett. [11 2028](#)
- [16] J. A. Czaban, D. A. Thompson and R. LaPierre 2009 Nano Lett. [9 148](#)
- [17] G. E. Cirlin et al 2010 Nanoscale Res. Lett. [5 360](#)
- [18] R. LaPierre 2011 J. Appl. Phys. [109 034311](#)
- [19] R. LaPierre 2011 J. Appl. Phys. [110 014310](#)
- [20] T. J. Grassman, M. R. Brenner, M. Gonzalez, A. M. Carlin, R. R. Unocic, R. R. Dehoff, M. J. Mills and S. A. Ringel 2010 IEEE Trans. Electron Devices [57 3361](#)
- [21] P. K. Mohseni and R. R. LaPierre 2009 Nanotechnology [20 025610](#)
- [22] P. K. Mohseni, C. Maunders, G. A. Botton and R. LaPierre 2007 Nanotechnology [18 445304](#)
- [23] F. Matteini, G. Ttncolu, H. Potts, F. Jabeen, & Fontcuberta i Morral, A. Wetting of Ga on SiO_x and Its Impact on GaAs Nanowire Growth. *Crystal Growth & Design* **15**, 3105–3109 (2015).
- [24] C. Himwas, S. Collin, P. Rale, N. Chauvin, G. Patriarche, F. Oehler, F. H. Julien, L. Travers, J.-C. Harmand, M. Tchernycheva Nanotechnology
- [25] Alberto Casadei « GaAs nanowires: from doping to plasmonic hybrid devices » thèse de doctorat, EPFL (2015)

Conclusion générale

Ce travail de thèse visait le développement de dispositifs à base des nanofils III-V sur silicium pour le photovoltaïque. J'ai d'abord rappelé les propriétés et les méthodes d'élaborations des nanofils III-V ainsi que les généralités et l'état de l'art des cellules solaires. Les avantages des cellules photovoltaïques à base des nanofils III-V, comparés aux couches 2D sont nombreux notamment la relaxation des contraintes, la collecte efficace des porteurs de charge et le piégeage de la lumière. L'équipe de S. Samuelson de l'université de Lund a obtenu un rendement record avoisinant 15% pour des cellules à base de nanofils de GaAs. Toutefois un rendement théorique de 33.8% a été calculé par R. Lapierre et al. montrant les efforts importants à réaliser pour approcher ce résultat record dans le domaine des nanofils III-V pour le photovoltaïque. Dans mon manuscrit, dans un premier temps j'ai détaillé toutes les étapes de fabrication des dispositifs à base d'ensemble des nanofils pour les applications photovoltaïques. La fabrication est importante pour les performances des dispositifs car le fonctionnement des cellules en dépend fortement. Par exemple, le choix du matériau de remplissage pour l'isolation électrique et le support mécanique est de grande importance et son optimisation est indispensable. Après plusieurs tests nous avons opté pour le BCB comme matériau de remplissage. L'ohmicité du contact est critique pour permettre une collecte efficace des porteurs. Dans cette optique, j'ai optimisé la procédure de nettoyage de surface avant le dépôt du contact transparent et j'ai veillé à la transparence et à la bonne conduction de l'ITO.

Dans un deuxième temps, nous avons mené la caractérisation des cellules solaires à base de nanofils de GaN sur silicium. Lors de la croissance des nanofils de GaN une fine couche tampon d'AlN est déposée sur le substrat de silicium dans le but d'améliorer la verticalité des nanofils. La température élevée nécessaire à la croissance des nanofils de GaN a permis la diffusion de l'Al dans le substrat de silicium modifiant ainsi la nature de ce dernier. Cette modification locale a changé le type de dopage de la couche surfacique de Si et une jonction p-n est apparue de façon non intentionnelle dans le substrat. C'est l'apparition de cette jonction qui est à l'origine de l'effet photovoltaïque de la cellule. La caractérisation optique a permis de confirmer cette hypothèse tandis que la caractérisation électrique sous illumination solaire a permis de calculer une efficacité de conversion de 2.7%. La présence de la jonction p-n dans le substrat de Si due à la diffusion d'Al ouvre la voie au développement de cellules solaires tandems d'*InGaN/Si*.

J'ai ensuite présenté l'étude de nanofils à jonction radiale de GaAs et d'AlGaAs sur silicium pour le photovoltaïque. Les nanofils de GaAs et d'AlGaAs étudiés sont des structures de type p-n radiales en vue de leur utilisation comme couche supérieure de la cellule solaire tandem III/V sur Si. Après avoir fabriqué les cellules solaires à base d'ensemble de nanofils de GaAs, nous avons effectué leur caractérisation électrique par la microscopie EBIC. Cette cartographie EBIC a révélé la présence d'une barrière Schottky à l'interface ITO/nanofil. Cette barrière rentre en compétition avec le courant induit par la jonction p-n. Un traitement thermique a permis de réduire de façon efficace l'effet de la barrière Schottky ce qui a été mis en évidence par la cartographie EBIC.

