

### Mesure par OCVD de la durée de vie des porteurs minoritaires dans des jonctions en GaSb, en GaAs et en Si: simulations et expérimentations

Antoine Lemaire

#### ► To cite this version:

Antoine Lemaire. Mesure par OCVD de la durée de vie des porteurs minoritaires dans des jonctions en GaSb, en GaAs et en Si: simulations et expérimentations. Matériaux. Université de Perpignan, 2019. Français. NNT: 2019PERP0031. tel-02490750

### HAL Id: tel-02490750 https://theses.hal.science/tel-02490750

Submitted on 25 Feb 2020  $\,$ 

**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.





Délivré par l' UPVD, Université de Perpignan Via Domitia

> Préparée au sein de l'école doctorale Energie et Environnement, ED305

Et de l'unité de recherche PROMES-CNRS, UPR 8521, PROcédés Matériaux et Energie Solaire

Spécialité : Sciences de l'ingénieur

Présentée par Antoine LEMAIRE

Mesure par OCVD de la durée de vie des porteurs minoritaires dans des jonctions en GaSb, en GaAs et en Si : simulations et expérimentations

Soutenue le 25 novembre 2019 devant le jury composé de

Y. ROUILLARD, MCF (HDR), UM2/IES, Montpellier J-F. GUILLEMOLES, DR (HDR), IPVF, Palaiseau P. CHRISTOL, Pr (HDR), UM2/IES, Montpellier H. CARRERE, MCF (HDR), INSA/LPCNO, Toulouse G. ALMUNEAU, CR (HDR), LAAS, Toulouse A. DOLLET, DR (HDR), PROMES, Perpignan A. PERONA, MCF, UPVD/PROMES, Perpignan M. CAUSSANEL, MCF, UPVD/PROMES, Perpignan

Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Directeur Co-directeur Co-encadrant



Para mi abuela Lolita et mon grand-père Jean

Le mal triomphe par l'inaction des gens de bien. Edmund Burke

### Déclarations

Je certifie sur l'honneur que ces travaux de thèse sont le fruit de mon travail. Toutes affirmations concernant le caractère novateur de mes travaux qui s'avèreraient être fausses, ne seraient dues qu'à un manque de connaissance de ma part. Je suis impliqué dans la SCIC CatEnR en tant que sociétaire et ambassadeur. J'atteste sur l'honneur que le contenu de ma thèse n'est aucunement lié à des intérêts privés quels qu'ils soient.

### Remerciements

Je tiens a remercier tout particulièrement Arnaud Perona pour m'avoir accompagné et soutenu au long de ces trois années de thèse aussi bien professionnellement que personnellement. Merci aussi pour les innombrables réunions et relectures qu'il a dû endurer. Je suis également très reconnaissant de la confiance qu'il m'a offerte en me choisissant. Il m'a permis de vivre cette expérience professionnelle particulière et unique.

Je remercie Matthieu Caussanel pour son implication dans les réunions que nous avons eues au cours de cette thèse. Je suis également reconnaissant de la confiance qu'il m'a accordée en m'offrant l'opportunité de dispenser pendant deux années ses TP de composants optoélectroniques. Je remercie Alain Dollet de m'avoir accueilli au laboratoire PROMES-CNRS et de m'avoir fait confiance tout au long de cette thèse. J'en profite aussi pour remercier Maxime Periez-Muzet, Dorian Gachon et Roland Bastardis pour leur confiance puisqu'ils m'ont permis d'enseigner en TD et en TP. Je remercie également Yasmine Lalau et Béatrice Plujat avec qui j'ai préparé certains TP. Je remercie également l'Université de Perpignan Via Domitia, mon employeur et PROMES, mon laboratoire d'accueil, pour la qualité des conditions de travail et l'ambiance conviviale qui règne. Je tiens également à remercier Laurent Thomas (équipe PPCM) et Stéphane Grieu (équipe COSMIC) pour avoir soutenu financièrement mes travaux et moralement ma position de candidat à l'école doctorale puis en tant que doctorant. Un merci également à Sébastien Quoizola pour avoir relavé au sein du laboratoire mon souhait de poursuivre en thèse ainsi que pour ses interventions dans plusieurs de nos réunions. J'ai aussi une pensée particulière pour Elie Nadal, Hanany Tolba, Jean-François Lelièvre et Romain Magnan, avec qui j'ai à de nombreuses reprises eu le plaisir d'échanger scientifiquement et plus personnellement. Je remercie également tout le personnel administratif et particulièrement Romie Lopez et Sandrine Puig pour leur disponibilité et leur sourire. Puis de manière générale, je remercie l'ensemble des collègues de PROMES et amis doctorants d'autres laboratoires avec qui j'ai pu tisser des liens, je pense à Ariadna Picart-Picolo, Camille Huot et Manon Fallet.

Je voulais tout autant saluer et remercier Alexis Vossier et Joya Zeitouny d'avoir partager leur expériences avec moi. C'était un plaisir de maniper sous les paraboles avec la fibre !

Un grand merci à Julien Nou, collègue et ami, avec qui j'ai partagé en partie mon bureau tout au long de cette thèse. Ce fut un grand plaisir de pouvoir avec toi rigoler, tâtonner, s'abreuver, distribuer (abricots, fruits et légumes en tout genre), réparer des sèches-linges, et j'en passe...

À Clément Lacroix, mon acolyte, j'adresse également un merci plus attentif pour tous ces moments partagés au travail et bien plus souvent dans la vie personnelle : chez nous, à l'AMAP, dans le fin fond de l'Ariège en passant par le Paradoxe ou le Médiator !

Spéciale dédicace à Stéphane Thil alias Thilos le vitrier pour sa bonne humeur et son petit rituel quotidien et merci aussi pour son aide précieuse sur LATEX.

Merci également à Hervé Duval qui a fabriqué la platine du banc OCVD à PROMES, j'en profite pour le remercier personnellement ainsi que Manu Hernandez, Jean-Jacques Huc et Roger Garcia, sans qui aucunes manip' ne seraient possibles.

Je remercie Stéphanie Parola, Yves Rouillard et Philippe Christol de l'IES de Montpellier pour leur disponibilité et les nombreux échanges que nous avons eus.

Je remercie à nouveau Yves Rouillard ainsi que Guilhem Boissier et Frederic Pichot de l'IES de Montpellier pour la réalisation des jonctions en GaSb et en GaAs.

Merci aussi à Claude Alibert qui m'a consacré de son temps libre pour enrichir mes connaissances sur la technique TRPL.

Je remercie Cedric Manelli pour son stage et tout le travail de caractérisation qu'il a réalisé sur le banc OCVD.

Un énorme merci à Nick Owen et Jingjing Xie de Microelectronics center, le centre d'assistance du logiciel TCAD Sentaurus, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée durant ces trois années. Grâce à eux j'ai pu prendre en main plus rapidement et amplement TCAD Sentaurus.

Je souhaite remercier les sociétés Sinton instrument, Hamamstu et pv-tools pour leur petite contribution sur l'aspect économique succinct. Je remercie spécialement Bernhard de pv-tools pour les quelques échanges que nous avons eus.

Je remercie ma belle famille et tout particulièrement Béatrice pour la relecture du document ENTIER et pour sa rigueur inégalable ainsi que Claude alias le coursier pour avoir récupéré plusieurs fois des échantillons à l'IES. Merci pour leur soutien.

Je remercie également mes parents, mon frère, Cécile, ma sœur et mes proches pour leur soutien et pour avoir en partie fait celui que je suis aujourd'hui.

Enfin, je remercie de tout cœur ma compagne, pour m'avoir épaulé, corrigé et aimé tout au long de cette thèse et je l'espère encore très longtemps.

## Table des matières

Ta	Table des figures     xv					
Li	Liste des tableaux xxiii					
No	omen	Iclatur	e		xxv	
In	trodı	uction		2	cxxi	
Ι	Gén	éralité	s		1	
	I.1	Conte	xte généra	J	2	
	I.2	La res	source sol	aire	3	
	I.3	La cor	version p	hotovoltaïque (PV)	6	
		I.3.1	Les prine	cipes de base	9	
		I.3.2	Les cellu	les multijonctions (MJ)	13	
		I.3.3	La conve	ersion photovoltaïque sous concentration solaire (CPV)	14	
II	La c	lurée o	le vie de	es porteurs de charge	17	
	II.1	Les po	rteurs de	charge	18	
	II.2	Les me	écanismes	de recombinaisons	20	
		II.2.1	Les reco	mbinaisons de type radiatif	22	
		II.2.2	Les reco	mbinaisons Auger	22	
		II.2.3	Les reco	mbinaisons assistées par pièges (SRH)	23	
		II.2.4	Les reco	mbinaisons de surface	25	
	II.3	La du	rée de vie	effective	27	
	II.4	Influer	nce de la o	durée de vie sur les performances photovoltaïques	30	
	II.5	Les te	chniques o	le mesure de durées de vie	31	
		II.5.1	La décro	issance de la photoconductivité (PCD)	32	
			II.5.1.1	Mode transitoire (Transient PCD)	34	
			II.5.1.2	Mode quasi-stationnaire (QSSPC)	35	
			II.5.1.3	Mode généralisé (Generalized PCD)	35	

II.5	5.2 La décro	oissance de photoluminescence (PLD)	36
II.5	5.3 Le coura	ant induit par un faisceau d'énergie (BIC)	39
II.5	5.4 La décre	oissance de la tension en circuit ouvert (OCVD)	41
II.5	5.5 Autres t	techniques	43
	II.5.5.1	Le temps de recouvrement inverse (RR)	43
	II.5.5.2	Tension photo-induite de surface (SPV)	44
	II.5.5.3	Décroissance du courant de court-circuit (SCCD)	45
	II.5.5.4	Caractéristique courant-tension d'une diode (I-V)	45
II.6 Co	nclusion		45
III La mét	hode OCV	D : Open-circuit voltage decay	49
III.1 La	méthode O	CVD	50
III.	1.1 Théorie	e de l'OCVD	50
III.	1.2 Les effet	ts influents du signal OCVD	53
	III.1.2.1	Effet capacitif de la ZCE	53
	III.1.2.2	2 Effet des courants de fuites de la ZCE	57
	III.1.2.3	3 Autres effets	58
III.2 Éta	at de l'art		58
III.	2.1 Les diffé	érentes techniques	58
III.	2.2 Applica	tions et résultats	61
III.3 Les	différents c	rircuits électriques étudiés	63
III.	3.1 Circuit	en montage parallèle	63
III.	3.2 Circuit	en montage série	65
III.4 Co	nclusion	~	66
IV Simulat	tions OCV	D	69
IV.1 Sin	nulations TC	CAD du signal OCVD	71
IV.	1.1 Le logic	iel Synopsys TCAD Sentaurus	72
IV.	1.2 Détails	des simulations	73
	IV.1.2.1	Structure	73
	IV.1.2.2	? Maillage	74
	IV.1.2.3	3 Modèles physiques utilisés	75
	Ι	V.1.2.3.1 Modèle <i>Drift-Diffusion</i> du transport des charges	75
	Ι	V.1.2.3.2 Modèle <i>Masetti</i> de la mobilité	76
	Ι	V.1.2.3.3 Recombinaisons SRH, radiatives et Auger	77
	IV.1.2.4	l Circuit	79
IV.	1.3 Hypothe	èses	80
IV.	1.4 Procédu	re d'analyse des résultats	81

		IV.1.5	Influence de l'épaisseur du bulk sur le signal OCVD	83
			IV.1.5.1 Durée de vie des électrons dans un bulk dopé p	83
			IV.1.5.2 Durée de vie des trous dans un bulk dopé n $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$	87
			IV.1.5.3 Analyse comparée des extractions de durées de vie	90
		IV.1.6	Influence du dopage asymétrique sur le signal OCVD	94
			IV.1.6.1 Durée de vie des électrons dans un bulk dopé p	94
			IV.1.6.2 Durée de vie des trous dans un bulk dopé n $\ldots$	98
			IV.1.6.3 Analyse comparée des extractions de durées de vie 1	101
		IV.1.7	Conclusion 1	104
	IV.2	Modéli	sation du signal OCVD sous Python 1	105
		IV.2.1	Modèle étudié pour l'OCVD 1	106
		IV.2.2	Comparaison au modèle de Mahan et Barnes	108
		IV.2.3	Influences sur le signal OCVD 1	110
			IV.2.3.1 De la durée de vie 1	110
			IV.2.3.2 Du dopage de la zone quasi neutre la moins dopée 1	111
			IV.2.3.3 De la résistance parallèle 1	112
			IV.2.3.4 De la tension de diffusion	113
		IV.2.4	Modèle d'ajustement 1	114
		IV.2.5	Comparaison de la modélisation Python et de la simulation TCAD $\ldots\ldots$ 1	114
		IV.2.6	Conclusion 1	117
$\mathbf{V}$	Sim	ulation	s de résultats expérimentaux 1	.19
	V.1	Résulta	ats dans des jonctions en GaSb et en GaAs 1	122
		V.1.1	Détails expérimentaux 1	122
			V.1.1.1 Banc OCVD 1	122
			V.1.1.2 Structure des diodes GaSb et GaAs	123
		V.1.2	Détails des simulations 1	125
			V.1.2.1 Structure et maillage	125
			V.1.2.2 Modèles physiques utilisés 1	127
			V.1.2.2.1 Mobilité : modèle Arora 1	127
			V.1.2.2.2 Recombinaisons SRH, radiatives et Auger 1	128
			V.1.2.2.3 Recombinaisons périphériques 1	130
			V.1.2.2.4 BandGapNarrowing : Jain-Roulston	131
			V.1.2.3 Circuit	133
				194
			V.1.2.4 Procedure d'ajustement	134
		V.1.3	V.1.2.4       Procedure d'ajustement       I         Résultats dans le GaSb       I	134 $134$

		V.1.3.2 Ajustement des courbes OCVD	139
	V.1.4	Résultats dans le GaAs	
		V.1.4.1 Présentation des courbes I-V	
		V.1.4.2 Présentation des courbes OCVD	
V.2	Résult	ats dans une diode en silicium	
	V.2.1	Détails expérimentaux	
	V.2.2	Détails de modélisation	
	V.2.3	Résultats de modélisation : confrontation à l'expérimental	
V.3	Conclu	usion	156
Conclu	isions g	générales	159
Perspe	ctives		163
Comm	unicat	ions	165
Bibliog	graphie	2	167

# Table des figures

I.1	Représentation du coefficient air mass (AM).	4
I.2	Spectre d'irradiance solaire ASTM G-173 pour différents coefficients Air Mass :	
	AM0, AM1.5G et AM1.5D	5
I.3	Irradiance solaire directe (DNI) dans le monde moyennée sur l'année. Les	
	moyennes sont réalisées depuis les années $1994/1999/2007$ selon la situation	
	géographique	6
I.4	Irradiance solaire globale (GHI) dans le monde moyennée sur l'année. Les	
	moyennes sont réalisées depuis les années $1994/1999/2007$ selon la situation	
	géographique	6
I.5	Limite théorique de Queisser-Shockley et rendements records pour différentes	
	technologies en 2016	7
I.6	Historique des rendements records de conversion PV en laboratoire pour diffé-	
	rentes technologies	8
τ 7	I a tanana da matana (a matti na Francisca taté a san da manana sa silisiran	
1.7	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium	
1. (	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin.	9
I.7 I.8	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode	9 11
I.7 I.8 I.9	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes	9 11 11
I.7 I.8 I.9 I.10	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes Caractéristique courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) d'une cellule	9 11 11
I.7 I.8 I.9 I.10	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes Caractéristique courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) d'une cellule PV. Le point maximal de fonctionnement est noté MPP pour <i>Maximum Power</i>	9 11 11
I.7 I.8 I.9 I.10	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes Caractéristique courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) d'une cellule PV. Le point maximal de fonctionnement est noté MPP pour <i>Maximum Power</i> <i>Point</i> en anglais	9 11 11 12
I.7 I.8 I.9 I.10 I.11	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes Caractéristique courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) d'une cellule PV. Le point maximal de fonctionnement est noté MPP pour <i>Maximum Power</i> <i>Point</i> en anglais Cellule simple jonction et cellule triple jonctions	9 11 11 12 13
I.7 I.8 I.9 I.10 I.11 I.11	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sinclum multicristallin Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes Caractéristique courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) d'une cellule PV. Le point maximal de fonctionnement est noté MPP pour <i>Maximum Power</i> <i>Point</i> en anglais Cellule simple jonction et cellule triple jonctions Énergie du gap en fonction du paramètre de maille des semiconducteurs IV,	9 11 11 12 13
I.7 I.8 I.9 I.10 I.11 I.12	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin	9 11 11 12 13 14
I.7 I.8 I.9 I.10 I.11 I.12 II.1	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin	<ol> <li>9</li> <li>11</li> <li>11</li> <li>12</li> <li>13</li> <li>14</li> </ol>
I.7 I.8 I.9 I.10 I.11 I.12 II.1	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin	<ol> <li>9</li> <li>11</li> <li>11</li> <li>12</li> <li>13</li> <li>14</li> <li>19</li> </ol>
I.7 I.8 I.9 I.10 I.11 I.12 II.1 II.2	Le temps de retour energetique Euro-centre pour des panneaux en sincium multicristallin	<ol> <li>9</li> <li>11</li> <li>11</li> <li>12</li> <li>13</li> <li>14</li> <li>19</li> <li>21</li> </ol>

II.4	Durées de vie SRH, radiative, $Auger$ et bulk en fonction de la densité de	
	porteurs en excès pour un cristal dopé p	28
II.5	Extraction de la durée de vie en volume $\tau_{\rm b}$ et du coefficient de diffusivité	
	$D$ pour plusieurs mesures de durée de vie effective $\tau_{\rm eff}$ dans des échantillons	
	présentant des épaisseurs $W$ différentes	29
II.6	Courant de court-circuit $I_{\rm sc},$ tension en circuit ouvert $V_{\rm oc}$ et facteur de forme	
	$FF$ en fonction de la durée de vie en volume des PCM dans le silicium. $\ldots \ldots$	31
II.7	Schéma représentatif du banc de mesure Sinton Instruments WCT-120 par	
	décroissance de photoconductivité	33
II.8	Courbes représentatives d'une mesure de photoconductivité en mode transitoire	
	et en mode quasi-stationnaire	35
II.9	Schéma de principe d'un banc typique de mesure de photoluminescence par	
	TCSPC	37
II.10	Allure typique d'un signal PL obtenue par TCSPC. Ici pour une hétérojonction	
	$\mathrm{Al}_{0.9}\mathrm{Ga}_{0.1}\mathrm{As}/\mathrm{Al}_{0.37}\mathrm{Ga}_{0.63}\mathrm{As}.$	38
II.11	Schéma représentatif d'une structure DH pour la caractérisation de couche	
	expitaxiées et diagramme de bande de la structure	39
II.12	Principe de l'extraction par EBIC de la longueur de diffusion longitudinale et	
	transversale.	40
II.13	Cartographie de la longueur de diffusion $L_{\rm D}$ obtenue par LBIC dans une cellule	
	PV de silicium.	41
II.14	Schéma de principe du banc de caractérisation OCVD en montage série avec	
	excitation électrique.	42
II.15	Mesure OCVD réalisée au laboratoire PROMES en montage série d'une diode	
	silicium.	42
II.16	Le temps de recouvrement inverse : schéma de principe du circuit et caractéris-	
	tiques au cours du temps du courant traversant la diode et de la tension. $\ldots \ldots$	43
TTT 1	Schéme de principe du banc de caractérisation OCVD : [a] excitation électrique	
111.1	en montage série et $[b]$ excitation optique	51
III 9	Signal OCVD en montage série d'une diode silicium	53
III.2 III 3	Scháma áquivalent du modèle à deux diodes en rágime transitoire	54
	Modélication du signal OCVD influencé par la capacité de la ZCE obtanu par	04
111.4	Modelisation du signal $OO v D$ innuence par la capacité de la ZOE obtenu par $M\ell\ell R$	55
III 5	Canacité de diffusion et de ZCE calculée par M&R	56
	Modélisation du signal OCVD influencé par les courants de fuite dans la ZCE	00
111.0	obtenu par $M^{\ell}B$	57
		01

III.7	Représentation du circuit OCVD développé par ${\it Green}$ pour compenser les effets	
	de la région (iii)	60
III.8	Représentation du design permettant de s'affranchir du saut de tension lié à la	
	résistance série, développé par Bellone <i>et al.</i>	60
III.9	Mesure OCVD dans une LED AlGaAs et dans une diode silicium	61
III.10	Mesure OCVD dans une hétérojonction ${\rm InGaAS}/{\rm InP}$ et dans une dio de InP	62
III.11	Représentation du circuit OCVD en montage parallèle	64
III.12	Signaux OCVD expérimentaux sur une diode silicium (Vishay BYW56) avec le	
	montage parallèle pour deux niveaux d'injection	64
III.13	Représentation du circuit OCVD en montage série.	65
III.14	Signaux OCVD expérimentaux sur une diode silicium ( $Vishay$ BYW56) :	
	confrontation entre le montage parallèle et le montage série	66
TT 7 4		
IV.1	Structure étudiée : homojonction p-n.	73
IV.2	Maillage de l'homojonction p-n étudiée.	74
IV.3	Dépendance au dopage de la mobilité des électrons et des trous pour le silicium	
	et le GaAs d'après le modèle <i>Masetti</i>	77
IV.4	Durées de vie $\tau_{\rm SRH,n}$ et $\tau_{\rm SRH,p}$ dans le silicium et le GaAs en fonction du	
	dopage (modèle Scharfetter) et coefficient de recombinaisons $Auger$ pour les	
	électrons et les trous dans le silicium en fonction du dopage	78
IV.5	Le circuit série OCVD simulé	80
IV.6	Signal OCVD simulé et dérivée du signal OCVD simulé avec et sans extremum,	
	en fonction du temps pour une homojonction p-n de silicium	81
IV.7	I-V simulée sous obscurité et facteur d'idéalité local associé pour une homo-	
	jonction p-n de silicium $(N_e = N_b = 1 \times 10^{15} \mathrm{cm}^{-3})$	82
IV.8	Analyse du signal OCVD pour l'extraction de la durée de vie : [a] dérivée avec	
	extremum et [b] dérivée sans extremum et dérivée seconde du signal OCVD	83
IV.9	[a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 épaisseurs de bulk dopé p et	
	[b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et	
	des I-V.	84
IV.10	Signal OCVD simulé, la dérivée par rapport au temps et la durée de vie OCVD	
	extraite pour une homojonction p-n en silicium et pour différentes épaisseurs	
	de bulk (dopé p)	85
IV.11	Signal OCVD simulé, la dérivée par rapport au temps et la durée de vie OCVD	
	extraite pour une homojonction p-n en GaAs et pour différentes épaisseurs de	
	bulk (dopé p).	86

87

88

88

89

90

91

91

92

95

viii	TABLE DES FIGUE
IV.12	Dérivée par rapport au temps normalisée, du signal OCVD simulé pour le silicium et pour le GaAs pour différentes épaisseurs de bulk dopé p
IV.13	<ul><li>[a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 épaisseurs de bulk dopé n et</li><li>[b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et des I-V.</li></ul>
IV.14	Signal OCVD simulé, la dérivée par rapport au temps et la durée de vie OCVD extraite pour une homojonction p-n en silicium et pour différentes épaisseurs de bulk (dopé n)
IV.15	Signal OCVD simulé, la dérivée par rapport au temps et la durée de vie OCVD extraite pour une homojonction p-n en GaAs et pour différentes épaisseurs de bulk (dopé n).
IV.16	Dérivée normalisée du signal OCVD simulé pour le silicium et pour le GaAs pour différentes épaisseurs de bulk (dopé n)
IV.17	$t_{\text{plateau}}$ normalisé et $\Delta t_{\text{plateau}}$ normalisé pour différentes épaisseurs de bulk normalisées
IV.18	$\eta$ -V calculés d'après les I-V simulées sous obscurité, des diodes en Si et en GaAs pour 2 épaisseurs [a] de bulk dopé p et [b] de bulk dopé n
IV.19	Durée de vie extraite normalisée en fonction de l'épaisseur du bulk normalisée dans une homojonction p-n symétrique de silicium et de GaAs
IV.20	<ul> <li>[a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 dopages d'émetteur dopé p et</li> <li>[b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et</li> <li>des I-V</li> </ul>

- IV.21 Signal OCVD simulé, la dérivée du signal OCVD simulé et la durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé pour une homojonction p-n en silicium pour différents dopages de l'émetteur. 96 IV.22 Tensions de diffusion  $V_{\rm bi}$  en fonction du dopage de l'émetteur  $N_{\rm e}$ ..... 97
- IV.23 Signal OCVD simulé, la dérivée du signal OCVD simulé et la durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé pour une homojonction
- IV.24 [a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 dopages d'émetteur dopé n et [b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et des I-V. 99
- IV.25 Signal OCVD simulé, la dérivée du signal OCVD simulé et la durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé pour une homojonction

IV.26	Signal OCVD simulé, la dérivée du signal OCVD simulé et la durée de vie OCVD
	extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé pour une homojonction
	p-n en GaAs pour différents dopages de l'émetteur 100
IV.27	$t_{\rm plateau}$ normalisé et $\Delta t_{\rm plateau}$ normalisé pour différents ratio $N_{\rm e}/N_{\rm b}$ et pour le
	ratio $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}}$ le plus élevé
IV.28	$\eta\text{-}\mathrm{V}$ calculés d'après les I-V simulées sous obscurité pour 2 dopages d'émetteur
	de diodes en Si et en Ga As [a] de bulk dopé p et [b] de bulk dopé n. $\ldots\ldots\ldots102$
IV.29	Durée de vie extraite normalisée en fonction de l'épaisseur du bulk (dopé p ou
	dopé n) normalisée dans une homojonction p-n en silicium et en GaAs 103
IV.30	Schéma équivalent du modèle à une diode en régime transitoire utilisé pour
	notre modélisation
IV.31	Signaux OCVD modélisés. Les paramètres sont identiques à ceux utilisés par
	<i>M&amp;B</i>
IV.32	Signaux OCVD modélisés dans une jonction en silicium en considérant $C_{\rm ZCE}$
	constant puis dépendant du temps : comparaison de notre modèle avec celui de
	modèle $M \mathcal{C} B$
IV.33	Capacité de diffusion et de la ZCE calculées en fonction de la tension. Les
	paramètres sont identiques à ceux utilisés par $M \mathscr{C} B$
IV.34	Signal OCVD modélisé pour différentes valeurs de $\tau.\dots\dots\dots\dots\dots111$
IV.35	Signal OCVD modélisé pour différentes valeurs de $N_1$
IV.36	Signal OCVD modélisé pour différentes valeurs de $R_{\rm sh}$
IV.37	Signal OCVD modélisé pour différente valeurs de $V_{\rm bi}.$
IV.38	Signaux OCVD obtenus avec Python et avec TCAD pour des homojonctions
	p-n <sup>+</sup> en [a] silicium et en [b] GaAs 116
IV.39	Signaux OCVD obtenus avec Python et avec TCAD pour des homojonctions
	p-n $^+$ en [a] silicium et en [b] GaAs sur une échelle de temps plus importante 117
V.1	[a] banc OCVD et I-V complet, [b] platine OCVD en circuit imprimé vue de
	dessus et [c] platine OCVD en circuit imprimé vue de dessous 122
V.2	Tensions entre le drain et la source $(V_{\rm DS})$ et entre la grille et la source $(V_{\rm GS})$
	du MOSFET
V.3	Structure des diodes en GaSb 124
V.4	Structure des diodes en GaAs 124
V.5	Diodes en GaSb : [a] zoom sur les trois diamètres C1, C2 et C3 et [b] vue
	d'ensemble avec le boitier TO-8 125
V.6	Structure étudiée pour la simulation TCAD 2D 126
V.7	Maillage de la diode aux abords de l'oxyde

V.8	Mobilité des électrons et des trous dans le GaSb en fonction du dopage d'après
	le modèle Arora
V.9	Durées de vie de type SRH, radiatif, $Auger$ et effective en fonction de la densité
	de porteurs en excès dans le GaSb dopé p et dopé n 129
V.10	[a] variation spatiale du potentiel électrostatique dans le bulk ( $x = 50 \mu\text{m}$ ) et
	en surface périphérique ( $x=0\mu{\rm m})$ d'une jonction n-p en GaSb simulé sous
	TCAD Sentaurus représentée en [b] 131
V.11	Évolution de $E_{\rm G,eff}$ et $n_{\rm i,eff}$ en fonction du dopage dans le GaSb d'après le
	modèle BGN
V.12	Circuits simulés [a] pour la caractéristiques I-V et [b] pour le signal OCVD 133
V.13	Courbes expérimentales courant-tension, courant surfacique-tension et courant
	linéique-tension dans des diodes en GaSb pour trois surfaces
V.14	Courbes courant-tension linéaire et logarithmique des diodes n-p et n-p $^+$ en
	GaSb de diamètre C2136
V.15	I-V expérimentales et simulées des diodes n-p en GaSb pour les trois diamètres.137
V.16	$\eta\text{-}\mathrm{V}$ calculées à partir des I-V expérimentales et simulées des diodes n-p en
	GaSb pour les trois diamètres
V.17	I-V expérimentales et simulées des diodes $n-p^+$ en GaSb pour les trois diamètres.138
V.18	$\eta\text{-}V$ calculées à partir des I-V expérimentales et simulées des diodes n-p^+ en
	GaSb pour les trois diamètres
V.19	Signaux OCVD expérimentaux des diodes en GaSb de diamètre C2 140
V.20	Signaux OCVD expérimentaux et simulés de la diode n-p en GaSb de diamètre
	C2
V.21	Signaux OCVD expérimentaux et simulés de la diode n-p $^+$ en GaSb de diamètre
	C2
V.22	Signaux OCVD simulés et courant $I_1$ de diodes en GaSb de diamètre C2 143
V.23	Capacités de diffusion, de la ZCE et totale en fonction de la tension pour les
	deux diodes en GaSb de diamètre C2 144
V.24	Courbes courant-tension, courant surfacique-tension et courant linéique-tension
	dans des diodes en GaAs pour trois surfaces
V.25	Diagramme de bande des jonctions [a] n-p et [b] n-p <sup>+</sup> en GaAs146
V.26	Courbes courant-tension linéaire et logarithmique des diodes n-p et n-p $^+$ en
	GaAs de diamètre C2 146
V.27	Signaux OCVD expérimentaux des diodes en GaAs de diamètre C2 147
V.28	Dérivées du signal OCVD en fonction du temps des diodes en GaAs de diamètre
	C2

V.29	Courbes I-V et dérivée-tension du signal OCVD de la diode n-p $^+$ en GaAs de	
	diamètre C2	149
V.30	Caractéristiques I-V et C-V de la diode en silicium étudiée (Vishay 1N4007)	150
V.31	Caractéristique inverse au carré de la capacité de la diode étudiée ( $\mathit{Vishay}$	
	1N4007) en fonction de la tension	151
V.32	Première confrontation (Si <sub>1</sub> ) du signal OCVD expérimental au signal OCVD	
	modélisé pour une jonction p-n $^+$ et pour une jonction n-p $^+$ après ajustement	
	de $\tau_{\text{OCVD}}$ , $N_1$ et $V_{\text{bi}}$	153
V.33	Seconde confrontation (Si <sub>2</sub> ) du signal OCVD expérimental au signal OCVD	
	modélisé pour une jonction p-n $^+$ et pour une jonction n-p $^+$ après ajustement	
	de $\tau_{\text{OCVD}}, N_1$ et $R_{\text{sh}}$	154
V.34	Dernière confrontation (Si <sub>3</sub> ) du signal OCVD expérimental au signal OCVD	
	modélisé pour une jonction n-p $^+$ et pour une jonction p-n $^+$ après ajustement	
	de $\tau_{\text{OCVD}}$ , $N_1$ et $R_{\text{sh}}$ .	155

## Liste des tableaux

II.1	Paramètres de recombinaisons à 300 K utilisés pour tracer la figure II.4 28
III.1	Résumé non-exhaustif de mesures de durées de vie par OCVD réalisées dans
	plusieurs matériaux semiconducteurs
IV.1	Taille des éléments selon les axes x et y en fonction de la région 74
IV.2	Paramètres du modèle <i>Masetti</i> pour le silicium et le GaAs
IV.3	Paramètres des modèles de recombinaisons pour le silicium et le GaAs 79
IV.4	Récapitulatif des résultats obtenus par simulation TCAD du signal OCVD dans
	une homojonction symétrique $(N_{\rm e}=N_{\rm b}=1\times 10^{15}{\rm cm}^{-3})$ de Si et de GaAs 93
IV.5	Paramètres pour le calcul de $J_{\mathrm{D,n}}$ et $J_{\mathrm{D,p}}$ dans une homojonction p-n symétrique
	avec $N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \mathrm{cm}^{-3}$
IV.6	Récapitulatif des résultats obtenus par simulation TCAD du signal OCVD dans
	une homojonction asymétrique $(N_{\rm e}/N_{\rm b}=1000)$ de Si et de GaAs pour le ratio
	$x_{\text{bulk}}/L_{\text{n,bulk}}$ le plus élevé
IV.7	Paramètres de modélisation à 300 K
IV.8	Paramètres de simulation TCAD 115
IV.9	Résultats de modélisation obtenus, avant et après ajustement, sur une homo-
	jonction p-n <sup>+</sup> de silicium et de GaAs : comparaison à la simulation TCAD 116
V.1	Caractéristiques géométriques des diodes en GaSb et GaAs 125
V.2	Tailles min et max des éléments selon les axes x et y en fonction de la région 127
V.3	Propriétés électroniques du GaSb à 300 K utilisées dans TCAD Sentaurus. $\ldots$ . 127
V.4	Paramètres du modèle de mobilité Arora pour le GaSb 128
V.5	Paramètres des modèles de recombinaisons pour GaSb 129
V.6	
V.7	Paramètres du modèle compact SPICE d'une diode pour de la diode anti-retour.134
V.8	Paramètres d'ajustement de simulation TCAD pour les diodes C2 en GaSb
	$(D = 230 \mu\mathrm{m}).$ 139

V.9	Récapitulatif des grandeurs caractéristiques de la diode en silicium (Vishay	
	1N4007) obtenues par I-V et C-V	$\mathbf{i}1$
V.10	Résultats de modélisation obtenus après ajustement sur une diode en silicium	
	du commerce à partir d'un signal expérimental 15	5

### Nomenclature

#### Liste des abréviations

AOP	Amplificateur opérationnel
Al	Aluminium
AlGaAs	Arséniure de gallium aluminium
AlGaAsSb	Antimoniure arséniure de gallium aluminium
AM	Air Mass
As	Arsenic
Au	Or
В	Bore
BC	Bande de Conduction
BGN Band Gap Narrowing (rétrécissement du gap)	
BIC	Beam Induced Current (courant induit par un faisceau)
BV Bande de Valence	
Be	Béryllium
CFC	Cubique à Faces Centrées
C-M	Couche-Mince
CPV	Concentrated PhotoVoltaics (photovoltaïque sous concentration solaire)
DH	Double Hétérostrcuture
DNI	Direct Normal Irradiation (rayonnement direct)
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell (cellule solaire à colorant)
EBIC	Electron Beam Induced Current (courant induit par un faisceau d'élec-
	trons)
EDO	Équation Différentielle Ordinaire
EDP	Équation aux Dérivées Partielles
EnR	Énergie Renouvelables
EPBT	Energy PayBack Time (temps de retour énergétique)
EQE	External Quantum Efficiency (rendement quantique externe)
EROI	Energy Returned On Investment (taux de retour énergétique)

FEM Finite Element Method (méthode des éléments finis)	
Fe	Fer
GBF	Générateur Basse Fréquence
Ga	Gallium
GaAs	Arséniure de gallium
GaSb	Antimoniure de gallium
GHI	Global Horizontal Irradiation (rayonnement global)
GHG	Green House Gas (gaz à effet de serre)
Н	Hydrogène
$\operatorname{HF}$	Haute fréquence
HJ	Hétérojonction
He	Hélium
IQE	Internal Quantum Efficiency (rendement quantique interne)
IR	InfraRouge
In	Indium
InP	Phosphure d'indium
InGaAs	Arséniure de gallium indium
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (amplification
	de la lumière par émission stimulée)
LBIC	Light Beam Induced Current (courant induit par un faisceau de lumière)
LCA	Life Cycle Assessment (analyse de cycle de vie)
LCOE	Levelized Cost Of Energy (coût actualisé de l'énergie)
LED	Light-Emitting Diode (diode électro-luminescente)
LPE	Liquid-Phase Epitaxy (épitaxie en phase liquide)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (épitaxie par jets moléculaires)
MCA	MultiChannel pulse height Analyzer (analyseur multicanaux d'amplitude
	d'impulsion)
MJ	Multijonction
MOCVD	Metalorganic vapour-phase epitaxy (dépôts en phase vapeur aux organo-
	métalliques)
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (transistor MOS à
	effet de champ)
MPP	Maximum Power Point (point de fonctionnement de puissance maximale)
NM	Nelder-Mean
OCVD	Open-Circuit Voltage Decay (décroissance de la tension en circuit ouvert)
OSC	Organic Solar Cell (cellule solaire organique)

P Phosphore

PC	PhotoConductance
PCD	PhotoConductance Decay (décroissance de la photoconductivité)
PCM	Porteurs de Charges Minoritaires
PL	PhotoLuminescence
PLD	PhotoLuminescence Decay (décroissance de la photoluminescence)
PMT	PhotoMultiplier Tube (tube photomultiplicateur)
$\mathbf{PSC}$	Perovskite Solar Cell (cellule solaire pérovskite)
PV	PhotoVoltaïque
RMSE	Root Mean Square Error (erreur moyenne quadratique)
$\mathbf{SC}$	SemiConducteur
SHJ	Silicon HeteroJunction (silicium à hétérojonction)
SPICE	Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis
SCCD	Short-Circuit Current Decay (décroissance du courant de court-circuit)
$\operatorname{Sb}$	Antimoine
Si	Silicium
TAC	Time-to-Amplitude Converter (convertisseur temps-amplitude)
TCAD	Technology Computer-Aided Design
TRPL	Time-Resolved PhotoLuminescence (photoluminescence résolue dans le
	temps)
Te	Tellure
ZCE	Zone de Charge d'Espace
ZQN	Zone quasi-neutre
pc-Si	Silicium poly-cristallin

#### Liste des symboles

A	Area (surface)	$[\mathrm{cm}^2]$
$C_{\mathrm{Aug}}$	Coefficient de recombinaison Auger	$[\mathrm{cm}^6/\mathrm{s}]$
$C_{\rm rad}$	Coefficient de recombinaison radiatif	$[\rm cm^3  s^{-1} ]$
D	Coefficient de diffusion ou diffusivité	$[\rm cm^2  s^{-1}]$
E	Énergie	[eV]
Ι	Courant	[A]
J	Densité de courant	$[{ m Acm^{-2}}]$
$L_{\mathrm{D}}$	Longueur de diffusion	[cm]
N	Concentration en atomes	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$N_{\rm s}$	Concentration à la surface	$[\mathrm{cm}^{-2}]$
P	Polarisation ferroélectrique	$[\mathrm{Ccm^{-2}}]$

Pe	Périmètre	[cm]
R	Taux de recombinaison	$[{\rm cm}^{-3}{\rm s}^{-1}]$
$R_{\rm s}$	Résistance série	$[\Omega]$
$R_{\rm sh}$	Résistance shunt	$[\Omega]$
S	Vitesse de recombinaison en surface	$[\mathrm{cms^{-1}}]$
T	Température	[K]
V	Tension	[V]
W	épaisseur	[cm]
$m^{*}$	Masse effective du porteur	[-]
m	Masse du porteur	[kg]
n	Densité d'électrons	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
p	Densité de trous	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
t	Temps	[s]
$\Phi$	Potentiel électrostatique ou électrique	[V]
$\gamma$	Coefficient statistique	[-]
$\epsilon$	Permittivité électrique	$[{ m Fcm^{-1}}]$
$\eta$	Facteur d'idéalité	[-]
$\mu$	Mobilité des porteurs de charges	$[{ m cm}^2{ m V}^{-1}{ m s}^{-1}]$
$\rho$	Densité de charge fixes	$[ m Ccm^{-3}]$
$\sigma$	Section de capture	$[\mathrm{cm}^2]$
$\sigma_{ m elec}$	Conductance électrique	$[\mathrm{Sm^{-1}}]$
au	Durée de vie	[s]
$\chi$	Facteur de concentration ou soleil	[-]
$\Delta n$	Densité d'électrons en excès	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$\Delta p$	Densité de trous en excès	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
Ø	Diamètre	[µm]

#### Liste des indices

Arora	Modèle Arora pour la mobilité des porteurs de charges	
Aug	Auger	
А	Accepteur	
BGN	BandGapNarrowing (Rétrécissement de la bande interdite)	
$\mathbf{C}$	Conduction	
D	Donneur	
G	Gap (bande interdite)	
Masetti	Modèle Masetti pour la mobilité des porteurs de charges	

- OCVD Open-circuit voltage decay (décroissance de la tension en circuit ouvert)
  - PL Photoluminescence
  - SRH Shockley-Read-Hall
  - SRV Surface Recombinaison Velocity (Vitesse de recombinaison en surface)
- TCAD Technology Computer-Aided Design
  - V Valence
  - ZCE Zone de Charge d'Espace
    - a absorbeur
    - b bulk (volume)
    - c court
    - ds déstockage
    - e emitter (émetteur)
    - eff effective
    - f forward (direct)
    - gr génération/recombinaison
    - h highest-doped (la plus dopée)
    - i intrinsèque
    - l lowest-doped (la moins dopée)
    - n électrons
    - net totale
    - nR non radiative
    - oc open-circuit (circuit-ouvert)
    - opt optimisé
      - p trous
    - ph photon
      - r reverse (inverse)
    - rad radiatif
    - re relative
    - s surface
    - sc short-circuit (court-circuit)
    - t traps (pièges)
  - trap piège
  - (li) low injection (faible injection)
  - (hi) high injection (forte injection)
    - 0 équilibre thermique

\_

Charge électrique élémentaire	q=1,602 19 $\times 10^{-19}{\rm C}$
Constante de Boltzmann	$k_{\rm B}{=}1{,}38062\times10^{-23}J{\rm K}^{-1}$
Masse de l'électron	$m_e{=}9{,}10956\times10^{-31}\rm kg$
Permittivité électrique du vide	$\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-14}\mathrm{Fcm^{-1}}$

#### Liste de certaines constantes de la physique

### Introduction

Cette thèse s'inscrit dans un contexte énergétique sans précédent, où la production d'énergie d'origine renouvelable est au cœur des problématiques. L'optimisation de la conversion photovoltaïque (PV) est l'application visée des recherches qui ont été menées dans cette thèse. Pour accroître le recours à la technologie PV face aux énergies fossiles, l'optimisation du rendement de conversion énergétique et la réduction des coûts de fabrication sont les deux axes principaux à suivre. Dans les deux cas, la caractérisation des cellules PV, c'est-à-dire l'analyse des propriétés électriques et optiques, est incontournable. L'une des grandeurs caractéristiques la plus importante est la durée de vie, puisqu'elle permet d'optimiser le design des cellules mais aussi d'en contrôler la qualité lors des étapes de fabrication. Les travaux de recherche réalisés au cours de ces trois années de thèse se portent sur la mesure de la durée de vie par la méthode Open-Circuit Voltage Decay (OCVD) dans le silicium et les matériaux III-V (GaSb et GaAs). Nous nous sommes intéressés aux matériaux III-V car ils sont utilisés pour fabriquer les cellules multijonctions (MJ) dédiées à la conversion PV sous concentration solaire (CPV).

Le premier chapitre de cette thèse traite du contexte général dans lequel s'inscrivent ces travaux : il est notamment expliqué pourquoi nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux matériaux antimoniures (III-Sb). Nous y présentons également le potentiel de la ressource solaire sur Terre et le principe de fonctionnement d'une cellule PV conventionnelle. De plus, nous y évoquons les concepts importants que sont les cellules MJ et la conversion PV sous concentration solaire (CPV).

Le deuxième chapitre traite du semiconducteur, des porteurs de charge et enfin de la durée de vie, afin d'assurer la compréhension du reste du manuscrit. Les différents mécanismes de recombinaisons qui régissent la durée de vie sont présentés. L'influence de la durée de vie sur les performances PV et un état de l'art sur les différentes méthodes de mesure de durées de vie sont donnés.

Le troisième chapitre est dédié à la méthode OCVD. La théorie du signal OCVD y est présentée en détail. Il s'ensuit un état de l'art sur les dérivés et les applications de la technique où quelques résultats expérimentaux sont présentés. Ils permettent de constater que la méthode n'a que très peu été utilisée pour caractériser les matériaux III-V puisqu'il est délicat d'interpréter le signal lorsque les durées de vie sont faibles comme dans ces matériaux. La fin du chapitre traite des deux circuits électriques connus à l'heure actuelle pour mesurer la durée de vie par OCVD.

Le quatrième chapitre présente les résultats de simulations du signal OCVD obtenus dans des homojonctions en silicium et en GaAs, à l'aide du logiciel TCAD Sentaurus. La simulation TCAD est un outil puissant permettant de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu lors d'une caractérisation OCVD. En effet, il permet de résoudre des équations aux dérivées partielles spatialement ou temporellement au sein de la structure. Grâce à ce logiciel, nous avons étudié l'influence du design de l'homojonction (épaisseur du bulk et dopage de l'émetteur) sur le signal OCVD. Au cours de cette thèse, nous avons également développé un modèle permettant de simuler le signal OCVD à partir des outils mis à disposition dans les différentes librairies informatiques dont dispose le langage de programmation Python. Pour valider le modèle, nous nous sommes donc appuyés sur la simulation TCAD. L'objectif final de ce modèle est de pouvoir extraire du signal OCVD la durée de vie mais également d'autres grandeurs caractéristiques.

Le cinquième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux obtenus dans des jonctions p-n en GaSb, en GaAs et en silicium. La première partie traite des jonctions p-n des matériaux III-V et s'appuie sur la simulation TCAD pour extraire la durée de vie. En effet, lorsque les durées de vie sont faibles, il est délicat d'extraire la durée de vie avec précision. La seconde partie est plus courte, mais présente les premiers résultats d'extraction dans une diode en silicium, obtenus à partir du modèle développé sous Python. Ces premiers résultats sont prometteurs pour l'utilisation future de l'OCVD comme méthode polyvalente.

## Chapitre I

## Généralités

#### Sommaire

I.1	Con	texte général	<b>2</b>
I.2	La r	essource solaire	3
I.3	I.3 La conversion photovoltaïque (PV)		6
	I.3.1	Les principes de base	9
	I.3.2	Les cellules multijonctions (MJ)	13
	I.3.3	La conversion photovoltaïque sous concentration solaire (CPV)	14

### I.1 Contexte général

Notre société actuelle est extrêmement consommatrice en énergie, principalement sous forme d'électricité ou de chaleur. À coté de cela, la population mondiale ne cesse d'augmenter (environ 7,7 m<sup>d</sup> aujourd'hui, contre 2,5 m<sup>d</sup> en 1950 soit une hausse de 203%). Notre monde va donc devoir affronter une demande en énergie toujours croissante, la raréfaction des ressources fossiles, la destruction de l'environnement et le dérèglement climatique. Face à la crise énergétique et environnementale qui se profile, il existe plusieurs axes à suivre :

- La sobriété des systèmes de production d'énergie et de nos modes de consommation.
- L'efficacité, autant sur le plan environnemental qu'énergétique, des systèmes de production ou d'économie d'énergie.
- La pluralité des systèmes pour ne pas être dépendants d'une seule ressource.

Le développement des énergies renouvelables (EnR), et dans notre cas du photovoltaïque (PV), est l'une des solutions envisagées. Cependant son fonctionnement est tributaire de la ressource solaire qui constitue un puits d'énergie intermittent. Cette problématique implique une gestion intelligente ou un moyen de stockage pour rendre cette technologie plus efficace. Il existe plusieurs indicateurs économiques, énergétiques et environnementaux qui permettent de définir la pertinence d'un système. Ces indicateurs sont déterminés à travers une analyse de cycle de vie (en anglais LCA pour Life Cycle Assessment) d'un système de production d'énergie. On retrouve par exemple l'indicateur LCOE (Levelized Cost Of Energy en anglais), qui définit le coût financier de l'énergie produite, l'indicateur EROI (Energy Returned On Investment en anglais), qui correspond au taux de retour énergétique d'un système (lorsqu'il est inférieur à 1, cela signifie que le système est un puits d'énergie, c'est-à-dire qu'il a produit plus d'énergie qu'il lui en a fallu tout au long de « sa vie »), l'indicateur EBPT, qui caractérise le temps nécessaire pour que l'indicateur EROI = 1 et enfin l'indicateur GHG (Green House Gas emission en anglais), qui détermine le taux d'émission de gaz à effet de serre du système étudié. Dans le but de réduire ces indicateurs, il y a plusieurs possibilités comme accroître la maturité de la technologie sur le plan de la fabrication ainsi que sur l'installation du système de production d'énergie. Il est également possible de réduire la quantité de matière première ou encore d'augmenter l'efficacité du système. Ma thèse s'inscrit dans cette dernière démarche, où la filière antimoniure (III-Sb) appliquée au photovoltaïque est le point central de ces travaux.

En effet, le GaSb est un matériau III-Sb et également un potentiel candidat pour remplacer le germanium dans les applications photovoltaïque sous concentration solaire (CPV). C'est un matériau semiconducteur à petit gap utilisé comme substrat pour fabriquer des cellules PV triple jonctions dédiées à la conversion CPV [1, 2]. Le problème du germanium est son gap indirect et son paramètre de maille non accordé à celui des autres jonctions. Le désaccord de maille entre différentes couches de semiconducteurs engendre des contraintes mécaniques, qui créent des défauts cristallins. Ces défauts cristallins sont des centres de recombinaisons. Des techniques telles que le wafer-bonding [3] permettent de s'affranchir de ces contraintes mais nécessitent des étapes de fabrication délicates et supplémentaires. Le GaSb possède des propriétés intéressantes pour les cellules multijonctions (cf. sous-section I.3.2) : un gap direct et de faible énergie. De plus, c'est un substrat sur lequel on peut faire croître de façon monolithique et en accord de maille, des alliages antimoniures [4]. Ces antimoniures peuvent être des quaternaires tel que  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  [5, 4]. Ce dernier présente la particularité suivante : en jouant sur la quantité d'aluminium, il est possible de faire passer la valeur du gap de 0,726 eV à 1,64 eV et en faisant varier la quantité d'arsenic, il est possible de modifier le paramètre de maille [4]. Ces degrés de liberté sont donc très intéressants pour développer la filière antimoniure dédiée au PV sous concentration solaire (cf. sous-section I.3.3), où une cellule triple jonctions permet en théorie d'atteindre 43% de rendement sous 1 soleil et 51%de rendement sous 1500 soleils, avec le GaSb comme cellule inférieure, AlGaAsSb comme cellule intermédiaire et AlGaAsSb comme cellule supérieure [5]. Cette cellule triple jonction fait d'ailleurs l'objet d'un brevet depuis 2017 [6]. Cependant les durées de vie des PCM dans ces nouveaux matériaux ne sont pas connues. C'est la raison pour laquelle le laboratoire PROMES s'est orienté vers la mesure par OCVD dans des matériaux III-V, avec pour objectif final de caractériser le quaternaire AlGaAsSb. Le développement de cette filière est cependant contraint économiquement par le prix du wafer de GaSb qui est d'environ 200 000  $m^2$ , contre 20  $m^2$ pour le silicium [7]. Pour cette raison, l'IES de Montpellier a commencé des recherches sur l'utilisation d'un substrat en silicium à la place du GaSb [8]. Toujours dans l'objectif, à terme, de développer la filière III-Sb pour le CPV.

### I.2 La ressource solaire

Le Soleil est l'étoile du système solaire auquel appartient la planète sur laquelle nous vivons, la Terre. Une étoile est un corps céleste qui produit sa propre énergie et émet une partie de celle-ci sous forme d'ondes électromagnétiques (lumière) par réaction de fusion nucléaire. Cette réaction nucléaire provient de la fusion de noyaux d'hydrogène (H<sup>+</sup> ou protons) en noyaux d'hélium (He). Aujourd'hui, le Soleil est composé en volume à 91 % d'hydrogène et à 8,9 % d'hélium [9]. Ce réservoir à carburant est encore bien rempli puisque l'âge du Soleil est estimé à 4,6 m<sup>d</sup> d'années et son espérance de vie est d'environ 10 m<sup>d</sup> d'années ce qui signifie qu'il continuera de brûler son hydrogène et donc de produire de l'énergie pendant encore environ 5 m<sup>d</sup> d'années. Le masse du Soleil est de 1,989 × 10<sup>30</sup> kg soit environ 333 000 fois celle de la Terre (5,974 × 10<sup>24</sup> kg) et la distance qui sépare ces deux corps est d'environ 150 × 10<sup>6</sup> km. La distance est telle qu'il faut 8 min et 19 s à la lumière pour atteindre la Terre. Le Soleil peut être assimilé à une gigantesque sphère qui émet de l'énergie dans toutes les directions


de l'espace (4 $\pi$  sr). Cette énergie s'élève à  $3 \times 10^{26}$  W, dont la Terre ne reçoit qu'une infime

FIGURE I.1 – Représentation du coefficient air mass (AM).

partie. Cette énergie, reçue au sol dépend non seulement de l'absorption par l'atmosphère composée notamment d'ozone (O<sub>3</sub>), de vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), d'oxygène (O<sub>2</sub>), mais également de l'heure, de la saison et de la localisation considérées. En effet, en un point d'observation donné, la position zénithale et azimutale du Soleil dans le ciel terrestre varie sans cesse au cours de la journée, ce qui signifie que la longueur de pénétration de la lumière dans l'atmosphère varie et par conséquent l'énergie reçue. C'est pourquoi, les scientifiques ont rapidement établi un spectre solaire de référence, appelé AM1.5 pour Air Mass 1,5, où la puissance reçue est d'environ  $1000 \,\mathrm{W m}^{-2}$ . Ce qui signifie que la lumière a traversé l'équivalent de 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère avant d'atteindre le sol. Il est calculé d'après l'équation suivante :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \tag{I.1}$$

(I.2)

où  $\theta$  est l'angle zénithal qui est représenté figure I.1. À titre de comparaison, l'Air Mass de Perpignan au midi solaire est de 1,06 au solstice d'été et de 2,46 au solstice d'hiver. Le spectre AM1 est valable toute l'année à midi solaire sur l'équateur et le AM0 est valable à la surface de l'atmosphère où la puissance reçue est d'environ 1300 W m<sup>-2</sup>. Les spectres d'irradiance solaire AM0, AM1.5G et AM1.5D de référence ASTM G-173 sont tracés sur la figure I.2. Ils représentent la puissance surfacique disponible pour chaque longueur d'onde. Le D représente le spectre « direct » et le G représente le spectre « global », dans lequel ce dernier tient compte des rayonnements direct et diffus. L'énergie solaire moyenne reçue



FIGURE I.2 – Spectre d'irradiance solaire ASTM G-173 pour différents coefficients Air Mass : AM0, AM1.5G et AM1.5D.

au sol chaque année est représentée figure I.3 pour le rayonnement direct normal (DNI) et figure I.4 pour le rayonnement global horizontal (GHI). En 2017, la consommation énergétique mondiale était d'environ 10 Gtep dont quasiment 20% sous forme d'électricité [10]. En prenant un GHI de  $1000 \,\mathrm{kW}\,\mathrm{h}\,\mathrm{m}^{-2}$  par année et en considérant une installation PV avec un rendement global de 10 %, il faudrait alors couvrir l'équivalent en superficie d'environ 3,3 fois la France métropolitaine, pour subvenir aux besoins mondiaux en électricité. Ce chiffre est à la fois monumental et tout petit puisqu'il représente environ 1% de la surface Terrestre émergée. De plus, nous avons plutôt sous-estimé le rendement d'installation et considéré un GHI relativement modéré. En pratique, cette démonstration n'a pas réellement de sens, puisqu'il existe de nombreuses problématiques à prendre en compte, comme l'intermittence et la dépendance mono-sourcée. En effet, pour l'énergie solaire, l'instabilité due aux cycles jour/nuit oblige à une gestion intelligente de la production, et à l'utilisation de procédés de stockage ou de systèmes d'appoint alimentés par d'autres ressources. Toutefois ce chiffre reste important puisqu'il permet de prendre conscience de l'immense potentiel de la ressource solaire dont bénéficie la Terre et donc, d'un certain point de vue, il justifie la pertinence de son développement.