Nous avons ensuite procédé à l'optimisation de la structure interne des nanofils. Cette optimisation prépare le terrain pour la réalisation d'une cellule tandem III-V sur Si. Finalement j'ai présenté l'étude de nanofils à jonction axiale de GaAsP sur Si pour les dispositifs photovoltaïques. Les nanofils de GaAsP étudiés contiennent une jonction p-i-n et sont épitaxiés sur un substrat Si patterné. L'analyse EBIC sur des nanofils uniques de GaAsP a permis de mettre en évidence un signal EBIC localisé à l'interface n-GaAsP/i-GaAsP. Cette localisation du signal pourrait être due à la diffusion du dopant dans la zone intrinsèque modifiant ainsi son dopage et la structure électrique des nanofils (c.-à-d., la jonction devient de nature effective n-p-p). Après la fabrication de dispositifs à base d'ensemble de nanofils de GaAsP nous avons réalisé des mesures EBIC à haute tension d'accélération (25 kV). Les mesures ont permis de conclure que 85% des nanofils donnent un signal EBIC. Toutefois les mesures électriques sous lampe halogène montrent l'absence d'effet photovoltaïque. Ce résultat négatif est attribué aux fuites importantes induites par les imperfections de l'échantillon (des nanofils non-verticaux ou bien des fissures dans la couche d'encapsulation). Pour obtenir une génération photovoltaïque dans les cellules à nanofils GaAsP plusieurs paramètres sont à revoir notamment la verticalité des nanofils, la qualité des matériaux d'encapsulation et la structure. En plus de ces futures améliorations, il faudrait aussi procéder à une passivation de la surface pour réduire les pertes de recombinaison non-radiative et réaliser une cellule à base de nanofils contenant une coquille passivante de GaP. La suite de l'étude des nanofils de GaAsP pour le développement des dispositifs photovoltaïques en prenant en compte ces améliorations fait l'objet de la thèse d'Omar Saket dans notre équipe.

Titre : Développements des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque

Résumé : Depuis une vingtaine d'année les nanofils des semiconducteurs suscitent un intérêt majeur pour des applications diverses grâce à leurs propriétés optoélectroniques particulières. Dans le domaine du photovoltaïque ils présentent aussi un atout majeur. La combinaison du fort coefficient d'absorption des semiconducteurs III-V et le faible coût des substrats de silicium permettraient la réalisation des cellules photovoltaïques à faible coût et à haut rendement. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse qui visait le développement des dispositifs à base des nanofils III-V pour le photovoltaïque. Dans une première partie, les techniques de nanofabrication pour la réalisation des dispositifs à base d'ensemble de nanofils pour les cellules photovoltaïques sont présentées. Ensuite, la fabrication et la caractérisation de dispositifs à base d'ensembles de nanofils de GaN pour les applications photovoltaïques sont permis d'ouvrir la voie au développement des cellules solaires tandems d'InGaN/Si. Dans la suite des travaux on a étudié la croissance des nanofils de GaAs du type cœur-coquille sur Si ainsi que les étapes technologiques pour la fabrication des dispositifs à base d'ensemble de nanofils dans l'optique de préparer le terrain pour la réalisation d'une cellule tandem III-V sur Si. Enfin la croissance et la caractérisation électro-optique des nanofils contenant des jonctions axiales de GaAsP crues par la méthode VLS-EJM a permis de déterminer le type de dopage et l'optimisation de la structure en vue d'obtenir un effet photovoltaïque.

Mots clés : Semiconducteurs III-V, nanofabrication, photovoltaïques, GaN, cellule solaire tandem InGaN/Si, nanofil GaAs cœur/coquille, mode VLS-EJM, jonction axiale GaAsP.

Title: Developments of devices based on III-V nanowires for photovoltaics

Abstract: Over the past twenty years, semiconductor nanowires have attracted major interest for various applications thanks to their particular optoelectronic properties. The combination of the high absorption coefficient of the III-V semiconductors and the low cost of the silicon substrates would allow the realization of photovoltaic cells at low cost and high efficiency. It is in this context that this thesis was developed which focused on the development of devices based on III-V nanowires for photovoltaics. In a first part, the nanofabrication techniques for the realization of devices based on set of nanowires for photovoltaic cells are presented. Next, the fabrication and characterization of devices based on GaN nanowire arrays for photovoltaic applications is paving the way for the development of InGaN / Si tandem solar cells. In the following, we studied the growth of core-shell GaAs nanowires on Si as well as the technological steps for the fabrication of nanowire-based devices in order to prepare the ground for the realization of a tandem III-V cell on Si. Finally, the growth and electro-optical characterization of the nanowires containing axial junctions of raw GaAsP by the VLS-EJM method made it possible to determine the type of doping and the optimization of the structure in order to obtain a photovoltaic effect.

Keywords: Semiconductors III-V, nanofabrication, photovoltaics, GaN, InGaN / Si tandem solar cell, GaAs nanowires core/shell, VLS-EJM mode, GaAsP axial junction.

Université Paris-Saclay

Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