FIGURE I.3 – Irradiance solaire directe (DNI) dans le monde moyennée sur l'année. Les moyennes sont réalisées depuis les années 1994/1999/2007 selon la situation géographique.



FIGURE I.4 – Irradiance solaire globale (GHI) dans le monde moyennée sur l'année. Les moyennes sont réalisées depuis les années 1994/1999/2007 selon la situation géographique.

## I.3 La conversion photovoltaïque (PV)

L'effet PV a été observé pour la première fois en 1839 par Alexandre-Edmond Becquerel [11]. La première cellule PV, une jonction sélénium/or, a été élaborée au début des années

1880 par Charles Fritts sans appréhender encore l'importance de la jonction [12, 13]. Il faudra attendre la théorie de la jonction p-n [14] pour que soit fabriquée en 1954 la première cellule PV en silicium avec un rendement d'environ 6%. Quelques années plus tard, Vanguard I est le premier satellite comportant des cellules solaires envoyé dans l'espace [15] (les trois précédents étaient munis de batteries). C'est après le choc pétrolier de 1973 que la recherche sur le PV comme moyen de production d'énergie « terrestre » commence réellement. Depuis, elle n'a cessé ses efforts [2] comme le montre la figure I.6 qui illustre l'évolution des rendements de conversion en laboratoire des cellules PV. Aujourd'hui, le rendement record des cellules en silicium est de 26,7% [16] et le rendement record absolu est de 46% sous 508 soleils pour une quadruple jonction (InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs) [3]. Le rendement du silicium n'a que très peu évolué durant les 25 dernières années puisqu'il était déjà autour de 24% en 1993. La raison principale en est que le rendement théorique maximal est presque atteint. En effet, ce



FIGURE I.5 – Limite théorique de Queisser-Shockley et rendements records pour différentes technologies en 2016 [17].

dernier, prédit par la limite *Queisser-Shockley*, est de 30 % pour le silicium [18]. Il peut être considéré aujourd'hui comme une technologie mature pour laquelle les améliorations à venir ne concerneront principalement que la fabrication à échelle industrielle. La figure I.5 représente les rendements records pour différentes technologies de PV (en 2016) et la limite théorique associée [17]. On voit que les deux semiconducteurs les plus connus, le silicium et le GaAs, ont déjà atteint une certaine efficacité. Mais d'autres technologies plus récentes, comme les cellules perovskites (cf. figure I.6), ont atteint en quelques années de recherches presque 75 % de leur capacité maximale théorique, ce qui représente un fort potentiel pour le futur.





Le silicium conventionnel dit « massif » représente 95% de la production annuelle (2017) de modules [20]. Les 5% restants se partagent entre les cellules en silicium amorphe, en CdTe et en CI(G)S et font partie des cellules appelées « couche mince » en opposition au « massif ».

Fin 2017, le PV comptabilisait en puissance installée totale, plus de 415 GWc (moins de 20 GWc en 2008) dont 28 % en Europe (contre 33 % fin 2016) [20]. En 2017, environ 25 % de la production mondiale d'électricité était d'origine renouvelable dont un peu plus de 7 % par voie solaire, ce qui représente, toutes origines confondues, 1,8 % de la production mondiale [21]. La figure I.7 illustre le temps de retour énergétique (EPBT) en Europe d'une installation sur toit de panneaux PV en silicium multicristallin. Il définit le temps nécessaire pour qu'une installation produise l'énergie dont elle a besoin tout au long de sa « vie » (ici de l'extraction de la matière première, en passant par la fabrication, jusqu'à l'installation). On remarque bien qu'en Europe ce temps de retour énergétique est inférieur à deux années sur la quasi-totalité du territoire. Cet indicateur est très important pour définir la pertinence d'une technologie, bien qu'il ne soit pas le seul (EROI, LCOE, GHG...).



FIGURE I.7 – Le temps de retour énergétique Euro-centré pour des panneaux en silicium multicristallin [20].

#### I.3.1 Les principes de base

Le PV repose sur trois principes [22] : (1) absorption de la lumière, (2) création de paires électron/trou et (3) séparation des charges. La lumière interagit avec la matière sous forme d'échange d'énergie. Les photons, qui transportent l'énergie lumineuse, peuvent être absorbés, réfléchis ou transmis. Lorsqu'ils sont absorbés par un matériau semiconducteur comme le silicium, ils créent des paires électron/trou, c'est-à-dire qu'ils génèrent des porteurs de charge. Ces porteurs photogénérés se retrouvent alors dans un état excité, autorisant leur déplacement dans le matériau. En l'absence de force quelconque, ces porteurs photogénérés vont se déplacer dans des directions aléatoires, ne permettant pas la création d'un courant électrique. La séparation des charges permet de séparer les électrons des trous et donc *in fine* de donner un sens au courant électrique photogénéré [23]. Le dispositif le plus connu permettant d'assurer la séparation des charges est la jonction p-n [14], également appelée diode.

Le fonctionnement électrique d'une cellule PV conventionnelle (jonction p-n) est donc régi par la théorie de la jonction p-n [14]. Le courant d'une diode nommé  $J_{p-n}$  est exprimé en A cm<sup>-2</sup> d'après l'équation simplifiée I.3 également appelée l'équation de *Shockley*.

$$J_{p-n} = J_{ZCE} + J_{ZQN,n} + J_{ZQN,p}$$
(I.3)

où  $J_{\text{ZCE}}$ ,  $J_{\text{ZQN,n}}$  et  $J_{\text{ZQN,p}}$  sont respectivement le courant dans la zone de charge d'espace (ZCE), le courant dans la zone quasi neutre (ZQN) dopée n et le courant dans la ZQN dopée p en A cm<sup>-2</sup>. Ces courants sont exprimés d'après les équations suivantes :

$$J_{\rm ZCE} = J_{0,\rm zce} \left( \exp\left(\frac{V_{\rm a}}{V_{\rm th}}\right) - 1 \right) \tag{I.4}$$

$$J_{\rm ZQN} = J_{\rm ZQN,n} + J_{\rm ZQN,p} = J_{0,\rm ZQN} \left( \exp\left(\frac{V_{\rm a}}{V_{\rm th}}\right) - 1 \right) \tag{I.5}$$

$$V_{\rm th} = \frac{k_{\rm B}T}{q} \tag{I.6}$$

où  $V_{\rm a}$  est la tension appliquée aux bornes de la diode en V (en négligeant la différence de potentiel liée à la résistance des ZQN),  $V_{\rm th}$  la tension thermique également en V,  $k_{\rm B}$  la constante de Boltzmann en J K<sup>-1</sup>, T la température en K, q la charge électrique élémentaire en C,  $J_{0,\rm ZQN}$  le courant de saturation dans la ZQN en A cm<sup>-2</sup> et  $J_{0,\rm ZCE}$  le courant de saturation dans la ZCE en A cm<sup>-2</sup>. Ces deux derniers sont exprimés par les équations suivantes :

$$J_{0,\text{ZCE}} = \frac{qn_{\text{i}}W_{\text{ZCE}}}{\tau_{\text{ZCE}}} \tag{I.7}$$

$$J_{0,\text{ZQN}} = q n_{\text{i}}^2 \left( \frac{D_{\text{n}}}{N_{\text{A}} L_{\text{n}}} + \frac{D_{\text{p}}}{N_{\text{D}} L_{\text{p}}} \right)$$
(I.8)

où  $n_{\rm i}$  est la densité de porteurs intrinsèques en cm<sup>-3</sup>,  $W_{\rm ZCE}$  l'épaisseur de la ZCE en cm,  $\tau_{\rm ZCE}$  la durée de vie dans la ZCE en s,  $D_{\rm n}$  ( $D_{\rm p}$ ) le coefficient de diffusion des électrons (trous) en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $L_{\rm n}$  ( $L_{\rm p}$ ) la longueur de diffusion des électrons (trous) en cm et  $N_{\rm D}$  ( $N_{\rm A}$ ) la densité d'atomes dopants donneurs (accepteurs) en cm<sup>-3</sup>. Le courant d'une cellule PV est le courant photogénéré auquel on soustrait le courant de la diode (cf. équation I.3).

Le courant d'une cellule PV noté  $J_{\rm tot}$  en  $\rm A\,cm^{-2}$  est exprimé d'après l'équation suivante :

$$J_{\rm tot} = J_{\rm ph} - J_{\rm p-n} \tag{I.9}$$

où,  $J_{\rm ph}$  est le courant photogénéré en  ${\rm A\,cm^{-2}}$  exprimé d'après l'équation suivante :

$$J_{\rm ph} = q \int_{\lambda_{\rm G}} N_{\rm ph}(\lambda) (1 - R(\lambda)) d\lambda \qquad (I.10)$$

où  $N_{\rm ph}$  est le flux de photon incident en cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, R le coefficient de réflexion et  $\lambda_{\rm G}$  la longueur d'onde correspondant à l'énergie du gap ( $E_{\rm G}$ ). Cette équation est valable pour une épaisseur infinie puisqu'elle considère que la totalité des photons non réfléchis et d'énergie supérieure à  $E_{\rm G}$  est absorbée. Le schéma équivalent d'une cellule PV à une diode est représenté figure I.8 où le courant photogénéré est représenté par une source de courant. Ce modèle à une diode néglige le courant  $J_{\rm ZCE}$ . Le modèle à deux diodes est représenté figure I.9. Ce dernier prend en considération les effets de la ZCE et du niveau d'injection par l'intermédiaire d'une seconde diode placée en parallèle avec la première. Ces deux modèles incluent les effets résistifs parasites de la résistance série et de la résistance parallèle ou shunt. La résistance série est liée à la résistance des ZQN, des contacts et des interfaces, alors que la résistance parallèle est liée au by-pass de la ZCE. Lorsqu'elles sont intégrées dans le calcul du courant, pour le modèle équivalent à une diode, l'équation I.9 devient :

$$J_{\rm tot} = J_{\rm ph} - J_{\rm p-n} - J_{\rm Rsh} = J_{0,\rm ZQN} \left( \exp\left(\frac{V_{\rm a} + J_{\rm tot}R_{\rm s}}{V_{\rm th}}\right) - 1\right) - \frac{V_{\rm a} + J_{\rm tot}R_{\rm s}}{R_{\rm sh}}$$
(I.11)

où  $J_{\rm Rsh}$  est le courant de fuite dans la résistance parallèle en A cm<sup>-2</sup>,  $R_{\rm s}$  la résistance série en  $\Omega \,{\rm cm}^2$  et  $R_{\rm sh}$  la résistance parallèle en  $\Omega \,{\rm cm}^2$ . La caractéristique courant-tension (I-V) d'une



FIGURE I.8 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à une diode.



FIGURE I.9 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque : modèle à deux diodes.

cellule PV sous éclairement est simplement translatée par rapport à celle d'une diode sous obscurité. En effet, le courant est négatif comme le montre la figure I.10, puisque le système est générateur d'énergie. La puissance produite est calculée par le produit courant-tension. On remarque l'existence d'un point maximal de fonctionnement. Ce point est appelé MPP pour Maximum Power Point en anglais. Le courant de court-circuit  $J_{sc}$ , défini à tension nulle aux bornes de la diode (impédance nulle) est le courant maximal que peut produire une cellule PV. Il est à peu prés égal à  $J_{ph}$ . La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  est la tension maximale aux bornes d'une cellule PV, définie lorsque le courant est nul (impédance infinie). Elle traduit l'efficacité avec laquelle les charges photo-induites sont séparées, selon le modèle à une diode, d'après l'équation suivante :

$$V_{\rm oc} = \frac{k_{\rm B}T}{q} \ln\left(\frac{J_{\rm sc} + J_{0,\rm ZQN}}{J_{0,\rm ZQN}}\right) \tag{I.12}$$

Le produit de ces deux grandeurs permet de définir, à l'aide du MPP, le facteur de forme FF. Le facteur de forme FF est un indice de « qualité » de la cellule (qui est d'autant meilleure



FIGURE I.10 – Caractéristique courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) d'une cellule PV. Le point maximal de fonctionnement est noté MPP pour *Maximum Power Point* en anglais.

que le facteur de forme est proche de 1). Il est défini d'après l'équation suivante :

$$FF = \frac{I_{\rm MPP}V_{\rm MPP}}{I_{\rm sc}V_{\rm oc}} \tag{I.13}$$

Le facteur de forme FF traduit la « rectangularité » de la courbe I-V d'une cellule PV. Cette caractéristique rectangulaire est directement liée à la résistance série et à la résistance parallèle.

Le rendement de conversion d'une cellule PV est défini par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{J_{\rm sc} V_{\rm oc} FF}{P_{\rm incident}} \tag{I.14}$$

où  $P_{\text{incident}}$  est la puissance incidente en W cm<sup>-2</sup>. Comme nous l'avons précédemment souligné à la section I.2, la référence généralement adoptée est issue du spectre AM1.5G et correspond à 100 mW cm<sup>-2</sup> (1000 W m<sup>-2</sup>).

#### I.3.2 Les cellules multijonctions (MJ)

La cellule multijonction (MJ) est remarquable dans le domaine du PV puisqu'elle permet de réduire les deux principales causes de chute du rendement. La première est dûe aux photons qui ne sont pas absorbés mais transmis par le semiconducteur, soit les photons d'énergie  $E_{\rm ph} < E_{\rm G}$ et la seconde aux pertes thermiques associées à la thermalisation des porteurs photogénérés par les photons d'énergie  $E_{\rm ph} > E_{\rm G}$ . Pour pallier ces pertes, on empile plusieurs cellules PV de différents gaps. De cette manière, chaque jonction va absorber une partie du spectre solaire, selon son gap, comme le montre la figure I.11. Les rendements théoriques maximaux obtenus pour le spectre AM1.5 sont de 32,5% pour une simple jonction, 44,3% pour une double jonction et 65,4% pour une infinité de jonctions [24]. Généralement, les MJ sont composées de matériaux III-V puisqu'elles permettent de couvrir une grande partie du spectre solaire comme le montre la figure I.12. Cependant cette technologie est très pointue et présente de nombreux inconvénients, s'accroissant avec le nombre de jonctions. En effet, plus il y a de jonctions, plus il y a d'interfaces. Ces interfaces sont connues pour être des zones où sont concentrés les défauts, responsables des recombinaisons. Ensuite, se pose la problématique du paramètre de maille et du coefficient de dilatation, qui doivent être accordés sous peine de contraindre mécaniquement les couches entre elles. Cela mène également à la création de défauts qui favorisent les recombinaisons. Puis, les multijonctions nécessitent l'ajout de jonctions tunnels « transparentes » entre chaque cellule pour que le courant puisse circuler d'une jonction à l'autre. En effet, comme les MJ sont la superpositions de plusieurs jonctions p-n, il se forme



FIGURE I.11 – [a] cellule simple jonction et [b] cellule triple jonctions [25].

à l'interface entre deux jonctions une diode « inverse » qui empêche le courant de circuler. Enfin, le gap de chaque jonction p-n doit être sélectionné judicieusement afin que chacune produise le même photocourant. En effet, comme elles sont généralement reliées en série, le courant total est donc limité par le courant photogénéré qui est le plus faible. En revanche la tension en circuit ouvert de la cellule MJ est la somme des tensions de chaque sous-cellule. Cependant, l'ajustement de gap est délicat lorsqu'il est basé sur un spectre solaire particulier. En effet, la distribution spectrale de la lumière du soleil varie en fonction de la position du soleil dans le ciel (selon l'heure, la saison et la localisation géographique) principalement parce que le coefficient Air Mass et les conditions atmosphériques changent [26]. Par conséquent l'équilibre entre les courants produits par chaque sous-cellule est modifié en permanence. L'ajustement des courants ne doit donc pas être réalisé d'après le rendement théorique (d'après le spectre solaire AM1.5G) mais selon une étude approfondie de l'ensoleillement à l'endroit de la production, afin de se baser sur le potentiel de production annuelle [26]. Ces inconvénients représentent un frein économique et technologique. Pour réduire les coûts, les MJ sont de manière (quasi)systématique associées à un système optique de concentration solaire.



FIGURE I.12 – Énergie du gap en fonction du paramètre de maille des semiconducteurs IV, II-VI et III-V [27].

#### I.3.3 La conversion photovoltaïque sous concentration solaire (CPV)

La concentration solaire consiste, à l'aide d'un dispositif optique (lentille Fresnel ou parabole), à augmenter la densité surfacique de photons incidents. Lorsqu'elle est appliquée aux cellules PV on parle de CPV pour *Concentrated PhotoVoltaic* en anglais. Elle permet de réduire la surface de la cellule MJ en proportion égale du facteur de concentration, pour une puissance délivrée identique. Le facteur de concentration noté  $\chi$  est simplement le rapport entre la surface de l'élément optique et celle de la tache focale. Ainsi, en réduisant la surface des cellules, on diminue les coûts. La concentration permet également d'augmenter le rendement de conversion PV. En effet, les rendements théoriques maximaux obtenus pour le spectre

AM1.5G sont pour une simple jonction de 32,5 % sans concentration solaire et de 44,6 % pour un facteur de concentration maximal [24]. Pour une MJ ayant une infinité de jonctions, le rendement théorique maximal passe de 65,4 % sans concentration solaire à 85 % pour un facteur de concentration maximal [24]. Le facteur de concentration maximal est de 46 200 [28]. Le rendement de conversion augmente puisque le courant photogénéré et la tension en circuit ouvert sont proportionnels au facteur de concentration et à son logarithme respectivement :

$$I_{\rm sc} \approx I_{\rm ph} \propto \chi$$
 (I.15)

$$V_{\rm oc} \propto \ln \chi$$
 (I.16)

Cependant, le CPV présente également trois inconvénients. Le premier concerne le système de suivi du soleil (tracker) dont il a besoin. En effet, pour que le flux de photons incidents soit concentré, il doit impérativement arriver perpendiculaire au plan du dispositif optique, ce qui signifie qu'il ne fonctionne qu'avec le DNI (cf. section I.2). Le second concerne le dispositif optique, qui est une source de perte supplémentaire. Le troisième concerne les pertes par effet joule qui deviennent prépondérantes pour des facteurs de concentration élevés. Effectivement, le courant photogénéré devient très important et la résistance série de la structure devient alors influente. Le dispositif doit en conséquence être équipé d'un système de refroidissement passif ou actif. Il vient s'ajouter à cela, la réduction des coûts de production des cellules PV conventionnelles en silicium, qui a fortement fait chuter le nombre d'installations CPV dans le monde depuis 2012 [20]. Cependant, les rendements de conversions théoriques (couplés aux MJ) sont si élevés que le développement du CPV suscite toujours l'intérêt de la recherche.

# Chapitre II

# La durée de vie des porteurs de charge

### Sommaire

II.1 Les porteurs de charge 1						
II.2 Les mécanismes de recombinaisons						
II.2.1 Les recombinaisons de type radiatif	22					
II.2.2 Les recombinaisons Auger						
II.2.3 Les recombinaisons assistées par pièges (SRH)						
II.2.4 Les recombinaisons de surface						
II.3 La durée de vie effective						
II.4 Influence de la durée de vie sur les performances photovoltaïques						
II.5 Les techniques de mesure de durées de vie	31					
II.5.1 La décroissance de la photoconductivité (PCD)	32					
II.5.1.1 Mode transitoire (Transient PCD)	34					
II.5.1.2 Mode quasi-stationnaire (QSSPC)	35					
II.5.1.3 Mode généralisé (Generalized PCD)	35					
II.5.2 La décroissance de photoluminescence (PLD)						
II.5.3 Le courant induit par un faisceau d'énergie (BIC)						
II.5.4 La décroissance de la tension en circuit ouvert (OCVD)						
II.5.5 Autres techniques	43					
II.5.5.1 Le temps de recouvrement inverse (RR)	43					
II.5.5.2 Tension photo-induite de surface (SPV)	44					
II.5.5.3 Décroissance du courant de court-circuit (SCCD)	45					
II.5.5.4 Caractéristique courant-tension d'une diode (I-V)	45					
II.6 Conclusion 45						

A DURÉE DE VIE des porteurs de charge (*carrier lifetime* en anglais) est l'une des grandeurs caractéristiques les plus importantes et pertinentes pour analyser et optimiser les performances de composants électroniques et opto-électroniques tels que les transistors, les diodes, les diodes électroluminescentes (LED), les diodes LASER, les photo-détecteurs et les cellules photovoltaïques (PV). La durée de vie correspond au temps moyen pendant lequel un porteur de charge est libre de se mouvoir dans le matériau semiconducteur avant recombinaison. Elle dépend de la nature du matériau et des différents traitements auxquels il a été soumis pour fabriquer un composant, tels que la passivation, la gravure, la métallisation, le recuit... C'est pourquoi la durée de vie permet aussi bien de déterminer les propriétés de nouveaux matériaux, que la qualité des différentes étapes de fabrication d'un composant. Sa connaissance permet d'optimiser l'efficacité des composants à travers notamment l'amélioration de leur design (niveaux de dopages, épaisseurs des couches...) et de leurs traitements (durée du traitement, température, espèces chimiques...). Ce chapitre introduit les concepts clefs permettant de comprendre les différents mécanismes de recombinaisons et d'appréhender les différentes techniques de mesures de durée de vie des porteurs de charge. Les phénomènes de recombinaisons ont lieu après ceux de génération. Toux deux se produisent pour rétablir un état d'équilibre. La suite du manuscrit ne traitera que de la durée de vie de recombinaisons.

## II.1 Les porteurs de charge

Les composants électroniques et opto-électroniques comme les cellules PV mettent à profit les propriétés des électrons dans un semiconducteur. Un semiconducteur est à la fois un mauvais conducteur et un mauvais isolant. L'électron est une particule élémentaire de masse  $m_{\rm e} = 9,10956 \times 10^{-31} \,\mathrm{kg}$  et de charge électrique  $q = -1,60219 \times 10^{-19} \,\mathrm{C}$ . Les propriétés électriques des semiconducteurs, et plus globalement des matériaux, sont fonction des populations d'électrons des différentes bandes permises. Ces bandes permises sont schématisées par un diagramme de bande représenté figure II.1. Il représente les niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons. La dernière bande d'énergie remplie est appelée la bande de valence (BV) et son énergie est notée  $E_{\rm V}$ . La première bande inoccupée est appelée bande de conduction (BC) et son énergie est notée  $E_{\rm C}$ . La différence d'énergie entre le haut de la BV et le bas de le BC est appelée le gap ou bande interdite de valeur  $E_{\rm G}$ . Dans la BC et la BV, l'électron peut se déplacer sous l'action d'une force. Cela peut être une force de dérive ou de diffusion si l'origine est respectivement la présence d'un champ électrique ou d'un gradient de concentration. Ce déplacement n'est possible que si la bande d'énergie est partiellement remplie. À température ambiante, la BV d'un semiconducteur est partiellement remplie et la BC partiellement vide. Cette caractéristique particulière le différencie d'un métal et d'un isolant comme le montre la figure II.1. Lorsque  $E_{\rm G}$  est très grand, l'énergie thermique à la

température ambiante n'est pas suffisante pour exciter un nombre conséquent d'électrons depuis la BV vers la BC, le matériau est alors un isolant  $(E_{\rm G}>200k_{\rm B}T)$  [27]. En revanche, lorsque  $E_{\rm G}$  diminue, un certain nombre d'électrons sont excités dans la BC par agitation thermique et le matériau est alors un semiconducteur  $(E_{\rm G}<100k_{\rm B}T)$  [27]. À 0 K, la BV d'un semiconducteur est remplie et la BC vide, le semiconducteur devient isolant. Dans le cas d'un métal, la BC et le BV se chevauchent, les électrons, non liés au noyau atomique à température ambiante, sont libres de se mouvoir. On parle de gaz d'électrons. Dans un semiconducteur,



Energie des électrons

FIGURE II.1 – Diagramme de bande représentatif d'un métal, d'un semiconducteur et d'un isolant.

quand un électron passe de la BV à la BC, il laisse une place vacante derrière lui. Cette place vacante est appelée trou et porte une charge positive. Le trou n'est pas une réelle entité, il représente le déplacement des électrons dans la BV, qui sont liés au noyau atomique. C'est la raison pour laquelle la mobilité des électrons est toujours plus importante que celle des trous. Le réseau atomique induit un potentiel périodique dans lequel sont piégés les électrons. La périodicité de ce réseau atomique, autrement dit le grand nombre d'atomes successifs est à l'origine des bandes d'énergie continue (BV et BC). Les matériaux semiconducteurs présentent également des propriétés optiques intéressantes. Ils sont de très bons absorbeurs/émetteurs de lumière (photons) comparés aux isolants et aux métaux. Le semiconducteur peut absorber tous les photons d'énergies strictement supérieures à  $E_{\rm G}$  et émettre des photons d'énergie proche de  $E_{\rm G}$ . Les propriétés électriques d'un semiconducteur peuvent considérablement être améliorées de manière contrôlée en introduisant des atomes spécifiques dans le réseau atomique : on appelle cela le dopage. Ces atomes dopants sont appelés donneurs s'ils libèrent un électron

dans la BC ou accepteurs s'ils libèrent un trou dans la BV. Pour ce faire, les atomes introduits doivent avoir un électron de plus (donneur) ou de moins (accepteur) que l'atome de réseau atomique substitué. Les atomes dopants induisent des niveaux d'énergie permis dans le gap proche de la BC pour les donneurs ou de la BV pour les accepteurs. De ce fait, à température ambiante, les électrons ou les trous de ces atomes acquièrent suffisamment d'énergie par agitation thermique pour passer respectivement dans la BC et la BV. Les électrons et les trous dans un semiconducteur sont appelés les porteurs de charge. Dans un semiconducteur dopé, ils sont divisés en deux catégories : les porteurs de charge majoritaires et les porteurs de charge minoritaires sont, respectivement, les électrons (trous) et les trous (électrons).

## II.2 Les mécanismes de recombinaisons

Un semiconducteur est à l'équilibre thermique lorsque l'agitation thermique est l'unique source d'énergie à laquelle il est soumis. À l'équilibre thermique, la neutralité électrique est garantie. La neutralité électrique est traduite par l'équation II.1 pour un semiconducteur extrinsèque et la loi d'action de masse associée (cf. équation II.2). n et p sont respectivement la densité d'électrons et de trous,  $N_{\rm D}^+$  et  $N_{\rm A}^-$  la densité d'impuretés ionisées et  $n_{\rm i}$  la densité de porteurs intrinsèques, exprimées en cm<sup>-3</sup>. Lorsqu'un semiconducteur est soumis à un source d'énergie extérieure, la neutralité électrique est perturbée. Pour rétablir l'état d'équilibre, des mécanismes de recombinaisons ou de générations se produisent naturellement [29].

$$p + N_{\rm D}^+ = n + N_{\rm A}^- \tag{II.1}$$

$$pn = n_i^2 \tag{II.2}$$

Une excitation, qu'elle soit thermique, optique ou électrique, génère des paires électrons/ trous, qui sont des porteurs en excès. Le taux de recombinaisons traduit la variation de la densité de porteurs par unité de volume et de temps, et se calcule à l'aide de l'équation II.3 pour les électrons et II.4 pour les trous.  $R_n$  ( $R_p$ ) représente le taux de recombinaisons en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>,  $n_0$  ( $p_0$ ) la densité d'électrons (trous) à l'équilibre thermique en cm<sup>-3</sup>,  $\tau_n$  ( $\tau_p$ ) la durée de vie des électrons (trous) en s et  $\Delta n$  ( $\Delta p$ ) la densité d'électrons (trous) en excès en cm<sup>-3</sup>. Généralement, on parle de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires (PCM) puisque la densité de porteurs majoritaires n'est pas affectée par celle des PCM. Cette affirmation n'est valable que pour un régime de faible injection. Le régime de *faible injection* est établi lorsque la densité de PCM en excès,  $\Delta n$  ou  $\Delta p$ , est nettement inférieure à la densité de PCM. Le régime de *forte injection* l'est, quant à lui, lorsque la densité de PCM en excès est nettement supérieure à la densité de PCM.

$$R_{\rm n} = \frac{n - n_0}{\tau_{\rm n}} = \frac{\Delta n}{\tau_{\rm n}} \tag{II.3}$$

$$R_{\rm p} = \frac{p - p_0}{\tau_{\rm p}} = \frac{\Delta p}{\tau_{\rm p}} \tag{II.4}$$

En revanche, dès que ce régime de fonctionnement n'est plus établi, il est plus juste d'appeler cela la durée de vie de recombinaisons. La durée de vie mesurée est toujours la contribution de plusieurs mécanismes indépendants de recombinaisons de paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ). Il y a trois mécanismes fondamentaux de recombinaisons dans les semicondcuteurs (cf. figure II.2) : les recombinaisons assistées par pièges ou SRH, qui se produisent en volume et en surface, les recombinaisons de type radiatif et enfin, les recombinaisons de type *Auger*. Ces deux dernières se produisent dans le volume. Ces mécanismes sont fondamentalement distincts dans le sens où l'excès d'énergie du porteur est libéré de manière différente. L'énergie peut être libérée par émission de photons, de phonons ou bien des deux simultanément. Les mécanismes sont dits *band to band* si la transition se fait de la BC vers la BV et *through defects* si la transition se fait par l'intermédiaire d'un niveau d'énergie dans le gap. Les mécanismes *band to band* concernent uniquement les recombinaisons radiatives et *Auger*. Dans le silicium, en régime de



FIGURE II.2 – Les mécanismes de recombinaisons dans un semiconducteur.

faible injection, le mécanisme de recombinaisons dominant est celui assisté par pièges à cause de son gap indirect. En théorie, dans les matériaux à gap direct (une partie des semiconducteurs III-V comme le GaAs et GaSb), le mécanisme de recombinaisons qui domine en régime de faible injection est le radiatif. Mais en pratique, les recombinaisons SRH sont très souvent dominantes. Généralement, en régime de forte injection, les recombinaisons Auger deviennent dominantes. La combinaison de ces trois mécanismes peut s'appréhender en considérant une durée de vie effective ( $\tau_{\text{eff}}$ ).

#### II.2.1 Les recombinaisons de type radiatif

Le processus de recombinaisons de type radiatif est intrinsèque au matériau et met en jeu un électron et un trou. Il est le processus inverse de la photogénération. La photogénération se traduit par la création d'une paire  $e^-/h^+$  après absorption de photons, tandis que la recombinaison de type radiatif se traduit par l'émission de photons après annihilation de la paire  $e^-/h^+$  précédemment formée, comme l'illustre la figure II.2. L'énergie des photons émis par le processus radiatif est proche de la valeur de  $E_{\rm G}$ . Les recombinaisons de type radiatif sont proportionnelles à la densité d'électrons et de trous et le taux de recombinaisons  $R_{\rm rad}$ exprimé en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> se calcule d'après l'équation suivante :

$$R_{\rm rad} = C_{\rm rad}(np - n_{\rm i}^2) \tag{II.5}$$

 $C_{\rm rad}$  est le coefficient de recombinaisons radiatif exprimé en cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Dans le cas d'un semiconducteur dopé en régime de faible injection, la densité de porteurs intrinsèques est négligeable devant le produit np. De plus, la densité de porteurs de charge, est nettement supérieure à la densité de porteurs à l'équilibre thermique ( $\Delta n \gg n_0$  ou  $\Delta p \gg p_0$ ). On peut donc simplifier l'équation II.5 et en déduire l'expression de  $\tau_{\rm rad}$ :

$$\tau_{\rm rad} = \frac{1}{C_{\rm rad} \times p} \tag{II.6}$$

L'équation II.6 est valable pour un semiconducteur dopé p. Pour un semiconducteur dopé n<br/>, $\tau_{\rm rad}$  devient :

$$\tau_{\rm rad} = \frac{1}{C_{\rm rad} \times n} \tag{II.7}$$

Les équations II.6 et II.7 permettent de mettre en évidence la dépendance de la durée de vie radiative à la densité de porteurs. Dans ce cas, la durée de vie est inversement proportionnelle à la densité des porteurs. Les recombinaisons de type radiatif sont mises à profit pour créer des composants opto-électroniques tels que les LED ou les diodes LASER. Un photon émis par recombinaison de type radiatif peut-être réabsorbé par le semiconducteur. On parle de *photon recycling* [30]. Dans les applications PV, ce phénomène peut être mis à profit puisqu'il participe à la réduction des pertes radiatives.

#### II.2.2 Les recombinaisons Auger

Les recombinaisons de type *Auger*, également intrinsèques au matériau, impliquent deux électrons et un trou ou un électron et deux trous comme l'illustre la figure II.2. L'excès d'énergie issu de la recombinaison entre un électron et un trou de la BC vers la BV est dans ce cas

transféré au troisième porteur de charge libre (un électron ou un trou). Ce porteur de charge va occuper un état d'énergie plus élevé (inoccupé) avant de céder à son tour son énergie au réseau atomique par thermalisation, c'est-à-dire par émission de phonons. C'est le processus inverse de la ionisation par impact où un électron, avec une énergie cinétique suffisante, crée une paire  $e^-/h^+$  en heurtant un électron de la BV. Les recombinaisons *Auger* sont proportionnelles à la densité d'électrons, de trous et de porteurs libres ayant une énergie supérieure. Le taux de recombinaisons  $R_{Aug}$  exprimé en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> se calcule d'après l'équation suivante :

$$R_{\text{Aug}} = (C_{\text{Aug,n}} \times n + C_{\text{Aug,p}} \times p)(np - n_i^2)$$
(II.8)

 $C_{\text{Aug}}$  est le coefficient de recombinaisons Auger exprimé en cm<sup>6</sup>/s. L'indice n (p) désigne le cas où sont impliqués deux électrons et un trou (deux trous et un électron). Pour un semiconducteur dopé en régime de faible injection, la densité de porteurs intrinsèques est négligeable devant le produit np. Dans la cas d'un semiconducteur dopé p, le produit  $C_{\text{Aug,n}} \times n$  devient négligeable devant le produit  $C_{\text{Aug,p}} \times p$ . On peut donc simplifier l'équation II.8 et en déduire l'expression de  $\tau_{\text{Aug}}$ :

$$\tau_{\rm Aug} = \frac{1}{C_{\rm Aug,p} \times p^2} \tag{II.9}$$

Pour un semiconducteur dopé n,  $\tau_{Aug}$  devient :

$$\tau_{\rm Aug} = \frac{1}{C_{\rm Aug,n} \times n^2} \tag{II.10}$$

Dans ce cas, la durée de vie est inversement proportionnelle au carré de la densité des porteurs. Ce mécanisme de recombinaisons va donc prédominer pour les régimes de fortes injections (cas des cellules dédiées à la concentration solaire) ou pour les dopages importants (cas des cellules PV avec l'émetteur fortement dopé).

#### II.2.3 Les recombinaisons assistées par pièges (SRH)

Le processus de recombinaisons assistées par pièges est plus communément appelé recombinaison *Shockley-Read-Hall*, ou SRH, du nom des trois personnes à l'origine de ce modèle de recombinaisons [31][32]. Ce processus n'est pas intrinsèque au matériau puisqu'il nécessite la présence de défauts électriquement actifs au sein de la structure atomique. Cela peut être un défaut cristallin (dislocation, lacune et interstice) ou des impuretés comme des atomes étrangers. Ces défauts, qui dépendent du processus de fabrication, sont couramment appelés pièges et induisent des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite comme le montre la figure II.2. Ces niveaux d'énergie sont en quelque sorte des catalyseurs qui favorisent la rencontre d'un électron avec un trou. Ces niveaux induits sont appelés centre de recombinaisons et divisent les processus de recombinaisons en deux étapes : (1) la capture d'un électron de la BC par le piège et (2) la capture d'un trou de la BV par le piège. Les recombinaisons SRH sont proportionnelles à la densité d'électrons et de trous et le taux de recombinaisons  $R_{\text{SRH}}$ exprimé en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> se calcule d'après l'équation suivante :

$$R_{\rm SRH} = \frac{np - n_{\rm i}^2}{\tau_{\rm SRH,p}(n+n_1) + \tau_{\rm SRH,n}(p+p_1)}$$
(II.11)

où  $\tau_{\text{SRH,n}}$  ( $\tau_{\text{SRH,p}}$ ) correspond à la durée de vie SRH des électrons (trous) exprimée dans l'équation II.12 (II.13) et  $n_1$  ( $p_1$ ) est la densité d'électrons (trous) présents dans un piège de niveau d'énergie  $E_t$  d'après l'équation II.14 (II.15).  $\sigma_n$  ( $\sigma_p$ ) représente la section de capture d'un électron (trou) en cm<sup>2</sup>,  $\nu_{\text{th}}$  la vitesse thermique du porteur considéré en cm s<sup>-1</sup> (cf. équation II.16),  $N_t$  la concentration en centres de recombinaisons en cm<sup>-3</sup>,  $E_t$  le niveau d'énergie du piège en eV,  $E_i$  le niveau d'énergie intrinsèque, q la charge électrique élémentaire en C,  $k_{\text{B}}$  la constante de Boltzmann en JK<sup>-1</sup> et T la température en K. La section de capture d'un électron ou d'un trou représente la proximité d'un piège à laquelle un porteur doit se trouver pour être capturé par celui-ci. La vitesse thermique des porteurs équation II.16 est fonction de la température T et de la masse du porteur de charge m en kg.

$$\tau_{\rm SRH,p} = \frac{1}{N_{\rm t}\nu_{\rm th}\sigma_{\rm p}} \tag{II.12}$$

$$\tau_{\rm SRH,n} = \frac{1}{N_{\rm t}\nu_{\rm th}\sigma_{\rm n}} \tag{II.13}$$

$$n_1 = n_i \exp \frac{q(E_t - E_i)}{k_B T} \tag{II.14}$$

$$p_1 = n_i \exp \frac{q(-E_t - E_i)}{k_B T}$$
 (II.15)

$$\nu_{\rm th} = \sqrt{\frac{3k_{\rm B}T}{m}} \tag{II.16}$$

La durée de vie SRH est donc inversement proportionnelle à la concentration de pièges et à la section de capture. On remarque également que plus le niveau d'énergie du piège est proche de  $E_i$ , plus le taux de recombinaisons est élevé. Rappelons que le niveau d'énergie intrinsèque  $E_i$  se situe approximativement au milieu du gap. On parle de niveaux profonds dès qu'un piège induit un niveau d'énergie proche de  $E_i$ . En revanche si le niveau d'énergie du piège se rapproche de la BV ou de la BC, les recombinaisons seront limitées. Ce phénomène s'explique par les deux étapes des recombinaisons SRH. Pour qu'un électron libre de la BC se recombine, il faut qu'il soit d'abord capturé par le piège et ensuite émis du piège vers la BV. L'émission d'un électron du piège vers la BV correspond à la capture d'un trou de la BV par le piège. Si le niveau d'énergie du piège se trouve proche de la BC, alors la probabilité de capture d'un électron libre sera élevée car la différence  $E_{\rm C} - E_{\rm t}$  sera faible. En revanche, la probabilité de capture d'un trou sera faible car la différence  $E_{\rm V} - E_{\rm t}$  sera élevée. Dans ce cas de figure, la capture de trous sera donc le processus limitant. Dans le cas d'un niveau de piège proche de la BV, le processus limitant sera la capture d'électrons. C'est l'une des raisons pour laquelle les atomes dopants n'agissent pas comme des pièges mais comme des émetteurs d'électrons ou de

trous. À partir de l'équation II.11, on exprime la durée de vie SRH, notée  $\tau_{\text{SRH}}$  selon :

$$\tau_{\rm SRH} = \frac{\tau_{\rm SRH,p}(n_0 + n_1 + \Delta_{\rm n}) + \tau_{\rm SRH,n}(p_0 + p_1 + \Delta_{\rm n})}{n_0 + p_0 + \Delta_{\rm n}}$$
(II.17)

Si l'on se place dans le cas d'un SC dopé p  $(p_0 \gg n_0)$ , en régime de faible injection  $(p_0 \gg \Delta_n)$ et pour un piège profond  $(p_0 \gg p_1$  et  $p_0 \gg n_1)$ , on peut en déduire, pour ces conditions de cas extrême  $(p_0 \gg p_1$  et  $p_0 \gg n_1)$ , la durée de vie SRH minimale :

$$\tau_{\rm SRH_{(li)}} \approx \tau_{\rm SRH,n}$$
 (II.18)

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un régime de forte injection  $(\Delta_n \gg p_0)$ . Ceci permet d'en déduire, toujours pour des conditions de cas extrême, la durée de vie SRH maximale :

$$\tau_{\rm SRH_{(bi)}} \approx \tau_{\rm SRH,n} + \tau_{\rm SRH,p}$$
(II.19)

On peut donc conclure que la durée de vie SRH augmente avec le niveau d'injection, le minimum étant la durée de vie des porteurs minoritaires et le maximum la somme des durées de vie des porteurs minoritaires et majoritaires. Ce mécanisme de recombinaisons est très souvent dominant pour les SC en régime de faible injection, et l'est davantage pour les semiconducteurs à larges gaps indirects. En théorie, ces recombinaisons sont évitables si l'on considère réalisable un cristal pur à 100 % et sans défaut. En pratique, ceci est impossible puisque la présence d'impuretés dans les bâtis de croissances est inévitable. Le type d'impureté présent dans les structures épitaxiées dépend de la technique de croissance (LPE, MBE, MOCVD), des précurseurs et des couches réalisées précédemment. La durée de vie SRH dépend donc du bâti de croissance et de son utilisation. Sa mesure permet alors d'estimer la « propreté » des bâtis.

#### II.2.4 Les recombinaisons de surface

Les recombinaisons de surfaces ou, plus justement, aux interfaces, sont un cas particulier des recombinaisons SRH. Les pièges sont localisés aux interfaces et induisent généralement plusieurs niveaux d'énergie distribués dans la bande interdite (cf. figure II.3), contrairement aux recombinaisons SRH en volume qui induisent généralement un seul niveau d'énergie dans le gap. Ces pièges sont souvent la conséquence d'un phénomène inéluctable : l'arrêt brutal du réseau atomique. Mais il peuvent être également liés directement ou indirectement à la présence d'impuretés. La plus abondante est l'oxygène. Les atomes du réseau atomique en surface présentent dans un demi-plan une absence de voisin. Ceci empêche la formation de liaisons. Ces absences de liaison, appelées liaisons pendantes, induisent des défauts électriquement actifs. La passivation de surface permet d'inactiver ces défauts. Elle est dite active lorsque les défauts sont neutralisés par traitement chimique, et passive lorsqu'ils le sont par effet de champ [33]. Le traitement chimique consiste à déposer une couche qui neutralise les défauts et donc réduit leur densité. La passivation par effet de champs consiste à appliquer un champ électrique interne à l'interface, ce qui permet d'y réduire la densité de porteurs. Les recombinaisons en surface ne sont pas caractérisées par une durée de vie mais par une vitesse de recombinaisons appelée SRV (*Surface Recombination Velocity* en anglais) et exprimée en cm s<sup>-1</sup>. La SRV doit être la plus faible possible aux interfaces concentrées en pièges. En revanche, elle doit être maximale aux interfaces métalliques pour assurer l'extraction des charges. Une vitesse de recombinaisons maximale caractérise les propriétés d'un contact ohmique [34]. Mais les interfaces métalliques sont également riches en défauts électriques. C'est pourquoi, elles sont passivées. C'est le cas des contacts à effet tunnel (TOPCon [35]) ou du silicium amorphe pour les technologies de silicium à hétérojonction SHJ (Silicon HeteroJunction) [36, 37]. Le taux de



FIGURE II.3 – Représentation d'une distribution de pièges dans le gap.

recombinaisons en surface noté  $R_{\text{SRH}_{(s)}}$  et exprimé en cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> est proportionnel à la densité d'électrons et de trous à la surface. Pour un seul piège à la surface, le taux de recombinaisons se calcule d'après l'expression suivante :

$$R_{\rm SRH_{(s)}} = \frac{n_{\rm s} p_{\rm s} - n_{\rm i}^2}{\frac{n_{\rm s} + n_{\rm 1}}{S_{\rm p}} + \frac{p_{\rm s} + p_{\rm 1}}{S_{\rm n}}}$$
(II.20)

où  $n_{\rm s}$   $(p_{\rm s})$  est la densité d'électrons (trous) à la surface en cm<sup>-3</sup> et  $S_{\rm n}$   $(S_{\rm p})$ , la vitesse de recombinaisons des électrons (trous) en cm s<sup>-1</sup>. Comme la durée de vie en volume, la SRV des porteurs est calculée en fonction de la section de capture et de la densité de pièges à la surface,  $N_{\rm t_{(s)}}$ , exprimée dans ce cas en cm<sup>-2</sup>, d'après les équations suivantes :

$$S_{\rm n} = \sigma_{\rm n} \nu_{\rm th} N_{\rm t_{(s)}} \tag{II.21}$$

$$S_{\rm p} = \sigma_{\rm p} \nu_{\rm th} N_{\rm t_{(s)}} \tag{II.22}$$

En réalité, les pièges présents à la surface sont très nombreux. Leur distribution peut être considérée continue dans tout l'intervalle d'énergie du gap. Le calcul du taux de recombinaisons peut s'exprimer d'après l'expression suivante :

$$R_{\rm SRH_{(s)}} = \int_{E_{\rm V}}^{E_{\rm C}} \frac{\nu_{\rm th} (n_{\rm s} p_{\rm s} - n_{\rm i}^2)}{\frac{n_{\rm s} + n_{\rm 1}}{\sigma_{\rm p}(E)} + \frac{p_{\rm s} + p_{\rm 1}}{\sigma_{\rm n}(E)}} D_{\rm it}(E) dE$$
(II.23)

où chaque niveau d'énergie d'un piège possède une densité appelée densité d'états d'interface noté  $D_{\rm it}(E_{\rm t})$  en cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup> [38]. Cette densité d'états d'interface par niveau d'énergie peut suivre par exemple une distribution exponentielle ou gaussienne. En reprenant les équations générales II.3 et II.4, on peut en déduire l'expression de la SRV :

$$S_{\rm eff,n} = \frac{R_{\rm SRH_{(s)}}}{\Delta_{n_{(s)}}} \tag{II.24}$$

$$S_{\text{eff,p}} = \frac{R_{\text{SRH}_{(\text{s})}}}{\Delta_{\text{P}_{(\text{s})}}} \tag{II.25}$$

où l'expression II.24 s'applique dans le cas d'un semiconducteur dopé p et l'expression II.25 dans le cas d'un semiconducteur dopé n. L'indice *eff* signifie effectif. Dans ce cas, la valeur tient compte des deux types de porteurs et de tous les pièges. Cette notion est souvent employée pour définir la durée de vie mesurée, tenant à la fois compte des effets de surface et de volume.

## II.3 La durée de vie effective

Nous avons présenté précédemment tous les mécanismes de recombinaisons existants dans les semiconducteurs. Tous ces mécanismes se produisent simultanément et leurs contributions s'additionnent. On peut distinguer, dans un premier temps, les différents mécanismes dans le volume d'un semiconducteur et exprimer la durée de vie globale par l'égalité suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\rm b}} = \frac{1}{\tau_{\rm SRH}} + \frac{1}{\tau_{\rm rad}} + \frac{1}{\tau_{\rm Aug}} \tag{II.26}$$

où  $\tau_{\rm b}$  représente la durée de vie effective dans le volume, *bulk* en anglais. La figure II.4 illustre l'évolution de la durée de vie effective dans le volume et de ses 3 composantes (SRH, radiative et *Auger*) pour des échantillons de silicium et de GaAs dopé-p à  $10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$  tracée à partir des équations II.7, II.9, II.17 et II.26. Les durées de vie  $\tau_{\rm SRH,p}$  et  $\tau_{\rm SRH,n}$ , qui dépendent de la pureté du matériau, ont été choisies les plus grandes possibles d'après la littérature [39, 40] pour bien distinguer les différentes contributions. Tous les autres paramètres utilisés pour tracer ces courbes sont dans le tableau II.1. On remarque dans les deux cas que  $\tau_{\rm b}$  dépend d'un seul type de porteur en régime de faible injection ( $\Delta_{\rm n} < 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$ ) et des deux types de porteur en régime de forte injection ( $\Delta_{\rm n} > 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$ ). En régime de faible injection, le mécanisme de recombinaisons dominant est du type SRH dans le silicium et dans le GaAs. En revanche, en régime de forte injection, c'est celui de type *Auger* dans le silicium et celui de type radiatif dans le GaAs. Cette différence est liée aux propriétés intrinsèques des deux matériaux. En effet, le silicium est un semiconducteur à gap indirect et, par conséquent, les transitions directes *band to band* sont très peu probables, alors qu'elles le sont fortement dans le GaAs à gap direct. La valeur de  $\tau_{\text{SRH,p}}$  et  $\tau_{\text{SRH,n}}$  représentent donc un cas particulier parmi plusieurs possibles. Comme il a été présenté précédemment, les recombinaisons se produisent



FIGURE II.4 – Durées de vie SRH, radiative, Auger et bulk en fonction de la densité de porteurs en excès pour un cristal dopé p  $(N = 10^{15} \text{ cm}^{-3})$  [a] de silicium et [b] de GaAs.

				1	0
	$ au_{ m SRH,p}$	$ au_{ m SRH,n}$	$C_{\mathrm{rad}}$	$C_{\mathrm{Aug,p}}$	$C_{ m Aug,n}$
	[ms]	[ms]	$[{\rm cm}^3{\rm s}^{-1}~]$	$[\mathrm{cm}^6/\mathrm{s}]$	$[\mathrm{cm}^6/\mathrm{s}]$
Si	20 [ <b>39</b> ]	1 [39]	$4,73 \times 10^{-15}$ [41]	$9,9 \times 10^{-32}$ [42]	$2,8 \times 10^{-31}$ [42]
GaAs	3* [ <b>40</b> ]	0,25* [ <b>40</b> ]	$7,2 \times 10^{-10}$ [40]	$1 \times 10^{-30}$ [40]	$1 \times 10^{-30}$ [40]

Tableau II.1 – Paramètres de recombinaisons à 300 K utilisés pour tracer la figure II.4.

\*  $1 \times 10^{-3}$ 

à la fois dans le volume et aux interfaces du semiconducteur. La durée de vie effective globale s'exprime selon l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{b}}} + \frac{1}{\tau_{\text{s}}} \tag{II.27}$$

$$\frac{1}{\tau_{\rm eff}} = \frac{1}{\tau_{\rm b}} + \frac{2S_{\rm eff}}{W} [39] \tag{II.28}$$

où  $\tau_{\rm s}$  représente la durée de vie effective à la surface en s,  $S_{\rm eff}$  la vitesse de recombinaison effective en surface en cm s<sup>-1</sup> et W l'épaisseur du semiconducteur en cm. On suppose que la vitesse de recombinaison en face avant est identique à celle en face arrière. De plus, les recombinaisons sur les flancs sont négligées puisque la surface périmétrique est nettement inférieure à la surface avant et arrière dans la plupart des cas. Cette considération est valable pour le PV conventionnel, où les surfaces de cellules sont importantes (>10 cm<sup>2</sup>) mais devient fausse pour les cellules dédiées au CPV [43] où les surface sont réduites avec l'augmentation du facteur de concentration  $\chi$  comme il a été présenté au chapitre précédent (sous-section I.3.3). Dans le cas d'une cellule PV, la structure est très souvent constituée d'une jonction p-n (cf. sous-section I.3.1), ce qui signifie qu'il y a deux zones distinctes où se produisent les recombinaisons en volume : l'absorbeur et l'émetteur. L'expression de la durée de vie effective globale devient alors :

$$\frac{1}{\tau_{\rm eff}} = \frac{1}{\tau_{\rm a}} + \frac{1}{\tau_{\rm e}} + \frac{1}{\tau_{\rm s,av}} + \frac{1}{\tau_{\rm s,ar}}$$
(II.29)

où  $\tau_{\rm a}$  et  $\tau_{\rm e}$  représente les durées de vie dans l'absorbeur et dans l'émetteur respectivement et,  $\tau_{\rm s,av}$  et  $\tau_{\rm s,ar}$  les durées de vie en surface avant et arrière respectivement. La durée de vie effective est le paramètre mesuré par chaque technique de caractérisation. Il existe plusieurs méthodes pour distinguer la durée de vie en volume de la durée de vie en surface. L'une d'entre elle consiste à caractériser plusieurs échantillons fabriqués identiquement mais d'épaisseur différentes. L'équation II.27 peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\rm eff}} = \frac{1}{\tau_{\rm b}} + \frac{\theta^2 D}{W^2} \tag{II.30}$$

où  $\theta$  vaut 0 pour  $S_{\text{eff}} \to 0$  et  $\frac{\pi}{2}$  pour  $S_{\text{eff}} \to \infty$  [34], w est l'épaisseur de l'échantillon en cm et D le coefficient de diffusion en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Le coefficient de diffusion représente l'aptitude d'un porteur de charge à diffuser dans le semiconducteur. En considérant  $\tau_{\text{b}}$  constant, il est possible



FIGURE II.5 – Extraction de la durée de vie en volume  $\tau_{\rm b}$  et du coefficient de diffusivité *D* pour plusieurs mesures de durée de vie effective  $\tau_{\rm eff}$  dans des échantillons présentant des épaisseurs *w* différentes. Les valeurs sont obtenues par la simulation TCAD du signal OCVD de diodes silicium.

de tracer pour plusieurs épaisseurs w, l'inverse de la durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur w au carré, comme le montre la figure II.5. Par régression linéaire, il alors possible de déterminer D à partir de la pente et  $\tau_{\text{b}}$  en w = 0.

## II.4 Influence de la durée de vie sur les performances photovoltaïques

Nous avons vu dans la section I.3 du chapitre précédent que le rendement d'une cellule PV pouvait s'exprimer en fonction du courant de court-circuit  $I_{\rm sc}$ , de la tension en circuit ouvert  $V_{\rm oc}$  et du facteur de forme FF. Cette section illustre l'influence de  $\tau$  sur ces trois grandeurs et donc sur le rendement de conversion PV comme l'illustre la figure II.6. Le courant de court-circuit dépend de A (cm<sup>2</sup>), la surface de captation de la cellule, de G (cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>), le taux de génération homogène en volume et de  $L_{\rm D}$  (cm), la longueur de diffusion des porteurs minoriataires d'après l'équation II.31 qui est valable pour une épaisseur proche de la longueur de diffusion.  $L_{\rm D}$  dépend de  $\tau_{\rm b}$ , la durée de vie dans le volume en s et de D, le coefficient de diffusion en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Elle représente la distance moyenne que peut parcourir un porteur de charge avant recombinaison. La longueur de diffusion est exprimée équation II.32. La tension de circuit ouvert  $V_{\rm oc}$  dépend de  $J_{\rm sc}$  et de  $J_{0,\rm ZQN}$  qui dépendent de  $\tau$  d'après l'équation I.12.  $J_{0,\rm ZQN}$  est le courant de saturation surfacique dans l'égalité I.12. Une variation d'un ordre de grandeur de  $\tau$ , équivaut à une variation de  $V_{\rm oc}$  d'environ 60 mV ( $V_{\rm th} \ln 10$ ).

$$I_{\rm sc} = qAGL_{\rm D} \tag{II.31}$$

$$L_{\rm D} = \sqrt{D\tau_{\rm b}} \tag{II.32}$$

(II.33)

Le facteur de forme (FF), est un indice de la qualité de la cellule PV comme il a été présenté au chapitre précédent (cf. sous-section I.3.1). Le facteur de forme FF peut également s'exprimer en fonction de  $V_{\rm oc}$  et de  $I_{\rm sc}$  d'après l'équation II.34 [44]. Cependant cette équation néglige la résistance série et la résistance shunt [44].

$$FF = \frac{V_{\rm oc} - \frac{k_{\rm B}T}{q} \ln\left(\frac{qV_{\rm oc}}{k_{\rm B}T} + 0.72\right)}{V_{\rm oc} + \frac{k_{\rm B}T}{q}} [44]$$
(II.34)

La figure II.6 illustre l'influence indirecte de  $\tau$  sur le rendement de conversion PV. Ce graphique a été tracé à partir de paramètres du silicium, pour une épaisseur de bulk (absorbeur) de 300 µm et une SRV en face arrière de 100 cm s<sup>-1</sup> [44]. Le facteur de forme varie peu et passe de 80 à 82 % lorsque  $\tau$  varie de 1 à 1000 µs. Ensuite, l'influence de  $\tau$  sur  $I_{sc}$  s'estompe dès que  $L_{\rm D}$  devient plus grand que l'épaisseur du bulk. Ceci s'explique par le fait que les porteurs photogénérés au-delà d'une épaisseur supérieure à  $L_{\rm D}$  se recombinent avant d'atteindre la ZCE. Par conséquent,  $I_{sc}$  sature (cas où la résistance série n'est pas prise en compte). On constate donc qu'il faut travailler avec des épaisseurs inférieures à la longueur de diffusion mais que le coefficient d'absorption doit également être considéré. En effet, la structure doit



FIGURE II.6 – Courant de court-circuit  $I_{sc}$ , tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  et facteur de forme FF en fonction de la durée de vie en volume des PCM dans le silicium [44].  $L_n$  et  $W_p$  sont respectivement la longueur de diffusion des électrons et l'épaisseur de l'absorbeur dopé-p.

être suffisamment épaisse pour maximiser l'absorption de la lumière, mais suffisamment mince pour minimiser les recombinaisons. Par conséquent, il est clair que la connaissance de  $\tau$  est essentielle à l'optimisation des épaisseurs de couches et donc à l'optimisation du rendement de conversion PV.

## II.5 Les techniques de mesure de durées de vie

Il existe de multiples techniques de caractérisation permettant de mesurer la durée de vie des porteurs dans un matériau semiconducteur. La connaissance de la durée de vie permet d'optimiser des composants électroniques et opto-électroniques et d'effectuer un contrôle qualité sur une chaine de production. Généralement, la durée de vie mesurée est une durée de vie effective qui est plus ou moins influencée par différents paramètres : les états d'interfaces, la concentration de porteurs de charge en excès, la source d'excitation, la température, la mobilité des porteurs ou encore les coefficients de recombinaisons. Sa mesure est essentielle mais son interprétation l'est tout autant. En effet, en fonction des méthodes de caractérisation, les valeurs mesurées peuvent varier. Ces différences sont souvent fondamentales et ne proviennent pas d'un problème de mesure. De nombreuses techniques de mesure de durée de vie ont été développées depuis le début de la microélectronique dans les années 50 [45]. Ces techniques sont dans la majorité basées sur la mesure au cours du temps, de la variation de la densité de porteurs en excès. La densité de porteurs en excès dépend de la durée de vie d'après les équations II.3 et II.4. Elles sont divisées en deux catégories : les méthodes optiques, où l'échantillon est excité à l'aide d'une source lumineuse, visible ou IR selon les techniques, et les méthodes électriques où l'échantillon est polarisé. Une grande partie des méthodes optiques utilise l'équation de continuité sous une forme simplifiée (cf. équations II.37 et II.38). Dans notre cas, l'équation de continuité permet de décrire le transport spatio-temporel des porteurs de charge dans un semiconducteur. Les formes générales pour les électrons et pour les trous sont exprimées d'après les équations suivantes :

$$\frac{\partial \Delta_{\mathbf{n}}(t, x, y, z)}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_{\mathbf{n}} + G(t, x, y, z) - R(t, x, y, z)$$
(II.35)

$$\frac{\partial \Delta_{\mathbf{p}}(t, x, y, z)}{\partial t} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_{\mathbf{p}} + G(t, x, y, z) - R(t, x, y, z)$$
(II.36)

où G est le taux de génération en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, R le taux de recombinaison en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> et  $\vec{J}_n$  $(\vec{J}_p)$  représente le courant des électrons (trous) en A cm<sup>-3</sup>. La forme simplifiée donne :

$$\frac{\partial \Delta_{\mathbf{n}}(t)}{\partial t} = G(t) - R(t) \tag{II.37}$$

$$\frac{\partial \Delta_{\mathbf{p}}(t)}{\partial t} = G(t) - R(t) \tag{II.38}$$

En effet, le terme concernant le courant peut être retiré des équations II.35 et II.36 si on considère une génération uniforme et des recombinaisons en surface nulles. Ce qui permet d'estimer que la densité de porteurs en excès ne dépend que du temps. Grâce à l'équation II.3, il est alors possible d'exprimer  $\tau_{\text{eff}}$ :

$$\tau_{\rm eff} = \frac{\Delta_{\rm n}(t)}{G(t) - \partial \Delta_{\rm n}(t)/\partial t} \tag{II.39}$$

Cette équation permet d'estimer la durée de vie effective à partir d'une mesure de la variation au cours du temps, de la densité de porteurs en excès et du taux de génération. Cette équation est utilisée par les deux grandes familles de techniques de mesure : la décroissance de photoconductivité (PCD) et la décroissance de photoluminescence (PLD). D'autres techniques comme l'OCVD utilisent le fonctionnement de la jonction p-n pour extraire les informations sur la variation de la densité de porteurs en excès.

#### II.5.1 La décroissance de la photoconductivité (PCD)

La PCD est une technique très ancienne utilisée dès 1955 [46] pour mesurer la durée de vie. Actuellement elle est très répandue pour caractériser le silicium [47, 48]. Initiallement la mesure se faisait alors via la variation de la tension aux bornes de l'échantillon [46]. Elle nécessitait donc des contacts électriques qui influençaient également le comportement des porteurs. Par la suite, une technique sans contact a été développée en mesurant les courants induits grâce à une bobine [49]. Cette technique a d'abord été employée dans son mode transitoire [50, 51] avant que *Sinton Instruments* ne la développe en mode quasi-stationnaire [52, 53]. Cela permet ainsi de mesurer des durées de vie plus faibles. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la décroissance de la conductivité (ou photoconductivité puisque la source d'excitation est photonique) au cours du temps. Elle est directement liée à la variation de la densité de porteurs en excès d'après l'équation suivante :

$$\sigma_{\text{elec}} = q(\mu_{\text{n}}\Delta_{\text{n}} + \mu_{\text{p}}\Delta_{\text{p}}) \tag{II.40}$$

où  $\sigma_{\text{elec}}$  est la conductivité électrique en S m<sup>-1</sup> et  $\mu_n$  ( $\mu_p$ ) la mobilité des électrons (trous) en cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. En considérant toujours l'égalité  $\Delta_n = \Delta_p$  et les mobilités constantes on peut exprimer la densité de porteurs en excès d'après l'expression suivante :

$$\Delta_{\rm n} = \frac{\Delta \sigma_{\rm elec}}{q(\mu_{\rm n} + \mu_{\rm p})} \tag{II.41}$$

Le schéma de principe est représenté figure II.7. On place un échantillon semiconducteur sur une



FIGURE II.7 – Schéma représentatif du banc de mesure *Sinton Instruments* WCT-120 par décroissance de photoconductivité.

platine, au dessous de laquelle se trouve un pont Radio-Fréquence (MHz), constitué notamment d'une bobine. La première étape consiste à exciter l'échantillon avec un flash lumineux. La densité de porteurs en excès dans l'échantillon va alors augmenter brutalement avant de décroître. Les variations de conductivité de l'échantillon sont mesurées par l'intermédiaire du pont RF. L'échantillon agit en quelque sorte comme l'enroulement secondaire (à une seule spire) d'un transformateur électrique [51]. La mesure de la tension de sortie aux bornes du pont RF va ainsi permettre de remonter à la conductivité de l'échantillon : c'est la seconde étape. Afin que la densité de porteurs en excès dans l'échantillon soit homogène, un filtre est placé devant le flash. Dans le cas du silicium, il s'agit d'un filtre laissant passer les rayonnements infra-rouge (IR). Dans cette gamme de longueur d'onde, le coefficient d'absorption du silicium est très faible, ce qui permet d'estimer le flux de photons constant dans l'épaisseur de l'échantillon considéré (<300 µm) et par conséquent, la densité de porteurs en excès. Alors l'équation II.39 est employée pour déterminer la durée de vie effective. L'intensité du flux lumineux incident de la lampe est connue à l'aide d'un échantillon étalon et le taux de génération peut alors se calculer d'après l'équation II.42. En jouant sur le design de l'échantillon, il est possible d'extraire des paramètres supplémentaires tels que la vitesse de recombinaisons en surface et le courant de saturation dans l'émetteur. Les variations de conductivité de l'échantillon vont entraîner une modification du courant circulant dans la bobine par l'intermédiaire de la variation des courants de Foucault dans l'échantillon.

$$G = \frac{N_{\rm ph} f_{\rm abs}}{W} \tag{II.42}$$

où G le taux de génération en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>,  $N_{\rm ph}$  la densité du flux de photons en cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $f_{\rm abs}$  le facteur d'absorption qui fait état de l'efficacité optique de l'échantillon et W l'épaisseur de l'échantillon considéré. Cette méthode est très utilisée puisqu'elle permet de caractériser un échantillon sans contact électrique ni détérioration quelle que soit la nature du gap (direct ou indirect). Elle permet donc de contrôler la qualité d'un wafer très rapidement mais nécessite au préalable de connaître certaines propriétés du matériau telles que la mobilité et le coefficient d'absorption. Cependant la méthode ne fonctionne pas avec une cellule complète puisque les contacts métalliques perturbent le couplage inductif. Sinton Instruments commercialise un banc de mesure qui fonctionne suivant cette méthode. Elle est peu onéreuse (26,425 k $\in$  en mars 2019) comparée à d'autres techniques, ce qui explique sa très large utilisation dans la recherche et dans l'industrie.

#### II.5.1.1 Mode transitoire (Transient PCD)

En régime transitoire, le flash de lumière est abrupt. Ce qui signifie que la constante de temps du flash est plus petite (décroissance plus rapide) que la durée de vie mesurée. De ce fait, on peut considérer que l'illumination se termine avant que la décroissance ne commence comme l'illustre la figure II.8.[a] et simplifier l'équation II.39 puisque le terme G(t) devient négligeable devant  $\partial \Delta_n(t)/\partial t$ :

$$\tau_{\rm eff} = \frac{\Delta_{\rm n}(t)}{-\partial \Delta_{\rm n}(t)/\partial t} \tag{II.43}$$

Ce régime de fonctionnement permet de mesurer des durées de vie de 200 µs jusqu'à des durées de vie supérieures à 1 ms [54]. La technique devient de moins en moins précise dès que la durée de vie effective se rapproche du temps d'arrêt du flash. Le temps d'arrêt du flash est donc une limite pour le mode transitoire qui nécessite du matériel plus complexe et plus couteux mais

le mode quasi-stationnaire, en anglais *Quasi-Steady State* (QSS), permet d'outrepasser cet inconvénient.

#### II.5.1.2 Mode quasi-stationnaire (QSSPC)

En régime quasi-stationnaire, le flash de lumière est plus long que pour le mode transitoire comme le montre la figure II.8.[b]. C'est-à-dire que sa constante de temps est au minimum 10 fois plus grande que la durée de vie. Ce qui permet de considérer, dans un intervalle de temps, le taux de génération constant et la variation de la densité de porteurs en excès en fonction du temps nulle, d'où l'appellation "régime quasi-stationnaire". L'équation II.39 se simplifie puisque  $G(t) \gg \partial \Delta_n(t)/\partial t$  et devient :

$$\tau_{\rm eff} = \frac{\Delta_{\rm n}(t)}{G(t)} \tag{II.44}$$

Ce régime de fonctionnement permet de mesurer des durées de vie allant de 100ns à 200 $\mu$ s avec des erreurs inférieures à 5% [54].



FIGURE II.8 – Courbes représentatives d'une mesure de photoconductivité en mode [a] transitoire et [b] quasi-stationnaire [55].

#### II.5.1.3 Mode généralisé (Generalized PCD)

Un troisième mode appelé « généralisé » à été énoncé en 1999 par *Nagel et al.* [56]. Ils ont tout simplement mis en évidence le point faible des deux modes précédemment présentés. Ces derniers correspondent à deux cas limites : le régime transitoire, où la durée de vie doit nécessairement être plus grande que la constante de temps du flash, et le régime QSS, qui doit à l'inverse présenter une durée de vie plus faible que la constante de temps du flash. Ce qui pose donc problème lorsque la durée de vie mesurée se trouve entre les deux. En gardant la forme générale de l'équation II.39, ce mode permet donc d'effectuer des mesures intermédiaires comprises entre 200µs et 800µs [54].

Il existe une autre méthode de mesure de PCD qui utilise la variation de réflexion de micro-onde

en fonction de la variation de la densité de porteurs : la micro PCD ( $\mu$ -PCD) [57, 47]. Cette méthode est intéressante parce qu'elle permet de cartographier la surface de l'échantillon en sondant localement les réflexions  $\mu$ -onde. La détection de la densité de porteurs en excès peut également se faire par absorption de lumière Infra-Rouge (IR) par les porteurs libres [58, 59].

#### II.5.2 La décroissance de photoluminescence (PLD)

La décroissance de photoluminescence (PLD) sous excitation impulsionnelle exploite les propriétés radiatives des semiconducteurs. La photodétection remplace ici le couplage inductif ou encore la réflexion micro-onde pour mesurer la décroissance des porteurs en excès. Si l'échantillon est excité par un faisceau de lumière on parle de photoluminescence (PL) et de cathodoluminescence [60] si l'excitation est un faisceau d'électrons. La PL est une méthode rapide, sans contact électrique, permettant de mesurer des durées de vie très courtes ( $< 1 \, \text{ns}$ ) sur des échantillons de tailles variées [61] et ne nécessitant pas la connaissance de certaines propriétés du matériau comme c'est le cas pour la PCD. En revanche c'est une technique très onéreuse, plus de 150 k€ (Hamamatsu en mars 2019), à cause des composants nécessaires comme le photodétecteur de photons individuel de type tubes photomultiplicateurs (PMT). De plus, le temps de caractérisation est très variable allant de quelques secondes à plusieurs minutes, ce qui est un inconvénient pour l'industrie. Cette variation du temps de caractérisation est liée à l'intensité du signal PL. Elle est importante pour un semiconducteur à gap direct comme le GaAs et le GaSb puisqu'ils sont de très bons absorbeurs de photons d'énergie supérieure à  $E_{\rm g}$  et de très bons émetteurs de photons d'énergie proche de  $E_{\rm g}$ . En revanche l'intensité est faible pour les semiconducteurs à gap indirect comme le silicium [62] ou le germanium. Les techniques impulsionnelles sont employées pour mesurer la durée de vie dans les matériaux III-V [61] et II/VI [63], où les durées de vie sont généralement plus faibles que dans les semiconducteurs comme le silicium et le germanium. La PLD obtenue par excitation impulsionnelle est plus connue sous le nom de TRPL pour Time-Resolved PhotoLuminescence (photoluminescence résolue dans le temps) avec le méthode TCSPC pour Time-Correlated Single Photon Counting [61]. Le principe repose sur la photodétection par comptage de photons individuels (cf. figure II.9) en mode transitoire (cf. sous-section II.5.1). L'échantillon est excité par un flash lumineux très rapide de quelque dizaines de ps. Généralement, l'excitation est de faible intensité de manière à ce que les photons réémis soient séparés dans le temps, c'est-à-dire que le flux de photons réémis doit garantir un photon par largeur de canal (la notion de canal est expliquée juste après). En conséquence, la détection de photons individuels ne peut se faire qu'avec des photodétecteurs rapides et à gain élevé comme les PMT. L'intervalle de temps compris entre l'excitation et l'observation du premier photon émis est mesuré puis converti par un Time-to-Amplitude Converter (TAC) en impulsion électrique d'amplitude proportionnelle à cet intervalle de temps. La sortie du TAC va alors



FIGURE II.9 – Schéma de principe d'un banc typique de mesure de photoluminescence par TCSPC.

alimenter un « compteur » d'impulsion appelé *MultiChannel pulse height Analyzer* (MCA). Comme chaque amplitude correspond à un intervalle de temps bien précis, chaque comptage sera stocké dans le canal approprié à l'amplitude mesurée. Tous les canaux ont une plage identique qui est typiquement de quelques dizaines de ps. Ainsi, en soumettant l'échantillon à une grande répétition d'excitation impulsionnelle, le système va pouvoir construire au cours du temps un histogramme de comptage de photons. Le signal obtenu suit dans le meilleur des cas une décroissance exponentielle (cf. figure II.10). D'après l'équation II.43 du mode transitoire, la constante de temps est égale à la durée de vie de PL. L'intensité du signal PL est exprimée pour une génération de porteurs en excès uniforme, en régime de faible injection et dans un semiconducteur dopé p d'après ces équations :

$$I_{\rm PL}(t) = I_{\rm PL,max} e^{-t/\tau_{\rm PL}}$$
(II.45)

$$I_{\rm PL,max} = B(p_0 \Delta n_{\rm max}) = \frac{\Delta n_{\rm max}}{\tau_{\rm rad}}$$
(II.46)

où  $\tau_{\rm PL}$  est la durée de vie mesurée par PLD,  $I_{\rm PL}(t)$  l'intensité du signal PL en cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>,  $I_{\rm PL,max}(t)$  l'intensité maximale soit à l'instant t = 0 du signal PL, B le produit du coefficient radiatif  $C_{\rm rad}$  par le facteur optique  $f_{\rm opt}$  qui prend en compte le recyclage de photons et  $\Delta n_{\rm max}$  la densité de porteurs en excès à l'instant t = 0. L'intensité peut être sans unité si B n'est pas connu, mais dans ce cas, seule  $\tau_{\rm PL}$  peut être étudiée.  $\tau_{\rm PL}$  représente la durée de vie effective pour cette technique et s'exprime d'après l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\rm PL}} = \frac{1}{\tau_{\rm nR}} + \frac{1}{\gamma \tau_{\rm rad}} + \frac{1}{\tau_{\rm s}} \tag{II.47}$$

où  $\tau_{nR}$  est la durée de vie non radiative (SRH et *Auger*),  $\tau_{rad}$  la durée de vie radiative,  $\gamma$  le coefficient de recyclage de photons émis (photon recycling factor) [30] et  $\tau_s$  la durée de vie en surface. Pour déterminer  $\tau_{PL}$ , aucune connaissance préalable du matériau caractérisé



FIGURE II.10 – Allure typique d'un signal PL obtenue par TCSPC. Ici pour une hétérojonction Al<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>As/Al<sub>0.37</sub>Ga<sub>0.63</sub>As [64].

n'est nécessaire. L'extraction de la durée de vie à partir du signal est alors relativement simple. Cependant l'expérience montre que le signal ne s'identifie pas toujours à une simple décroissance exponentielle à cause des mécanismes non-radiatifs (principalement SRH) qui engendrent différents régimes de fonctionnement [65], ou du recyclage de photons émis par la structure [66] ou encore des phénomènes de diffusion négligés dans l'équation II.43 qui peuvent devenir significatifs [64]. En effet, les matériaux caractérisés sont souvent des couches épitaxiées sur un substrat. Pour que ce dernier n'influence pas la couche à caractériser, un design spécifique appelé DH pour « double hétérostructure » a été développé. Il est représenté sur la figure II.11. Les deux couches de AlGaAs représentées figure II.11 sont des couches de confinements ou également dites windows (fenêtre) car  $E_{\rm G(GaAs)} < E_{\rm G(AlGaAs)}$ . Ces deux couches prennent en sandwich la couche de GaAs à caractériser et jouent le rôle de *miroir* ou réflecteur de porteurs minoritaires [67] à cause des barrières de potentiel élevé formées par les couches de AlGaAs (discontinuité entre le gap du GaAs et du AlGaAs). L'intensité du signal PL est inversement proportionnelle au taux de recombinaisons SRH et donc à la densité de pièges puisqu'elle traduit la probabilité des porteurs de charge dans l'échantillon à se recombiner par émission spontanée (en négligeant les effets Auger). Par conséquent, la rapidité d'acquisition est directement proportionnelle à la qualité de l'échantillon et à ses propriétés radiatives : l'échantillon émet d'autant plus qu'il est pur, c'est-à-dire moins sujet aux recombinaisons SRH. En revanche, pour le silicium qui a un gap indirect, l'acquisition mettra plus de temps. L'intensité du signal sera nettement plus faible pour un temps d'acquisition donné même si l'échantillon est très pur. Il y a donc une corrélation directe entre l'intensité du



signal, le temps d'acquisition, les propriétés radiatives et la pureté du matériau.

FIGURE II.11 – [a] Schéma représentatif d'une structure DH pour la caractérisation de couche expitaxiées et [b] diagramme de bande de la structure [61].

#### II.5.3 Le courant induit par un faisceau d'énergie (BIC)

La technique BIC pour Beam Induced Current (Courant induit par un faisceau) est très utilisée dans le domaine du PV. Elle permet de caractériser tout type de semiconducteurs comme le silicium (IV) [68], le GaAs (III-V) [69], le CdTe (II/VI) [70] et le CuInGa(S,Se)2 (chalcopyrites) [71]. Son principal atout est sa capacité à cartographier (cf. figure II.13) afin d'identifier les zones de recombinaisons et donc la distribution des défauts dans la structure [68], comme par exemple dans le cas du silicium poly-cristallin (pc-Si), où les joints de grains sont facilement identifiables comme le montre le figure II.13 [72]. En revanche, elle reste une méthode assez onéreuse puisqu'elle coûtait 56 k€ chez PV-tools GmbH en avril 2019. Si le faisceau d'énergie est transporté par des électrons, on parle de EBIC [73] pour Electron Beam Induced Current (Courant induit par un faisceau d'électrons) et s'il est transporté par un faisceau lumineux on parle de LBIC [74] pour Light Beam Induced Current (Courant induit par un faisceau de lumière). La méthode est basée sur la mesure de la longueur de diffusion. Le structure à caractériser doit donc être un composant achevé, ce qui est un inconvénient : caractérisation post-fabrication qui n'informe pas sur la qualité des précédentes étapes de fabrication. De plus, dans l'industrie, le temps de cartographie est également un inconvénient. En effet, le composant nécessite des contacts métalliques (jonction Schottky) puisqu'il faut mesurer le courant de court-circuit  $I_{sc}$  généré par un faisceau de lumière ou d'électrons. En
balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau, le courant de court-circuit  $I_{sc}$  généré localement va alors varier, soit à cause de défauts, soit parce que la distance du faisceau à la ZCE ou au contact (zone de collection) est modifiée. La position du faisceau peut être modifiée latéralement d'après une translation selon l'axe des x ou des y et en profondeur selon l'axe des z en modifiant l'énergie du faisceau comme l'illustre la figure II.12. On mesure donc une longueur de diffusion longitudinale figure II.12.(a) et une longueur de diffusion transversale figure II.12.(b). Pour une structure monocristalline en CFC (cubique à faces centrées), ceci



FIGURE II.12 – Principe de l'extraction par EBIC de la longueur de diffusion : (a) longitudinale et (b) transversale [73].

n'a pas d'influence puisque le déplacement des électrons est isotrope. En revanche pour une strucure polycristalline, la mesure de la longueur de diffusion devient moins fiable dans les zones telles que les joints de grains. Lorsque ce faisceau s'écarte (se rapproche) de la zone de collection, le courant de court-circuit appelé EBIC ou LBIC diminue (augmente) suivant une loi exponentielle [27]. En effet, les PCM créés diffusent dans toutes les directions de l'espace selon le gradient de concentration auxquels ils sont soumis avant d'être collectés par la ZCE ou par le contact électrique. Le courant EBIC ou LBIC dépend alors de la longueur de diffusion, de la distance à la zone de collection et des recombinaisons en surface selon l'équation II.48 :

$$I_{\rm BIC} \propto d^{-n} e^{\left(-\frac{a}{L_D}\right)} \tag{II.48}$$

où d est la distance du faisceau à la zone de collection (cf. figure II.12.(a)) en cm,  $L_{\rm D}$  la longueur de diffusion en cm et n un coefficient qui dépend de la vitesse de recombinaisons en surface. Le coefficient n vaut 0,5 pour  $S \to 0$  et 1,5 pour  $S \to \infty$ . En effectuant une régression linéaire, il est possible à partir d'au moins deux valeurs de d, de déterminer  $L_{\rm D}$ . La durée de vie peut alors être déterminée à partir de la longueur de diffusion  $L_{\rm D}$  d'après l'équation II.32. Dans la plupart des cas, S est inconnue et donc n également. Une méthode consiste à tracer  $\ln(I_{\text{BIC}}d^n)$  en fonction de d et de faire varier n jusqu'à obtenir une droite. Pour une longueur de diffusion transversale, l'équation II.48 devient :

$$I_{\rm BIC} \propto e^{\left(-\frac{z}{L_D} - \frac{2SF}{\pi}\right)} \tag{II.49}$$

où z est la distance du faisceau à la zone de collection (cf. figure II.12.(b)) en cm, S la vitesse de



FIGURE II.13 – Cartographie de la longueur de diffusion  $L_{\rm D}$  obtenue par LBIC dans une cellule PV de silicium [72].

recombinaisons en surface et F un coefficient qui dépend de S et de la génération. Si la distance à la surface d est supérieure à  $L_{\rm D}$ , alors le terme de droite dans l'exponentielle de l'équation II.49 peut être négligé. Par conséquent,  $L_{\rm D}$  peut être déterminée en employant la même méthode, c'est-à-dire par régression linéaire. Pour générer des porteurs à différentes profondeurs, il faut pouvoir faire varier l'énergie du faisceau, en utilisant différentes longueurs d'onde. Cette méthode s'applique à tous les semiconducteurs, puisqu'il suffit que les énergies du faisceau soient supérieures à  $E_{\rm G}$  et que la surface d'impact du faisceau soit nettement inférieure à la surface de l'échantillon pour que la cartographie soit possible. En connaissant l'énergie du faisceau, le courant de court-circuit  $I_{\rm sc}$ , le coefficient de réflexion et les grandeurs caractéristiques du semiconducteur (coefficient d'absorption et mobilité) il est possible d'extraire également les rendements quantiques interne et externe, respectivement IQE et EQE.

#### II.5.4 La décroissance de la tension en circuit ouvert (OCVD)

La technique OCVD est l'une des plus anciennes techniques [75, 76] avec la PCD permettant de mesurer la durée de vie des porteurs minoritaires. Le principe de fonctionnement est le suivant : (1) on polarise électriquement (cf. figure II.14) une diode  $D_{ac}$  (diode à caractériser), (2) on ouvre le circuit abruptement afin de placer la diode en condition de circuit ouvert, (3) on enregistre au cours du temps la décroissance de la tension aux bornes de la diode  $D_{ac}$ .



FIGURE II.14 – Schéma de principe du banc de caractérisation OCVD en montage série avec excitation électrique.

La théorie de l'OCVD montre que la décroissance de la tension présente une partie linéaire où la pente correspondante est inversement proportionnelle à la durée de vie des porteurs minoritaires selon l'équation suivante :

$$\tau_{\rm OCVD} = -\frac{\eta k_{\rm B} T}{q} \frac{1}{dV/dt} \tag{II.50}$$

où  $\tau_{\text{OCVD}}$  est la durée de vie effective obtenue par le signal OCVD,  $\eta$  le facteur d'idéalité de la diode à caractériser [77] et dV/dt la pente du signal OCVD. Le facteur d'idéalité est fonction du régime d'injection et du mécanisme de recombinaisons dominant. La figure II.15 représente le signal OCVD obtenu avec le montage « série » au laboratoire PROMES sur une diode silicium du commerce (Vishay BYW56). Cette technique est présentée plus en détail dans la suite du manuscrit puisqu'elle fait l'objet du chapitre suivant (cf. chapitre III).



FIGURE II.15 – Mesure OCVD réalisée au laboratoire PROMES en montage série d'une diode silicium.

#### II.5.5 Autres techniques

Il existe d'autres techniques de mesure de durées de vie qui sont plus marginales. Elles sont présentées plus brièvement que les précédentes dans cette sous-section puisqu'elles ne font pas l'objet d'intérêt particulier pour la caractérisation de matériaux III-V.

#### II.5.5.1 Le temps de recouvrement inverse (RR)

Le temps de recouvrement inverse ou *Reverse Recovery* en anglais (RR) est une méthode assez ancienne [78]. Le composant doit obligatoirement être une jonction (p-n ou *Schottky*) et donc comporter des contacts électriques. Elle est basée sur la mesure du temps que met une jonction p-n, initialement polarisée en direct, à atteindre la polarisation inverse finale (cf. figure II.16.[a]). La tension aux bornes de la diode ne suit pas instantanément la tension inverse qui lui est appliquée (cf. figure II.16.[b]) du fait de la distribution spatiale des PCM établie à l'instant initial (moment du changement de polarisation). À cet instant, les PCM en



FIGURE II.16 – Le temps de recouvrement inverse : [a] schéma de principe du circuit et [b] caractéristiques au cours du temps du courant traversant la diode et de la tension [45].

excès se recombinent soit dans le circuit électrique du fait de la polarisation inverse, soit dans la structure, contrairement à l'OCVD où les PCM en excès se recombinent tous à l'intérieur de la structure (les conditions de circuit ouvert assurent un courant nul). En effet, le fonctionnement est proche de la technique OCVD à l'exception des conditions opérationnelles. De ce fait la durée de vie est déterminée à partir du courant traversant la diode en phase transitoire

(cf. figure II.16.[b]) d'après l'équation suivante :

$$erf\sqrt{\frac{t_{\rm ds}}{\tau}} = \frac{1}{1 + I_{\rm r}/I_{\rm f}} \tag{II.51}$$

où  $t_{\rm ds}$  est le temps de destockage en s,  $\tau$  la durée de vie en s,  $I_{\rm r}$  le courant inverse traversant la diode pendant la phase constante en A,  $I_{\rm f}$  le courant direct traversant la diode en A et erfla fonction d'erreur. En effet, après l'arrêt soudain de la polarisation en direct, le temps de recouvrement est divisé en deux phases : la phase de déstockage, où un courant constant,  $I_{\rm r}$ , est limité par la résistance du circuit, et la phase de décroissance, où le courant décroît jusqu'à atteindre le courant de saturation de la diode.

#### II.5.5.2 Tension photo-induite de surface (SPV)

La tension photo-induite de surface ou *Surface PhotoVoltage* en anglais (SPV) permet d'extraire la durée de vie à partir de la longueur de diffusion. Cette technique a déjà été employée dans le silicium [79] et le GaAs [80]. Comme la PCD et la PLD, elle ne nécessite ni contact électrique ni jonction p-n, ce qui est un avantage. Le principe de fonctionnement est basé sur l'existence d'un potentiel électrostatique à la surface de l'échantillon à caractériser [81] dû à la présence de niveaux d'énergie supplémentaires à la surface (cf. sous-section II.2.4). En l'absence de contact électrique, ce potentiel électrique est mesuré à partir d'un contact capacitif [45]. Lorsque l'on soumet la surface de cet échantillon à un rayonnement lumineux, le potentiel électrostatique à la surface est modifié [79] et la longueur de diffusion déterminée à partir de l'équation suivante :

$$V_{\rm SPV}^{-1} = \frac{B}{\alpha(\lambda)} + BL_{\rm D}[45] \tag{II.52}$$

où  $V_{\rm SPV}$  est la tension photo-induite de surface en V,  $\alpha$  le coefficient d'absorption en cm<sup>-1</sup> qui dépend de la longueur d'onde,  $L_{\rm D}$  la longueur de diffusion en cm et *B* une constante en V<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> qui dépend de la réflexion, des recombinaisons en surface, du coefficient de diffusion, de la longueur de diffusion, de la densité de PCM à l'équilibre thermique et de la densité du flux de photons incident. Par régression linéaire, il est possible à partir de plusieurs valeurs de  $V_{\rm SPV}$  de déterminer la longueur de diffusion. La technique nécessite de connaître le coefficient d'absorption pour chaque longueur d'onde utilisée et le coefficient de diffusion *D*. La densité du flux de photons doit nécessairement rester constante et donc être ajustée pour chaque longueur d'onde. La technique nécessite plusieurs conditions qui la rendent plus ou moins vulnérable : il faut que (1) l'équation II.52 suive une loi linéaire qui demeure juste si  $V_{\rm SPV}$  reste strictement inférieure à  $0.5V_{\rm th}$  ce qui correspond à un niveau d'injection très faible, (2) que l'épaisseur de l'échantillon soit grande devant  $L_{\rm D}$ , (3) que la quasi totalité de la lumière soit absorbée en surface et (4) que la surface de la source lumineuse soit supérieure à celle de l'échantillon de manière à considérer le déplacement des porteurs de charge en 1D.

#### II.5.5.3 Décroissance du courant de court-circuit (SCCD)

La décroissance du courant de court-circuit ou *Short-Circuit Current Decay* en anglais (SCCD) est une technique qui, à partir d'une excitation optique ou électrique, permet d'extraire la durée de vie et la vitesse de recombinaisons en surface de structures d'épaisseurs inférieures à la longueur de diffusion. Pour cela, la technique doit être associée à l'OCVD [82, 83]. La mesure au cours du temps de la décroissance du courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert est nécessaire pour dissocier la durée de vie dans le bulk et la vitesse de recombinaisons en surface de la durée de vie effective mesurée. La méthode est basée sur la solution de l'équation de continuité des PCM pour différentes conditions aux limites en circuit ouvert et en court-circuit [45].

#### II.5.5.4 Caractéristique courant-tension d'une diode (I-V)

La caractéristique courant-tension d'une diode (I-V) est également un moyen simple d'obtenir des informations sur la durée de vie des PCM. En effet le courant de la diode en polarisation direct ( $V_a>0$ ) dépend des recombinaisons de PCM en excès dans les différentes régions de la diode : zones quasi-neutre (ZQN), zone de charge d'espace (ZCE) et surfaces. Cela représente la somme des courants dans ces régions. Cette technique nécessite donc une jonction p-n et des contacts électriques, ce qui permet uniquement, comme l'OCVD et le BIC, la caractérisation d'un composant fini. Mais le gros inconvénient est qu'elle nécessite la connaissance des grandeurs caractéristiques du matériau étudié et du design de la structure : densité de dopage, densité de porteurs intrinsèques, coefficient de diffusion, SRV et les épaisseurs des ZQN si elles sont faibles devant la longueur de diffusion. Cette technique a déjà été présentée au chapitre précédent section I.3. Une structure asymétrique au regard du dopage permet de réduire le nombre d'inconnues dans l'équation I.3. Cette méthode est fiable pour les diodes de bonne qualité où le modèle équivalent à une diode est représentatif.

# II.6 Conclusion

La durée de vie des PCM est le temps moyen pendant lequel les PCM sont libres de se mouvoir avant recombinaisons. Le phénomène de recombinaisons est un mécanisme fondamental qui permet de maintenir les matériaux semiconducteurs dans un état d'équilibre. Il existe trois types de recombinaisons : radiatif et *Auger* qui sont des mécanismes propre au type de matériau et SRH (ou assisté par pièges). Le taux de recombinaisons des mécanismes radiatif et *Auger* augmente avec la densité des porteurs en excès tandis que celui des mécanismes SRH diminue (cf. figure II.4). La mesure de la durée de vie est systématiquement la mesure de la durée de vie effective : les effets de volume et de surface s'additionnent et dépendent des conditions opératoires (type d'excitation, design de la structure, niveau et profil d'injection,...). C'est la raison pour laquelle les résultats sont souvent différents d'une technique à l'autre. Il est très difficile de dissocier les effets de surface des effets de volume à partir d'une seule mesure pour une structure donnée. En jouant sur le design de la structure (épaisseur, couches miroirs) ou sur l'excitation, il est possible des les dissocier mais cela nécessite plusieurs caractérisations (plusieurs épaisseurs ou plusieurs niveaux d'injection...).

La durée de vie est une grandeur caractéristique clef dans l'optimisation de composants électroniques ou opto-électroniques comme les cellules PV. Mesurer la durée de vie permet d'optimiser le design et la compositions des structures, de déterminer la pureté des matériaux et la qualité des interfaces, mais aussi d'effectuer un contrôle qualité sur une ligne de production. Certaines méthodes comme la PCD et la PLD, permettent de définir la qualité de différentes étapes de fabrication puisqu'elles ne nécessitent pas de contact électrique : la réalisation des contacts électriques est la dernière étape de fabrication. Les méthodes de mesure de durées de vie sont nombreuses. Elles ont toutes leurs avantages et leurs inconvénients qui font qu'elles sont toutes destinées à une ou à plusieurs applications biens précises. La PCD est très largement utilisée aujourd'hui puisqu'elle est adaptée au silicium. Elle est peu onéreuse (<  $30 \text{ k} \in$  pour le couplage inductif) et permet une caractérisation très rapide et sans contact électrique. Elle peut s'appliquer entre chaque étape de fabrication d'un composant. De plus, elle ne permet que la mesure de durées de vie supérieures à 100 ns, ce qui correspond à des semiconducteurs très purs, dépourvus de propriétés radiatives efficaces (gap indirect). A contrario, la TCSPC (TRPL) permet de mesurer des durées de vie inférieures à 1 ns sans contact électrique. Son fonctionnement est basé sur l'émission spontanée de photons. Les semiconducteurs à gap direct sont par conséquent les plus adaptés. Cela correspond à de nombreux matériaux III-V. Mais le matériel nécessaire pour mettre au point cette technique est relativement pointu ce qui en fait une technique très onéreuse (>  $150 \,\mathrm{k}$ ). De plus, le temps de caractérisation peut vite devenir une contrainte pour les matériaux de mauvaise qualité (dominance des recombinaisons SRH). Parmi les techniques nécessitant un certain temps de caractérisation, il y a le LBIC (ou EBIC) qui permet de caractériser des matériaux à gap direct ou indirect. Elle permet d'effectuer des cartographies du courant de court-circuit et de la longueur de diffusion sur des jonctions p-n avec des contacts électriques (jonction Schottky). Ces cartographies requièrent un certain temps mais permettent de mettre en évidence les zones de recombinaisons. Cette technique reste toutefois onéreuse (>50 k $\in$ ). D'autres techniques plus marginales et moins chères comme la RR ou SCCD permettent également de mesurer la durée de vie des PCM.

En outre, parmi les techniques présentées dans ce chapitre, l'OCVD nécessite également peu de moyen ( $< 20 \, \mathrm{k} \in$ ). Cette méthode relativement simple à mettre en place et d'utilisation permet de caractériser théoriquement tout type de matériaux mais requiert des contacts électriques. Ceci peut être un inconvénient, puisque cela rend impossible la caractérisation pendant les étapes de fabrication qui précèdent la métallisation. Mais cela signifie qu'il est possible de mesurer la durée de vie pour un échantillon fini, c'est-à-dire en condition réelle de fonctionnement. C'est la technique OCVD qui a été retenue pour les travaux de recherches qui seront présentés dans la suite du manuscrit, afin de mesurer la durée de vie dans les matériaux III-V. C'est pourquoi le chapitre suivant est dédié dans sa totalité à la technique OCVD.

# Chapitre III

# La méthode OCVD : Open-circuit voltage decay

### Sommaire

III.1 La méthode OCVD	50
III.1.1 Théorie de l'OCVD	50
III.1.2 Les effets influents du signal OCVD	53
III.1.2.1 Effet capacitif de la ZCE	53
III.1.2.2 Effet des courants de fuites de la ZCE	57
III.1.2.3 Autres effets	58
III.2 État de l'art	<b>58</b>
III.2.1 Les différentes techniques	58
III.2.2 Applications et résultats	61
III.3 Les différents circuits électriques étudiés	63
III.3.1 Circuit en montage parallèle	63
III.3.2 Circuit en montage série	65
III.4 Conclusion	66

L A MÉTHODE OCVD, Open-Circuit Voltage Decay en anglais (décroissance de la tension en circuit ouvert) permet de mesurer la durée de vie des PCM dans une jonction p-n. Ce chapitre présente la théorie du signal OCVD et les différentes influences auxquelles il peut être soumis. Un état de l'art de la méthode a été réalisé, où le développement historique et les différentes mesures et applications sont présentés. Ensuite, les différents circuits de la méthode OCVD sous excitation électrique, en configurations série et parallèle avec l'utilisation d'un MOSFET (transistor MOS à effet de champ) pour obtenir les conditions de circuit ouvert, seront détaillés.

# III.1 La méthode OCVD

#### III.1.1 Théorie de l'OCVD

La technique de l'OCVD est apparue dès 1955 pour mesurer la durée de vie des PCM [75, 76]. Elle fut initialement utilisée pour caractériser les durées de vie dans le germanium [75, 84], puis rapidement dans le silicium [85, 83, 86]. Elle permet en théorie de caractériser tout type de semiconducteurs, pourvu qu'il soit sous la forme d'une jonction (p-n ou Schottky), à partir d'une simple excitation électrique ou lumineuse [87]. Jusqu'à aujourd'hui, la technique a été très largement utilisée en recherche dans le domaine du PV. Elle est très pratique d'un point de vue technique et opérationnel. Le matériel nécessaire est très accessible ce qui rend cette méthode peu onéreuse (<  $20 \text{ k} \in$ ). Ce coût n'est pas réellement comparable aux autres prix donnés pour les techniques du chapitre précédent (cf. section II.5), puisqu'ils proviennent d'entreprises qui proposent chacune une technique de caractérisation prête à l'emploi (banc opérationnel avec logiciel d'analyse). Le banc de mesure OCVD de PROMES à quant à lui été développé au laboratoire. Comme certaines techniques, elle présente l'inconvénient de nécessiter des contacts électriques. En effet, elle est basée sur le mesure de la décroissance de la tension en circuit ouvert de la jonction à caractériser. Il peut s'agir d'une jonction p-n ou d'une jonction Schottky. Le schéma de principe de la méthode OCVD en montage conventionnel tout électrique, appelé dans le reste du manuscrit le montage série, car le MOSFET et la diode à caractériser  $D_{ac}$  sont en série (cf. sous-section III.3.1) est représenté figure III.1.[a]. Le principe de fonctionnement en excitation électrique est le suivant : (1) on excite électriquement une jonction p-n afin d'injecter des PCM comme le montre la figure III.1.[a], (2) on ouvre le circuit soudainement pour se retrouver en circuit ouvert et (3) on enregistre au cours du temps la décroissance de la tension aux bornes de la diode à caractériser due à la recombinaison des PCM. Celui en excitation optique est différent : (1) on excite avec de la lumière la jonction p-n afin de créer des paires  $e^{-}/h^{+}$  (cf. figure III.1.[b]), (2) on coupe l'alimentation de la source lumineuse le plus abruptement possible et (3) on enregistre la décroissance de la tension aux bornes de la

diode au cours du temps. Dans ces conditions, la diode est intrinsèquement en circuit ouvert (cf. figure III.1.[b]). Ce qui est un atout important puisque le fonctionnement de la méthode repose sur cette condition. Pour cela, il faut stopper l'illumination de l'échantillon le plus abruptement possible (créneau, shopper, ...). Sous excitation électrique, on utilise généralement un MOSFET, pour stopper le plus rapidement possible l'alimentation de la diode et la placer en condition de circuit ouvert. L'alimentation étant assurée par un générateur de courant ou de tension. On peut également s'affranchir du MOSFET en travaillant avec des alimentations électriques capables de générer des créneaux de courant ou de tension suffisamment abrupts.



FIGURE III.1 – Schéma de principe du banc de caractérisation OCVD : [a] excitation électrique en montage série et [b] excitation optique.

L'interprétation du signal OCVD a été développée en 1955 [75, 76]. Elle est basée sur la variation au cours du temps du nombre de porteurs injectés dans une jonction, selon les équations suivantes [27] :

$$n = n_0 + \Delta n(t) \tag{III.1}$$

$$n = n_0 \exp\left(\frac{qV(t)}{k_{\rm B}T}\right) \tag{III.2}$$

$$V(t) = \frac{k_{\rm B}T}{q} \ln\left(\frac{n(t)}{n_0}\right) = V_{\rm th} \ln\left(1 + \frac{\Delta n(t)}{n_0}\right) \tag{III.3}$$

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{OCVD}}}\right) \tag{III.4}$$

où V(t) est la tension aux bornes de la diode en fonction du temps en V,  $\Delta n(t)$  la densité de PCM injectés en fonction du temps en cm<sup>-3</sup>,  $n_0$  la densité de PCM à l'équilibre thermique en cm<sup>-3</sup> et  $\Delta n(0)$  la densité de PCM injectés initialement en cm<sup>-3</sup>.  $\Delta n(0)$  se calcule facilement d'après l'équation II.2 dès lors que la neutralité électrique est assurée dans les ZQN. Ce qui est justifié en l'absence de piège électriquement chargé. La décroissance de la densité de PCM au cours du temps est supposée suivre une loi exponentielle comme le montre l'équation III.4 où  $\tau_{\rm OCVD}$  est la constante de temps associée à la durée de vie effective OCVD en s. Ceci implique nécessairement que les conditions de circuit ouvert soient assurées (cf. équation II.43). À partir

de l'équation III.3, on exprime  $\Delta n(0)$  selon :

$$\Delta n(0) = n_0 \left[ \exp\left(\frac{V(0)}{V_{\rm th}}\right) - 1 \right]$$
(III.5)

où V(0) est la tension appliquée initialement. En injectant dans l'équation III.3, les équations III.4 et III.5, on obtient alors l'expression générale de la tension en fonction du temps :

$$V(t) = V_{\rm th} \ln \left[ 1 + \left[ \exp\left(\frac{V(0)}{V_{\rm th}}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\rm OCVD}}\right) \right]$$
(III.6)

En supposant que la tension initiale V(0) soit nettement supérieure à la tensions thermique  $V_{\rm th}$  (cf. équation I.6), soit 26 mV à 300 K, on peut facilement négliger le terme -1 dans la première exponentielle. Puis en considérant le rapport  $t/\tau_{\rm OCVD}$  inférieur à 10, le produit des deux exponentielles sera nettement supérieur à 2. Cela signifie qu'il sera possible d'identifier la durée de vie sur des temps de décroissance inférieurs à  $10\tau_{\rm OCVD}$ . Cette valeur est une limite qui est valable dans tous les cas de figure. Cependant, en fonction de V(0) et de  $\tau_{\rm OCVD}$  cette limite varie. Par conséquent, pour ces conditions de fonctionnement, l'équation III.6 devient :

$$V(t) = V(0) + \frac{-t}{\tau_{\text{OCVD}}} V_{\text{th}}$$
(III.7)

À partir de cette équation simplifiée de V(t), de la forme caractéristique d'une droite, la durée de vie OCVD devient inversement proportionnelle à la pente de cette droite :

$$\tau_{\rm OCVD} = -V_{\rm th} \frac{1}{dV/dt} \tag{III.8}$$

où  $\tau_{\text{OCVD}}$  est la durée de vie effective obtenue à partir du signal OCVD et dV/dt la pente du signal OCVD. En introduisant le facteur d'idéalité qui est fonction du régime d'injection et du mécanisme de recombinaison dominant [77], l'équation usuelle devient :

$$\tau_{\rm OCVD} = -\eta V_{\rm th} \frac{1}{dV/dt} \tag{III.9}$$

où  $\eta$  le facteur d'idéalité de la diode. Cette équation simplifiée est obtenue à partir de plusieurs hypothèses qui n'ont pas été présentées avant : (1) la durée de vie est constante dans toute l'épaisseur du semiconducteur, ce qui est juste si la jonction p-n est abrupte (dopage uniforme) et si les densités de pièges et de porteurs minoritaires en excès sont homogènes en volume et (2) la diode à caractériser est en régime de faible injection, sinon plusieurs régions linéaires peuvent apparaître et le  $\eta$  de l'équation III.9 doit par conséquent être ajusté. La courbe de décroissance de la tension au cours du temps se divise en trois régions parfois biens distinctes. La figure III.2 représente le signal OCVD obtenu avec le montage série (cf. figure III.1.[a]) au laboratoire PROMES sur une diode silicium du commerce (*Vishay* BYW56). Dans la première région (i), on observe une chute de tension abrupte associée principalement à la résistance série. D'autres effets, comme la faible durée de vie dans l'émetteur peuvent également apparaître dans cette région. La tension de transition entre la région (i) et la région (ii) est appelée  $V_{i-ii}$ dans la suite du manuscrit. Elle est généralement proche de la tension de diffusion  $V_{bi}$  [75]. La deuxième région (ii), linéaire, est exploitée pour l'extraction de la durée de vie à partir de l'équation III.9. La région (iii), permet d'observer et d'étudier l'influence des phénomènes capacitifs de la ZCE sur la décroissance de la tension [88]. Ces phénomènes capacitifs rendent difficile l'exploitation du signal dans de nombreux cas, puisqu'ils écourtent la région (ii) et par conséquent limitent l'identification bien précise de la partie linéaire et donc l'extraction de la durée de vie.

Cependant, cette région est riche en information, puisqu'on peut en extraire le niveau de dopage de la région la moins dopée  $N_1$ , la tension de diffusion  $V_{bi}$  et la résistance parallèle  $R_{sh}$ . Les détails relatifs à l'exploitation de cette région (iii) seront donnés dans la sous-section III.1.2. En plus des effets capacitifs de la ZCE, la méthode doit garantir les conditions de circuit ouvert dans le plus bref délai. En effet, le temps d'ouverture du circuit est une condition limite pour l'extraction de faibles durées de vie. C'est-à-dire que la durée de vie mesurable est au minimum supérieure au temps d'ouverture du circuit. Jusqu'à aujourd'hui, dans la quasi-totalité des cas,



FIGURE III.2 – Signal OCVD en montage série d'une diode silicium.

seule la région (ii) a été exploitée. Le traitement du signal OCVD est relativement complexe, c'est la raison principale pour laquelle cette méthode reste donc marginale aujourd'hui.

#### III.1.2 Les effets influents du signal OCVD

#### III.1.2.1 Effet capacitif de la ZCE

L'effet capacitif de la ZCE sur le signal OCVD est modélisé pour la première fois, par Mahan et Barnes ( $M \ensuremath{\mathcal{CB}}B$ ) [88] et Castañer et al. [89, 90] en 1981. En effet, si on représente le modèle équivalent à deux diodes en régime transitoire, on fait apparaître en parallèle deux capacités : une capacité de ZCE et une capacité de diffusion. Ce modèle est représenté figure III.3 où  $R_{\rm s}$  est la résistance série,  $R_{\rm sh}$  la résistance shunt,  $C_{\rm ZCE}$  la capacité de la ZCE et  $C_{\rm D}$  la capacité de diffusion. La capacité de la ZCE est propre à une jonction p-n et traduit le



FIGURE III.3 – Schéma équivalent du modèle à deux diodes en régime transitoire.

stockage des porteurs de charge majoritaires à la frontière de la ZCE. En effet, la ZCE forme un condensateur avec les ZQN, où la ZCE est l'isolant, car dépourvue de charges libres et les deux ZQN les deux électrodes [27]. Cette capacité a la particularité d'être dynamique puisque l'épaisseur de la ZCE est fonction de la tension à ses bornes. La valeur de la capacité de la ZCE varie alors au cours du temps lors d'une caractérisation par OCVD. La décroissance du signal OCVD est « ralentie » par la capacité de ZCE. Ceci est occasionné par le retour du champs électrique interne de la ZCE qui augmente considérablement la résistance instantanée de la diode et donc le temps de retour à l'équilibre [87]. La capacité de la ZCE est définie d'après l'équation suivante :

$$C_{\rm ZCE} = \frac{\epsilon}{W_{\rm ZCE}} = \sqrt{\frac{q\epsilon N_{\rm A} N_{\rm D}}{2(N_{\rm A} + N_{\rm D})(V_{\rm bi} - V)}}[91]$$
(III.10)

où  $C_{\text{ZCE}}$  est la capacité de la ZCE en F cm<sup>-2</sup>,  $\epsilon$  la permittivité du semiconducteur en F cm<sup>-1</sup>,  $W_{\text{ZCE}}$  l'épaisseur de la ZCE en cm, q la charge électrique élémentaire en C,  $N_{\text{A}}$  ( $N_{\text{D}}$ ) le niveau de dopage de la ZQN dopée p (dopée n) en cm<sup>-3</sup> et V la tension aux bornes de la ZCE en V.  $V_{\text{bi}}$  est calculée d'après l'équation suivante :

$$V_{\rm bi} = V_{\rm th} \ln \left( \frac{N_{\rm A} N_{\rm D}}{n_{\rm i}^2} \right) \tag{III.11}$$

Lorsque la jonction p-n est asymétrique, c'est-à-dire que le niveau de dopage de l'une des deux régions est nettement supérieure à l'autre, l'équation III.10 devient :

$$C_{\rm ZCE} = \sqrt{\frac{q\epsilon N_1}{2(V_{\rm bi} - V)}} [88] \tag{III.12}$$

où  $N_1$  est le niveau de dopage de la ZQN la moins dopée en cm<sup>-3</sup>. Cette capacité devient nulle lorsque la tension aux bornes de la ZCE devient plus grande que la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$  puisque la ZCE disparaît. Pour une jonction asymétrique, elle dépend donc de  $N_1$ ,  $V_{\rm bi}$ et V. La capacité de la ZCE est en parallèle avec celle de diffusion. La capacité de diffusion représente l'aptitude des PCM stockés dans les ZQN à diffuser lorsque la diode change de régime de fonctionnement. Cette capacité de diffusion [89] est exprimée en  $F cm^{-2}$  d'après l'équation suivante :

$$C_{\rm D} = \frac{1}{\eta V_{\rm th}} \tau_{\rm eff} J(V) \tag{III.13}$$

où  $\tau_{\text{eff}}$  est la durée de vie effective en s et J(V) la densité de courant de la diode en A cm<sup>-2</sup>. Dans ce cas, la durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  est une moyenne pondérée de la durée de vie dans les ZQN dopée p et dopée n par la densité de PCM qui y sont présents. Cette durée de vie est exprimée selon l'équation suivante :

$$\tau_{\rm eff} = \frac{n_{\rm p} + p_{\rm n}}{n_{\rm p}/\tau_{\rm n} + p_{\rm n}/\tau_{\rm p}} [88]$$
(III.14)

où  $n_{\rm p}$  ( $p_{\rm n}$ ) est la densité d'électrons (trous) dans la ZQN dopée p (dopée n) en cm<sup>-3</sup> et  $\tau_{\rm n}$  ( $\tau_{\rm p}$ ) la durée de vie des électrons (trous). Pour une jonction asymétrique, la durée de vie effective devient la durée de vie de la ZQN où la densité de PCM est la plus élevée, c'est-à-dire de la ZQN la moins dopée. L'équation III.15 est valable pour une jonction p-n<sup>+</sup> et l'équation III.16 pour une jonction n-p<sup>+</sup>.

$$\tau_{\rm eff} \approx \tau_{\rm n}$$
 (III.15)

$$\tau_{\rm eff} \approx \tau_{\rm p} \tag{III.16}$$

 $M \mathscr{C}B$  ont considéré la capacité de ZCE constante pour leur modélisation [88] mais cela n'empêche pas d'observer son influence générale sur le signal OCVD. Leur travail a montré que



FIGURE III.4 – Modélisation du signal OCVD obtenu par  $M \mathscr{C}B$  [88]. Signal OCVD (1) sans capacité de ZCE et (2) influencé par la capacité de ZCE

le signal est redressé très fortement comme le montre la courbe (2) figure III.4. En revanche,

sans considérer la capacité de la ZCE, le signal présente une partie linéaire très franche. Il est représenté courbe (1) figure III.4 et a été appelé « décroissance idéale » par  $M \mathscr{C} B$ . Cette appellation est juste si l'objectif de la méthode OCVD est uniquement d'extraire la durée de vie des PCM. Or, comme la courbe (2) est influencée par la capacité de la ZCE, des informations importantes sur  $N_1$  et  $V_{\rm bi}$  peuvent être obtenues à partir de son analyse (cf. équation III.12). On remarque sur cette figure III.4 qu'entre 0,6 V et 0,4 V, les deux courbes se confondent. En effet, sur cette période la capacité de diffusion est dominante et représente la région (ii). Comme les deux capacités sont en parallèle, la capacité totale est donc la somme de deux capacités.

La figure III.5 représente l'évolution de ces capacités en fonction de la tension et montre bien que pour des tension supérieures à 0,4 V, la capacité de diffusion est supérieure. En revanche pour des tensions < 0,4 V, la capacité de ZCE devient supérieure et donc dominante. Pour de faibles durées de vie, la capacité de la ZCE est toujours supérieure à la capacité de diffusion, ce qui signifie que la méthode OCVD traditionnelle (exploitation de la partie linéaire) a une limite théorique propre à chaque matériau. Dans le suite du manuscrit, on appellera cette tension,  $V_{ii-iii}$ , puisqu'elle représente la tension de transition entre les régions (ii) et (iii).



FIGURE III.5 – Capacité de diffusion et de ZCE calculée par M&B [88].

On comprend alors pourquoi dans ce cas, la courbe (2) de la figure III.4 se redresse. La plage de tension (ou l'intervalle de temps) pendant laquelle la capacité de diffusion est dominante traduit la longueur de la partie linéaire. Plus cette partie linéaire est grande, plus elle sera facile à identifier et donc plus la méthode sera précise. La tension appliquée à l'échantillon doit donc obligatoirement être nettement supérieure à  $V_{ii-iii}$  pour que l'on puisse avoir une région (ii) sur le signal OCVD. En échelle logarithmique, la pente du courant de la diode et donc de la capacité de diffusion est inversement proportionnelle au facteur d'idéalité. Le facteur d'idéalité de la diode est donc également une grandeur caractéristique importante pour  $V_{ii-iii}$ . En effet, plus ce dernier est proche de 1 et plus  $V_{ii-iii}$  est faible pour un courant de saturation donné.

#### III.1.2.2 Effet des courants de fuites de la ZCE

L'effet des courants de fuites de la ZCE sur le signal OCVD est modélisé pour la première fois par  $M \mathscr{E}B$  en 1981 [88]. Ces courants sont liés à des phénomènes intrinsèques [88] que l'on appelle courants de génération/recombinaison à l'intérieur de la ZCE ( $J_{\rm ZCE}$ ) [91] ou alors liés à des phénomènes extrinsèques que l'on appelle courant de fuite et qui proviennent majoritairement des flancs ( $J_{\rm Rsh}$ ) [43]. Contrairement à l'effet capacitif de la ZCE, les courants de fuite « accélèrent » la décroissance du signal OCVD comme le montre la courbe (2) figure III.6. Ces courants de fuites dans la ZCE peuvent être modélisés simplement grâce à une résistance



FIGURE III.6 – Modélisation du signal OCVD obtenu par  $M \mathscr{C}B$  [88]. Signal OCVD (1) sans courant de fuite dans la ZCE et (2) influencé par les courants de fuite dans la ZCE.

parallèle (cf. figure III.3). Les effets d'une résistance parallèle sur le signal OCVD ont été observés pour la première fois en 1969 [92]. Le courant de génération/recombinaison dans la ZCE quant à lui, peut être représenté par le modèle suivant :

$$J_{\rm gr} = J_{0,\rm gr} \left( \exp\left(\frac{V}{2V_{\rm th}}\right) - 1 \right) [88] \tag{III.17}$$

où  $J_{\rm gr}$  est la densité de courant de génération/recombinaison en A cm<sup>-2</sup> et  $J_{0,\rm gr}$  la densité de courant de génération/recombinaison à l'équilibre. Il est exprimé d'après l'équation suivante :

$$J_{0,\mathrm{gr}} = \frac{q n_{\mathrm{i}} W_{\mathrm{ZCE}}}{\tau_{\mathrm{gr}}} [91] \tag{III.18}$$

où  $W_{\text{ZCE}}$  est l'épaisseur de la ZCE à l'équilibre thermique en cm et  $\tau_{\text{gr}}$  la durée de vie associée en s. On observe alors que le courant de génération/recombinaison dans la ZCE est proportionnel à  $n_i$  alors que le courant de diffusion dans la ZQN est proportionnel à  $n_i^2$ (cf. equation I.8). Par conséquent, plus la densité de porteurs intrinsèques est importante et plus  $J_{\text{gr}}$  est négligeable devant  $J_{\text{D1}}$  (courant de diffusion associé au modèle équivalent figure III.3). On peut en conclure que les semiconducteurs à petit gap sont moins sujet aux phénomènes de génération/recombinaison dans la ZCE et donc à une décroissance du signal OCVD plus importante.

#### III.1.2.3 Autres effets

La méthode OCVD est limitée par plusieurs autres facteurs. Tout d'abord, si la diode présente plusieurs régimes de fonctionnement, c'est-à-dire si le courant de la diode est gouverné par plusieurs courants de recombinaison, alors il est d'autant plus difficile d'observer une partie linéaire qu'il y a de régimes de fonctionnement [93]. Le temps d'ouverture du circuit, c'est-à-dire le temps qu'il faut pour que le circuit passe en condition de circuit ouvert est également un facteur limitant. C'est ce qu'ont mis en évidence pour la première fois Derdouri et al. [94] en 1980. Ils ont noté que plus le temps de commutation est long devant la durée de vie des PCM du dispositif à caractériser, plus la durée de vie extraite est longue (région (ii) redressée) et donc fausse. En 1981, Jain et Muralidharan [95] ont montré les influences de l'émetteur sur le signal OCVD qui sont notamment induites par le rétrécissement du gap (BGN pour Band Gap Narrowing en anglais [96, 97]) lorsque le niveau de dopage de l'émetteur est élevé ou par les recombinaisons au contact ohmique lorsque l'épaisseur de l'émetteur est très petite devant la longueur de diffusion. Ces études montrent que le signal OCVD décroît très rapidement suivant l'épaisseur et le dopage de l'émetteur. Ces effets de l'émetteur apparaissent à des temps très courts, typiquement pour que  $t < 2\tau$  soit à cheval entre la région (i) et (ii). En 1983, Gopal et al. [98] ont théorisé l'influence des charges présentes dans la ZCE (occasionnées par le courant de génération/recombinaison) en introduisant une troisième capacité au modèle. Cependant son influence est mineure et à notre connaissance, cet effet n'a jamais été étudié davantage.

# III.2 État de l'art

#### III.2.1 Les différentes techniques

Depuis sa naissance en 1955 [75, 76], la méthode OCVD a vu l'émergence de plusieurs dérivées. D'abord la technique a été employée en mode tout électrique c'est-à-dire avec une excitation électrique par le biais d'un générateur de créneaux de courant ou de tension suffisamment abrupts. Les premiers organes de commutation purs qui ont permis d'opérer en condition de circuit ouvert étaient les relais au mercure dès 1966 [99]. En 1979, Mahan et al. ont produit les premières caractérisations OCVD à partir d'une excitation optique [87]. Elles étaient destinées aux cellules PV simple jonction p-n en silicium et aux multijonctions (MJ). Les échantillons ont été caractérisés par excitation optique et électrique. Les résultats obtenus ont montré des signaux OCVD différents entre les deux types d'excitation et des parties linéaires plus difficilement identifiables pour l'excitation électrique. Néanmoins, les durées de vie extraites ne présentaient pas une différence supérieure à un ordre de grandeur. Les résultats ont montré que l'excitation électrique avait tendance à sous-estimer la durée de vie mesurée par rapport à l'excitation optique. De plus, ils ont également testé différents interrupteurs (relais au mercure, relais mécanique, électro-mécanique, AOP et triac) sans observer d'importantes différences pour des durées de vie supérieures à 1 µs. En 1981, Jain [100] a exposé la théorie de l'OCVD pour une excitation optique et a montré les mêmes tendances que le précédent travail de Mahan et al. [87]. Il a conclu, en s'appuyant sur d'autres méthodes indépendantes, que la précision de la méthode optique était meilleure. Ils ont expliqué cela par la différence de profil d'injection entre les deux méthodes. En effet, lorsque le gradient de concentration des PCM aux abords de la ZCE est moins important, l'hypothèse que les PCM se recombinent plutôt qu'ils ne diffusent est d'autant plus vraie, ce qui signifie que l'équation III.4 issue de l'équation II.43 se tient. Comme le profil d'injection est facilement modulable par la longueur d'onde de la source de lumière, la méthode optique se veut plus adaptée pour la mesure de la durée de vie. L'année suivante, un nouveau mode opératoire a vu le jour [101]. Il consiste à garder sous illumination constante un échantillon et de le soumettre dans ces conditions à une excitation pulsée (électrique ou optique). L'intérêt de maintenir l'échantillon sous illumination pendant une caractérisation OCVD permet de réduire considérablement les effets liés à la ZCE en plus de les retarder. En 1983, Green [102] a proposé d'améliorer la méthode, afin d'obtenir une région linéaire franche et plus longue, à partir d'un traitement passif du signal (cf. figure III.7). Il introduit entre la diode à caractériser  $D_{ac}$  et l'oscilloscope (appareil de mesure du signal OCVD), une résistance  $(R_c)$  et un condensateur  $(C_c)$  variables, en parallèle de la diode où l'indice "c" signifie "compensateur". Ils ont pour fonction de compenser les effets de la ZCE : si le signal brut de l'OCVD est influencé par la capacité de la ZCE (diminue la décroissance), alors la résistance parallèle est connectée et ajustée en conséquence pour augmenter la décroissance; Dans le cas contraire, si l'influence dominante provient des courants de fuites dans la ZCE (augmentation de la décroissance), alors le condensateur en parallèle est connecté et ajusté en conséquence pour diminuer la décroissance. Cette amélioration est intéressante puisqu'elle permet d'accroître la précision mais nécessite plusieurs mesures afin de trouver les bonnes valeurs de résistance ou de capacitance de compensation. En outre, afin d'observer directement l'allure de la pente du signal OCVD, il a également intégré au circuit, un dérivateur de tension

 $R_{\rm d}C_{\rm d}$  (filtre passe-haut) où l'indice "d" vaut pour "dérivateur". En 1992, la théorie de l'OCVD



FIGURE III.7 – Représentation du circuit OCVD développé par *Green* [102] pour compenser les effets de la région (iii).

est élargie pour prendre en considération les effets liés au BGN et à la statistique de *Fermi*, pour des niveaux de dopage et d'injection élevés [103]. Cependant, ce développement théorique n'a par la suite, à notre connaissance, pas été employé expérimentalement. Plus récemment, *Sinton* et *Cuevas* ont développé en 2000 [104] la méthode « Suns-V<sub>oc</sub> » sur la base du mode QSS de la PCD (cf. sous-section II.5.1) mais appliquée à l'OCVD. En effet, la méthode permet d'enregistrer au cours du temps la décroissance de la tension en régime quasi-stationnaire à la suite d'une excitation optique lente (constante de temps de l'excitation plus importante que celle de la photodiode). Cette méthode fonctionne en régime quasi-stationnaire et permet donc de s'affranchir des effets « néfastes » de la capacité de la ZCE pour extraire la durée de vie. De plus, elle permet également d'obtenir une courbe I-V sans les effets de la résistance série [104]. Cependant, cette méthode nécessite de connaître le niveau de dopage du bulk de la photodiode ainsi que le courant photogénéré (à travers une photodiode de référence). Et enfin



FIGURE III.8 – Représentation du design permettant de s'affranchir du saut de tension lié à la résistance série, développé par Bellone *et al.* [105, 106].

en 2004, Bellone et al. ont développé un design spécifique qui permet de s'affranchir des effets liés à la résistance série [105, 106]. La structure est une jonction p-n de surface et nécessite un troisième contact électrique qui a pour fonction de déterminer la résistance latérale de surface comme le montre la figure III.8. La différence de potentiel liée à cette résistance latérale  $(V_{\rm R})$  est ensuite déduite de la mesure OCVD traditionnelle  $(V_{\rm OCVD})$ . Grâce à ce design, le saut de tension abrupt lié à la résistance série est supprimé et, par conséquent, le niveau réel d'injection identifié. Cette technique est séduisante dans l'absolu mais requiert un design trop spécifique pour être utilisée.

#### **III.2.2** Applications et résultats

La méthode OCVD fut pour la première fois utilisée en 1969, pour observer l'effet de la température sur une jonction p-n de silicium dans la gamme 298 - 393 K [92]. La dégradation dans le temps des cellules PV en silicium amorphe a été mise en évidence [86] par OCVD en 1988. Elle a été largement utilisée avant les années 90 pour des applications PV, avant que la PCD et son mode QSSPC ne soient développés. Sa précision et sa simplicité d'opération ont rapidement écarté l'OCVD. Cependant, l'OCVD reste l'une des seules méthodes capable de caractériser un composant fini, c'est pourquoi elle ne sera probablement jamais totalement abandonnée. Les dégradations induites sur une jonction p-n, par irradiation aux rayons  $\gamma$  [82], de rayons X [109], de protons (H<sup>+</sup>)[109] et d'ions He<sup>+</sup> [110, 109] ont également été étudiées par OCVD. Plus récemment, en 2013, elle fut utilisée sur une LED AlGaAs pour étudier l'effet de la température sur la gamme 136 - 345 K [107] (cf. figure III.9.[a]). L'OCVD permet en théorie de caractériser tout type de semiconducteurs bien qu'elle présente des limites pour les faibles durées de vie comme expliqué dans la sous-section III.1.2. La technique a d'abord



FIGURE III.9 – Mesure OCVD dans : [a] une LED AlGaAs [107] et [b] une diode silicium [108].

	$ au_{ ext{eff}}$	Excitation	Design	Année
Ge	$2{,}5$ - $19\mu\mathrm{s}$	CE	jonction Schottky	1955 [ <b>75</b> ]
Ge	$0{,}5$ - $39{,}8\mu\mathrm{s}$	CE	jonction Schottky	1955 [ <mark>76</mark> ]
Si	$19\mu s$	CE	jonction Schottky	1963 [77]
Si	$5$ - $25\mu s$	О	PV	1979 [ <mark>87</mark> ]
Si	$4{,}1$ - $32\mu s$	EC	PV	1984 [ <mark>93</mark> ]
GaAs	$6\mathrm{ns}$	CE	homojonction p-n	1990 [111]
InP	1,6 - $34\mathrm{ns}$	CE	homojonction p-n	1990 [111]
InGaAs/InP	$3$ - $5\mu s$	CE	HJ p-n	1995 [112]
$\mathrm{TiO}_2$	$> 10\mathrm{ms}$	О	DSSC	2003 [113]
Si	$45$ - $215\mu s$	CE	homojonction p-n	2004 [ <b>108</b> ]
Si	$245$ - $257\mu s$	О	CMOS	2013 [114]
AlGaAs	$109,\!6\mathrm{ns}$	CE	LED	2013 [ <b>107</b> ]
Polymère	$>1\mu s$	О	OSC	2018 [115]
Perovskite	$> 1\mu s$	О	PSC	2018 [115]
Si	${>}20\mu{ m s}$	О	photodiode	2018 [115]
Polymère	$1{,}7$ - $67\mathrm{ms}$	О	OSC	2018 [116]

Tableau III.1 – Résumé non-exhaustif de mesures de durées de vie par OCVD réalisées dans plusieurs matériaux semiconducteurs.

O : optique

CE : créneau électrique

EC : électrique et compensée [102]

DSSC : cellule PV à colorant OSC : cellule PV organique PSC : cellule PV pérovskite



FIGURE III.10 – Mesure OCVD [a] dans une hétérojonction InGaAS/InP [112] et [b] dans une diode InP [111].

permis de mesurer des durées de vie de PCM, la plupart du temps autour de 10 µs dans le germanium [75, 76] et dans le silicium [77]. Mais elle a également été utilisée pour d'autres matériaux dédiés au PV, comme les perovskites [115], les cellules à colorant (DSSC) [113, 117], les cellules organiques (OSC) [116, 115] et aussi, bien que plus marginaux, les chalcopyrites (CIS) [118, 119], les III-V [111, 112, 107] et les II/VI [120]. Le tableau III.1 présente un résumé sélectif des durées de vie mesurées par OCVD pour différents matériaux. Cependant, dans la majorité des cas, la partie linéaire ou région (ii) est difficilement identifiable car inexistante, comme en témoigne les figures III.9 et III.10. Par conséquent l'extraction de la durée de vie des PCM qui en résulte est très subjective.

## III.3 Les différents circuits électriques étudiés

Il existe plusieurs circuits électriques OCVD pour mesurer la durée de vie des PCM. Initialement, le laboratoire PROMES avait un seul circuit, le montage parallèle, où le MOSFET et la diode à caractériser sont en parallèle (cf. figure III.11). Ce type de montage peut présenter des inconvénients à forts courants. Le travail bibliographique en début de thèse a rapidement montré l'intérêt d'utiliser un montage série. Cette section présente en détails les deux circuits OCVD, avec excitation électrique, utilisés au laboratoire PROMES.

#### III.3.1 Circuit en montage parallèle

Le montage parallèle est le montage initialement utilisé au laboratoire PROMES. Il est appelé ainsi puisque le MOSFET est en parallèle avec la diode à caractériser  $D_{ac}$  comme le montre la figure III.11. On le retrouve rarement dans la littérature [121, 122]. Il présente la particularité de fonctionner uniquement avec une source de courant et non une source de tension. En effet, le circuit comporte deux mailles, la première, appelée maille 1, avec la diode à caractériser  $D_{ac}$  et la seconde, appelée maille 2, avec le MOSFET. Le principe de fonctionnement est basé sur le bypass de la diode à caractériser, soit le bypass de la maille 1 par la maille 2. La résistance de la maille 2 est considérée nettement inférieure à celle de la maille 1 lorsque le MOSFET est alimenté (cf. figure III.11.[b]). Par conséquent le courant  $I_a$  est approximativement égal au courant  $I_2$ . En revanche lorsque le MOSFET est bloquant, la résistance de la maille 1 est nettement inférieure à celle de la maille 2 et la diode à caractériser  $D_{ac}$  est donc polarisée par le courant  $I_1$  qui est approximativement égal à  $I_a$ (cf. figure III.11.[a]). Ce montage fonctionne donc avec le MOSFET en mode fermeture. Pour que ce montage soit fonctionnel il est nécessaire de remplir deux conditions. La première est d'assurer que les recombinaisons des charges de la diode à caractériser se fassent à l'intérieur de la structure. Pour maintenir cette condition, il est nécessaire de placer une diode (Diode<sub>ar</sub>) en amont. La diode est appelée diode anti-retour  $D_{ar}$  et doit présenter des caractéristiques



FIGURE III.11 – Représentation du circuit OCVD en montage parallèle : [a] le MOSFET est bloquant et la diode à caractériser est polarisée et [b] le MOSFET est passant et la diode à caractériser est bypassée.

particulières. Elle doit avoir un temps de fermeture nettement inférieur à la durée de vie à mesurer et un courant de fuite très faible. La seconde est le temps de fermeture du MOSFET qui doit être le plus faible possible. De plus, la résistance de la maille 2 doit être nettement inférieure à celle de la maille 1 lorsque le MOSFET est passant, comme il a été précédemment expliqué. Dans le cas contraire, un courant résiduel maintiendra la diode hors conditions de circuit ouvert. Ce problème apparaît notamment lorsque le niveau d'injection souhaité est élevé comme le montre la figure III.12 où la tension aux bornes de la diode à caractériser n'atteint jamais zéro au cours du temps. On voit également figure III.12.[b] qu'un overshoot



FIGURE III.12 – [a] Signaux OCVD expérimentaux sur une diode silicium (*Vishay* BYW56) avec le montage parallèle pour deux niveaux d'injection et [b] zoom sur la partie linéaire.

apparaît pour des niveaux d'injection élevés. Ce phénomène est d'autant plus important

que le niveau d'injection est élevé et que la durée de vie mesurée de l'échantillon est faible. Ceci est dû au générateur de courant qui doit adapter soudainement son impédance interne pour faire circuler le même courant de départ dans une maille de résistance différente. Ces deux pré-requis garantissent les conditions de circuit ouvert du montage parallèle et donc l'application de la théorie de l'OCVD. Cependant elles dépendent de deux composants, le MOSFET et la diode anti-retour  $D_{ar}$ . Cela représente un inconvénient important puisque plus les composants garantissant ces conditions sont nombreux, plus la méthode est vulnérable. De plus, la nécessité d'employer un générateur de courant peut également être un inconvénient en cas de forte injection. Ces inconvénients et le faible nombre de références à ce type de montage ont rapidement orienté notre utilisation vers le montage série.

#### III.3.2 Circuit en montage série

Le montage série est le plus répandu des montages OCVD avec excitation électrique [102] derrière le montage initial qui utilise une alimentation capable de générer des créneaux de courant ou de tension [75, 76]. Il est appelé ainsi puisque le MOSFET est en série avec la diode à caractériser  $D_{ac}$  comme le montre la figure III.13. Il peut fonctionner avec une source



FIGURE III.13 – Représentation du circuit OCVD en montage série : [a] le MOSFET est passant et la diode à caractériser est polarisée et [b] le MOSFET est bloquant et la diode à caractériser n'est plus polarisée.

de courant ou de tension, mais nous ne présenterons ici que le montage avec une source de tension. En effet, la source de tension est privilégiée puisqu'il est plus facile pour un générateur de maintenir une tension fixe qu'un courant fixe. Le principe de fonctionnement est basé sur l'ouverture du circuit par le MOSFET. Lorsque le MOSFET est passant, la diode à caractériser est polarisée par la source de tension (cf. figure III.13.[a]). Lorsqu'il est bloquant, elle n'est plus polarisée (cf. figure III.13.[b]). Par conséquent, ce montage est plus simple que le montage parallèle parce qu'il nécessite moins de composants et parce que le MOSFET est le seul composant à garantir les conditions de circuit ouvert. Le temps de fermeture du MOSFET est

donc le paramètre limitant. En comparaison au montage parallèle, le montage série fonctionne avec le MOSFET en mode ouverture. La figure III.14 montre le signal OCVD pour le montage série et pour le montage parallèle pour deux niveaux d'injection de 0,65 V et de 0,75 V environ. On constate que les deux signaux OCVD du montage série ne présentent pas de courant de fuite contrairement à ceux du montage parallèle. En effet, pour le montage série, la région (iii) apparaît autour de 0,15 V et termine à 0,02 V pour les deux niveaux d'injection. De plus, on peut noter que la pente de la région (ii) est identique quel que soit le type de montage et le niveau d'injection. Par conséquent, le montage série est plus adapté à la technique OCVD puisqu'il garantit davantage les conditions de circuit ouvert, même en régime de forte injection et permet de mesurer des durées de vie identiques.



FIGURE III.14 – Signaux OCVD expérimentaux sur une diode silicium (*Vishay* BYW56) : confrontation entre le montage parallèle et le montage série.

# III.4 Conclusion

L'OCVD est une des plus anciennes méthodes permettant de mesurer la durée de vie des PCM dans des jonctions (p-n ou Schottky). Elle est basée sur la mesure de la décroissance de la tension aux bornes de la jonction en circuit ouvert après l'arrêt soudain de son alimentation. Lors de cette décroissance, la théorie prédit l'apparition d'une partie linéaire dont la pente est inversement proportionnelle à la durée de vie des PCM. L'OCVD permet de caractériser théoriquement tout type de matériau semiconducteur mais requiert des contacts électriques. Ceci est d'une part un inconvénient, puisque cela rend impossible la caractérisation pendant les étapes de fabrication qui précèdent la métallisation. En revanche, cela signifie qu'il est possible de mesurer la durée de vie pour un échantillon fini soit en condition réelle de fonctionnement. De plus, cette méthode est relativement simple à mettre en place, à l'utilisation et demande peu de moyens financiers ( $< 20 \, \mathrm{k} \in$ ). Il est possible d'opérer une mesure OCVD avec deux circuits électriques différents : le montage parallèle et le montage série. L'un est appelé parallèle car le MOSFET est en parallèle avec la diode à caractériser alors qu'il est en série pour l'autre montage. Le montage série s'avère être le circuit le plus intéressant puisqu'il ne présente pas les inconvénients du circuit parallèle. A savoir, le courant résiduel dans le MOSFET en régime de forte injection, l'adaptation d'impédance de la source de courant, et le temps de fermeture de la diode anti-retour. Malgré le fonctionnement approprié de ces deux circuits électriques, la difficulté réside dans l'interprétation du signal puisqu'il est perturbé par divers effets. Les effets liés à la ZCE sont les phénomènes parasites connus les plus problématiques pour la mesure de la durée de vie des PCM. Ces effets sont capacitifs ou des courants de fuites. Les effets capacitifs sont liés à la capacité de la ZCE, c'est-à-dire au stockage/destockage des porteurs de charge majoritaires à la frontière de la ZCE. Les courants de fuites sont liés au courant de génération/recombinaison dans la ZCE ou au courant de fuites sur les flancs causés par la présence d'impuretés chargées électriquement, réduisant ainsi la tension de diffusion. Ces deux effets sont antagonistes puisque la capacité de ZCE réduit la décroissance alors que les courants de fuites l'augmente. Ils réduisent tous les deux la région (ii) (ou région linéaire) qui permet d'extraire la durée de vie des PCM. Par conséquent ils réduisent la précision de la méthode pour l'extraction de la durée de vie. En revanche, l'influence de la capacité ou des courants de fuites permet en théorie d'extraire d'autres grandeurs caractéristiques comme la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$ , le niveau de dopage de la région la moins dopéee  $N_1$  et la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ . En modélisant le signal OCVD, il est donc possible de l'ajuster à une courbe expérimentale et au final d'en extraire  $\tau_{\rm OCVD}$ ,  $N_{\rm l}$ ,  $V_{\rm bi}$  et  $R_{\rm sh}$ . Ce travail fait l'objet de la seconde partie du chapitre suivant (cf. section IV.2) et de la section V.2 du dernier chapitre. L'extraction théorique de plusieurs grandeurs caractéristiques importantes, fait de l'OCVD une méthode polyvalente séduisante.

# Chapitre IV

# Simulations OCVD d'homojonctions p-n en silicium et en GaAs

#### Sommaire

IV.1 Simu	lations TCAD du signal OCVD	71
IV.1.1	Le logiciel Synopsys TCAD Sentaurus	72
IV.1.2	Détails des simulations	73
	IV.1.2.1 Structure	73
	IV.1.2.2 Maillage	74
	IV.1.2.3 Modèles physiques utilisés	75
	IV.1.2.3.1 Modèle $Drift-Diffusion$ du transport des charges	75
	IV.1.2.3.2 Modèle <i>Masetti</i> de la mobilité	76
	IV.1.2.3.3 Recombinaisons SRH, radiatives et Auger	77
	IV.1.2.4 Circuit	79
IV.1.3	Hypothèses	80
IV.1.4	Procédure d'analyse des résultats	81
IV.1.5	Influence de l'épaisseur du bulk sur le signal OCVD	83
	IV.1.5.1 Durée de vie des électrons dans un bulk dopé p $\ldots\ldots\ldots$	83
	IV.1.5.2 Durée de vie des trous dans un bulk dopé n $\ldots\ldots\ldots\ldots$	87
	IV.1.5.3 Analyse comparée des extractions de durées de vie	90
IV.1.6	Influence du dopage asymétrique sur le signal OCVD	94
	IV.1.6.1 Durée de vie des électrons dans un bulk dopé p $\ldots\ldots\ldots$	94
	IV.1.6.2 Durée de vie des trous dans un bulk dopé n $\ldots\ldots\ldots\ldots$	98
	IV.1.6.3 Analyse comparée des extractions de durées de vie	101
IV.1.7	Conclusion	104
IV.2 Mod	élisation du signal OCVD sous Python	105
IV.2.1	Modèle étudié pour l'OCVD	106
IV.2.2	Comparaison au modèle de Mahan et Barnes	108

IV.2.3 Influences sur le signal OCVD 110	
IV.2.3.1 De la durée de vie 110	
IV.2.3.2 Du dopage de la zone quasi neutre la moins dopée $\ldots \ldots 111$	
IV.2.3.3 De la résistance parallèle 112	
IV.2.3.4 De la tension de diffusion 113	
IV.2.4 Modèle d'ajustement	
IV.2.5 Comparaison de la modélisation Python et de la simulation TCAD 114	
IV.2.6 Conclusion 117	

L A SIMULATION numérique est un puissant outil informatique qui permet de modéliser le comportement spatio-temporel de systèmes réels et complexes. La simulation utilise des méthodes de résolutions numériques qui recherchent une solution approchée d'une ou plusieurs équations aux dérivées partielles (EDP) ou équations différentielles ordinaires (EDO), à partir d'un algorithme mathématique.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la simulation TCAD du signal OCVD dans des homojonctions en silicium et en GaAs afin de connaître les designs permettant d'extraire la durée de vie dans le bulk et présentant des régions linéaires correctement identifiées. Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du bulk et le dopage de l'émetteur, sur le signal OCVD pour extraire la durée de vie des PCM.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à la modélisation du signal OCVD à l'aide des bibliothèques que possède le libre et puissant langage informatique Python. Nous avons décidé d'employer le terme modélisation pour bien distinguer ce travail de la simulation TCAD. En effet, le modèle que nous avons développé s'appuie sur un ensemble d'équations que nous avons dérivées par rapport au temps dans le but d'obtenir une EDO. Par la suite, nous utilisons une méthode de résolution numérique pour résoudre cette EDO. Cette modélisation a pour objectif de traiter le signal OCVD afin d'en extraire, dans un premier temps, la durée de vie effective  $\tau_{\rm OCVD}$  mais également d'autres grandeurs caractéristiques, comme la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$ , le niveau de dopage de la région la moins dopée  $N_1$  et la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ . La modélisation sous Python et la simulation sous TCAD seront comparées à travers des exemples sur des homojonctions en silicium et en GaAs.

# IV.1 Simulations TCAD du signal OCVD

Dans le cadre de notre étude, la simulation TCAD permet de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu, par la méthode OCVD, du circuit entier à la structure à caractériser : une homojonction p-n. La simulation du circuit OCVD et de son signal associé a été réalisée avec le logiciel TCAD Sentaurus. L'incorporation et la connexion des différents composants formant le circuit sont assurés grâce au mixed-mode [123]. Le comportement de ces composants insérés est simulé grâce aux modèles compacts fournis par SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) [124]. L'étude porte sur l'influence du design de l'homojonction sur le signal OCVD par simulation TCAD 2D. Les deux variables étudiées sont l'épaisseur du bulk  $x_{\rm b}$  et le niveau de dopage de l'émetteur  $N_{\rm e}$ . Les simulations sont réalisées pour des homojonctions p-n de silicium et de GaAs. Le premier choix s'est porté sur le silicium, semiconducteur à gap indirect, car il présente des durées de vie relativement longues (entre 1 µs et 10 ms) et ses propriétés et son comportement OCVD sont très connus [75, 76, 88, 93]. En effet, la méthode OCVD a été développée sur le silicium et le germanium depuis maintenant plus d'un demi-siècle et par conséquent la littérature est riche en résultats expérimentaux (cf. sous-section III.2.2). Cependant, la simulation a peu été employée pour comprendre la mesure OCVD ou valider l'expérience [114]. Le second choix s'est porté sur le GaAs, semiconducteur à gap direct, puisque c'est le matériau III-V le plus utilisé et le plus étudié. Les III-V suscitent l'intérêt de tous les laboratoires qui travaillent sur les cellules multijonctions (MJ) dédiées au CPV. En effet, ils sont de très bons absorbeurs et permettent en jouant sur les compositions des alliages de former des multijonctions capables de couvrir une grande partie du spectre solaire. Leurs durées de vie sont beaucoup plus courtes que celles du silicium, généralement < 100 ns. Ce chapitre a pour objectif de déterminer les influences du design sur l'extraction de la durée de vie par OCVD dans le silicium et le GaAs avec le logiciel TCAD dans la première partie, puis celles des caractéristiques propres aux jonctions et aux matériaux grâce à Python dans la seconde partie.

#### IV.1.1 Le logiciel Synopsys TCAD Sentaurus

Le logiciel TCAD Sentaurus [125] est développé par l'entreprise Synopsys. TCAD pour Technology Computer-Aided Design signifie « technologie de conception assistée par ordinateur ». La simulation TCAD permet la modélisation 1D, 2D et 3D de dispositifs électroniques ou opto-électroniques, dans le but de développer et d'optimiser une étape de fabrication [126] ou le fonctionnement d'un composant [127]. Le logiciel permet de simuler le comportement optique, électronique, thermique, mécanique et chimique de la matière. En effet, différentes étapes de fabrication d'un composant semiconducteur peuvent être simulées : implantation ionique, diffusion d'atomes dopants, gravure, oxydation ou encore épitaxie. Mais également le comportement des charges (électrons et trous) dans les composants semiconducteurs tels que les diodes, les transistors, les LEDs... Pour ce faire, le logiciel résout numériquement par la méthode des éléments finis (FEM), les équations fondamentales de la physique, appelées équations aux dérivées partielles (EDP) telles que l'équation de Poisson, de continuité et de transport. La FEM est une méthode de résolution numérique qui consiste à discrétiser la structure étudiée en un nombre fini d'éléments. A chaque élément correspond un matériau et ses propriétés. Outre les composants, il est possible de simuler des circuits intégrés avec le mixed-mode de TCAD qui utilise les modèles compacts fournis par SPICE [124]. C'est un logiciel libre qui permet, à partir de composants élémentaires modélisés par un ensemble d'équations, de simuler le comportement de composants comme la diode ou le MOSFET [128], le tout imbriqué dans un circuit. Toutes ces possibilités confèrent au logiciel TCAD Sentaurus des capacités à prédire le comportement de composants et de circuits et donc à, réduire le temps et le coût pour l'optimisation et le développement de nouveaux composants et de circuits électriques. C'est également un outil très intéressant pour développer de nouveaux modèles compacts comme ceux fournis par SPICE ou encore pour valider des résultats expérimentaux.

#### IV.1.2.1 Structure

La première étape consiste à créer la structure dont on souhaite étudier le comportement par OCVD. Cette structure est représentée figure IV.1. Il s'agira, dans ce chapitre, d'une homojonction en silicium, puis en GaAs à 300 K. Elle se divise en 4 régions : l'émetteur, le bulk, le contact électrique de l'émetteur et celui du bulk. L'émetteur et le bulk sont des régions semiconductrices qui forment l'homojonction p-n abrupte. Elles sont donc dopées p ou n. Les éléments dopants sont le bore (B) et le phosphore (P) pour le silicium et le béryllium (Be) et le tellure (Te) pour le GaAs. Le niveau de dopage du bulk  $(N_b)$  est maintenu à  $1 \times 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$  et l'épaisseur de l'émetteur  $(x_e)$  est maintenue constante pour un niveau de dopage de l'émetteur donné  $(N_{\rm e})$ . La valeur de cette épaisseur est calculée pour conserver le rapport  $x_{\rm e}/L_{\rm e} = 0.16$  où  $L_{\rm e}$  est la longueur de diffusion dans l'émetteur. Elle dépend de la durée de vie et donc, du niveau de dopage et d'injection. Ce rapport a été choisi arbitrairement, mais volontairement faible dans le but de minimiser les recombinaisons dans l'émetteur puisqu'on s'intéresse uniquement aux recombinaisons des PCM dans le bulk. Les contacts électriques sont ohmiques et ont par défaut une résistance de  $1 \,\mathrm{m}\Omega$ . TCAD Sentaurus considère que la neutralité électrique est conservée aux contacts ohmiques (cf. équation II.1) et que la vitesse de recombinaison des charges y est maximale :  $S_n = 2,573 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$  et  $S_p = 1,93 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ . La structure est dessinée en 2D pour une largeur de 500 µm. Les grandeurs physiques obtenues par simulation (courant, tension et charge) sont calculées pour une structure pseudo-3D avec une troisième dimension : la profondeur qui est de 1 µm. En effet, comme les contacts électriques sont parallèles et qu'il n'y a aucun défaut électriquement actif sur les flancs, la densité de porteurs de charge varie uniquement selon l'épaisseur (l'axe des x) comme le montre la figure IV.1. Cette approximation signifie que le courant peut être considéré unidirectionnel. La simulation 2D est dans notre cas suffisamment proche des conditions réelles, ce qui permet in fine de gagner en temps de calcul.



FIGURE IV.1 – Structure étudiée : homojonction p-n.

#### IV.1.2.2 Maillage

Le maillage consiste à discrétiser la structure en un nombre fini d'éléments comme le montre la figure IV.2. Il est volontairement affiné dans les régions où la variation de porteurs de charge est importante, typiquement aux interfaces formées par l'émetteur et le bulk avec la ZCE, puis avec les contacts électriques. La finesse augmente le temps de calcul puisqu'elle augmente le nombre d'éléments finis mais permet en contrepartie d'obtenir une plus grande précision. L'affinage du maillage est appliqué de part et d'autre de la ZCE sur 1,5 µm. Lorsque l'épaisseur de l'émetteur  $x_{émetteur}$  est inférieure à 1,5 µm, alors l'affinage côté émetteur s'étend sur toute son épaisseur. Pour les contacts électriques, la zone affinée s'étend sur 0,5 µm du côté du semiconducteur. TCAD *Sentaurus* utilise en 2D le maillage en triangulation de Delaunay [129]. Il est généré pour une finesse bornée par une taille maximale et minimale de l'élément fini. Les bornes de chaque région sont présentées tableau IV.1. Comme le champ électrique est unidirectionnel, le maillage dans la largeur de la structure (selon l'axe y) est volontairement plus gros.

taille de l'élément selon l'axe x selon l'axe y Région Max [µm] Min [µm] Max [µm] Min [µm]  $0.02^{*}$  $0.005^{*}$ Bulk/émetteur 5010  $1\times 10^{-2}$  $2 \times 10^{-3}$ ZCE 550 $5 \times 10^{-2}$  $2 \times 10^{-3}$ 505Contacts électriques

Tableau IV.1 – Taille des éléments selon les axes x et y en fonction de la région.

\* rapport à multiplier par l'épaisseur totale



FIGURE IV.2 – Maillage de l'homojonction p-n étudiée.

#### IV.1.2.3 Modèles physiques utilisés

Afin de simuler le comportement électrique de la structure à caractériser (une homojonction p-n), les équations fondamentales de la physique du semiconducteur doivent être résolues à chaque nœud du maillage. La première équation fondamentale est l'équation de Poisson qui exprime la variation spatiale du potentiel électrostatique au sein de la structure en fonction de la distribution des charges électriques mobiles et fixes. Son intégration permet de définir le champ électrique présent dans la ZCE. Elle est donnée par l'équation IV.1, où  $\epsilon$  est la permittivité électrique en  $\mathrm{F\,cm^{-1}}$ ,  $\Phi$  le potentiel électrostatique en V,  $\vec{P}$  la polarisation ferroélectrique en  $C \, cm^{-2}$ , q la charge électrique élémentaire en C, n(p) la densité d'électrons (trous) en  $\rm cm^{-3}$ ,  $N_{\rm D}$  ( $N_{\rm A}$ ) la densité d'atomes donneurs (accepteurs) ionisés en  $\rm cm^{-3}~et$  $\rho_{\rm trap}$  la densité de pièges en C cm<sup>-3</sup>. Les charges mobiles sont les électrons et les trous (n et p) alors que les charges fixes sont les atomes ionisés ( $N_{\rm D}$  et  $N_{\rm A}$ ) et les pièges ( $\rho_{\rm trap}$ ). La distribution de pièges est considérée homogène en volume et issue d'une seule espèce d'atome. Les recombinaisons SRH sont prises en compte à travers le modèle SRH détaillé sous-section IV.1.2.3.3 et par conséquent  $\rho_{\text{trap}}$  n'est pas considérée. Dans ce chapitre, toutes les simulations sont donc réalisées avec une densité de pièges  $\rho_{trap}$  et une polarisation ferroélectrique nulle. L'équation IV.1 peut donc se simplifier et donne l'équation IV.2.

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Phi + \vec{P}) = -q(p - n + N_{\rm D} - N_{\rm A}) - \rho_{\rm trap} \tag{IV.1}$$

$$\Delta V = \frac{-q(p-n+N_{\rm D}-N_{\rm A})}{\epsilon} \tag{IV.2}$$

La seconde équation fondamentale est l'équation de continuité qui permet d'exprimer le transport des charges électriques et leur conservation. Elle s'applique donc aux électrons (trous) d'après l'équation IV.3 (IV.4), où n (p) est la densité d'électrons (trous) en cm<sup>-3</sup>, t le temps en s,  $\vec{J}_n$  ( $\vec{J}_p$ ) la densité de courant d'électrons (trous) en A cm<sup>-2</sup> et  $R_{\text{net},n}$  ( $R_{\text{net},p}$ ) le taux net de recombinaison des électrons (trous) en cm<sup>-3</sup>. Il n'y a pas de terme supplémentaire lié à la génération de porteurs de charge puisque l'excitation est électrique dans les simulations.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_{\rm n} - R_{\rm net,n} \tag{IV.3}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_{\rm p} - R_{\rm net,p} \tag{IV.4}$$

#### IV.1.2.3.1 Modèle Drift-Diffusion du transport des charges

La densité de courant d'électrons et de trous est calculée à partir du modèle de transport de charges *Drift-Diffusion* [123]. Il est exprimé par l'équation IV.5 (IV.6) pour les électrons (trous), où  $\mu_n$  ( $\mu_p$ ) est la mobilité des électrons (trous) en cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $E_C$  ( $E_V$ ) le niveau d'énergie du bas de la BC (haut de la BV) en J,  $m_n$  ( $m_p$ ) la masse effective de l'électron (trou),
$D_{\rm n}$   $(D_{\rm p})$  la diffusivité des électrons (trous) en J cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> et  $\gamma_{\rm n}$  ( $\gamma_{\rm p}$ ) le coefficient statistique. La statistique de *Maxwell-Boltzmann* est utilisée pour toutes les simulations réalisées dans ce chapitre. Le coefficient statistique vaut alors 1 et signifie qu'il n'y a pas de dégénérescence. Ce qui signifie que la densité de porteurs est inférieure à la densité d'états. Cette statistique est utilisée en physique du semiconducteur pour déterminer la distribution statistique des densités d'électrons dans la BC et de trous dans la BV. Elle peut être utilisée si le semiconducteur étudié n'est pas dégénéré. Cette condition est remplie dans ce chapitre. Dans le cas contraire, la statistique *Fermi-Dirac* doit être utilisée. Le modèle *Drift-Diffusion* divise le courant en deux composantes : le courant de dérive (drift) occasionné par une variation spatiale du potentiel électrostatique qui est représenté par le premier terme  $\mu_{\rm n}(n\nabla E_{\rm C} - 1.5nk_{\rm B}T\nabla \ln m_{\rm n})$  de la somme (cf. équation IV.5) et le courant de diffusion dû au gradient de concentration qui est représenté par le second terme  $D_{\rm n}(\nabla n - n\nabla \ln \gamma_{\rm n})$  de la somme. Le modèle tient compte de la variation spatiale de la masse effective et du coefficient statistique, pour le courant de dérive et celui de diffusion respectivement.

$$\vec{J}_{n} = \mu_{n} (n \nabla E_{C} - 1.5 n k_{B} T \nabla \ln m_{n}) + D_{n} (\nabla n - n \nabla \ln \gamma_{n})$$
(IV.5)

$$\vec{J}_{\rm p} = \mu_{\rm p} (n\nabla E_{\rm V} + 1.5pk_{\rm B}T\nabla\ln m_{\rm p}) - D_{\rm p} (\nabla p - p\nabla\ln\gamma_{\rm p})$$
(IV.6)

Le coefficient de diffusion des électrons (trous)  $D_n$  ( $D_p$ ) est calculé à partir de la relation d'Einstein [27] d'après les équations IV.7 et IV.8.

$$D_{\rm n} = \frac{k_{\rm B}T}{q} \mu_{\rm n} \tag{IV.7}$$

$$D_{\rm p} = \frac{k_{\rm B}T}{q} \mu_{\rm p} \tag{IV.8}$$

## IV.1.2.3.2 Modèle Masetti de la mobilité

La mobilité des porteurs de charge est calculée à partir de modèles empiriques. Le modèle Masetti [130] est le modèle par défaut pour le silicium. Ce modèle est utilisé pour toutes les simulations des diodes en silicium et en GaAs traitées dans ce chapitre. Il est exprimé d'après l'équation suivante :

$$\mu_{\text{Masetti}} = \mu_{\text{min1}} \exp\left(\frac{-P_{\text{c}}}{N}\right) + \frac{\mu_{\text{const}} - \mu_{\text{min2}}}{1 + \left(\frac{N}{C_{\text{r}}}\right)^{\alpha}} - \frac{\mu_{1}}{1 + \left(\frac{C_{\text{s}}}{N}\right)^{\beta}} \tag{IV.9}$$

où N est le niveau de dopage en cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{const}}$  la mobilité maximale en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>,  $\mu_{\text{min1}}$  et  $\mu_{\text{min2}}$  les mobilités minimales en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>. Les autres paramètres sont déterminés empiriquement. Typiquement, le dernier terme de l'équation IV.9 influence la mobilité lorsque le dopage est supérieur à  $C_{\text{s}}$ . Le second terme, quant à lui, influence la mobilité lorsque le dopage est inférieur à  $C_{\text{r}}$ . Ce modèle décrit la dépendance au dopage de la mobilité des électrons et des trous représentée figure IV.3. Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau IV.2.



FIGURE IV.3 – Dépendance au dopage de la mobilité des électrons et des trous pour le silicium et le GaAs. Les courbes sont tracées à partir du modèle *Masetti* [130] où les paramètres sont listés tableau IV.2.

	S	Si	G	aAs	
	électrons	trous	électrons	trous	Unité
$\mu_{\rm const}$	1417	470,5	9400	491,5	$[\rm cm^2  V^{-1}  s^{-1}]$
$\mu_{\min 1}$	52,2	44,9	500	20	$[\rm cm^2  V^{-1}  s^{-1}]$
$\mu_{ m min2}$	52,2	0	500	20	$[\rm cm^2  V^{-1}  s^{-1}]$
$\mu_1$	43,4	29	0	0	$[\rm cm^2  V^{-1}  s^{-1}]$
$P_{\rm c}$	0	$9{,}23\times10^{16}$	0	0	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$C_{\mathrm{r}}$	$9{,}68\times10^{16}$	$2{,}23\times10^{17}$	$6 \times 10^{16}$	$1{,}48\times10^{17}$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$C_{\rm s}$	$3{,}43\times10^{20}$	$6,1 imes 10^{20}$	0	0	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$\alpha$	$0,\!68$	0,719	0,394	$0,\!38$	[-]
$\beta$	2	2	0	0	[-]

Tableau IV.2 – Paramètres du modèle Masetti [130] pour le silicium et le GaAs.

# IV.1.2.3.3 Recombinaisons SRH, radiatives et Auger

Les modèles de recombinaisons employés pour les simulations sont identiques à ceux présentés dans le chapitre II.2, à savoir les recombinaisons de type SRH, Auger et radiatif. En revanche, les recombinaisons de type SRH en surface n'ont pas été considérées pour les simulations dans ce chapitre. Nous voulions pour cette première étude de l'OCVD par simulation TCAD, constater l'influence des contacts ohmiques uniquement. En ce qui concerne les recombinaisons de type SRH dont le taux de recombinaison est exprimé par l'équation II.11, les paramètres  $\tau_{\text{SRH,n}}$  et  $\tau_{\text{SRH,p}}$  sont déterminés à partir de la relation empirique Scharfetter.

Ce modèle [131] traduit la dépendance au dopage de  $\tau_{\text{SRH,n}}$  et  $\tau_{\text{SRH,p}}$ . Il est exprimé d'après l'équation suivante :

$$\tau_{\text{SRH}(n,p)} = \tau_{\min(n,p)} + \frac{\tau_{\max(n,p)} - \tau_{\min(n,p)}}{1 + \left(\frac{N}{N_{\text{ref}}}\right)^{\gamma}}$$
(IV.10)

où N est le niveau de dopage en cm<sup>-3</sup>,  $\tau_{\min(n,p)}$  la durée de vie minimale des électrons (n) ou des trous (p) en s,  $\tau_{\max(n,p)}$  la durée de vie maximale des électrons (n) ou des trous (p) en s et  $N_{ref}$  et  $\gamma$  des coefficients de pondération. Les durées de vie calculées d'après cette équation sont tracées figure IV.4.[a] pour les électrons et les trous dans le silicium et le GaAs. Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau IV.3. De plus, concernant les recombinaisons SRH, les coefficients statistiques  $n_1$  et  $p_1$  de l'équation II.11 exprimés respectivement dans les équations II.14 et II.15 sont calculés pour un piège induisant un niveau d'énergie dans le milieu du gap, soit au niveau d'énergie intrinsèque  $E_i$ . Ce niveau d'énergie constitue un piège profond qui est le cas le plus favorable aux recombinaisons (cf. sous-section II.2.3). Pour les



FIGURE IV.4 – [a] durées de vie  $\tau_{\text{SRH,n}}$  et  $\tau_{\text{SRH,p}}$  dans le silicium et le GaAs en fonction du dopage (modèle *Scharfetter* [131]) et [b] coefficient de recombinaisons *Auger* pour les électrons et les trous dans le silicium en fonction du dopage d'après les équations IV.11 et IV.12.

recombinaisons de type radiatif, le coefficient de recombinaison  $C_{\rm rad}$  de l'équation II.5 est nul pour le silicium et égal à  $2 \times 10^{-10} \,{\rm cm}^{-3} \,{\rm s}^{-1}$  pour le GaAs. Les coefficients de recombinaisons de type Auger  $C_{\rm Aug,n}$  et  $C_{\rm Aug,p}$ , de l'équation II.8, sont par défaut calculés en fonction du niveau d'injection [132] à partir d'un modèle exprimé par les équations suivantes :

$$C_{\text{Aug,n}} = \left(A_{\text{A,n}} + B_{\text{A,n}}\left(\frac{T}{300}\right) + C_{\text{A,n}}\left(\frac{T}{300}\right)^2\right) \left[1 + H_{\text{n}}\exp\left(-\frac{n}{N_{0,\text{n}}}\right)\right]$$
(IV.11)

$$C_{\text{Aug,p}} = \left(A_{\text{A,p}} + B_{\text{A,p}}\left(\frac{T}{300}\right) + C_{\text{A,p}}\left(\frac{T}{300}\right)^2\right) \left[1 + H_{\text{p}}\exp\left(-\frac{p}{N_{0,\text{p}}}\right)\right]$$
(IV.12)

où  $A_{A,n}$   $(A_{A,p})$ ,  $B_{A,n}$   $(B_{A,p})$  et  $C_{A,n}$   $(C_{A,p})$  sont les coefficients de recombinaisons de type Auger pour les électrons (trous) en cm<sup>6</sup>s<sup>-1</sup> et  $H_n$   $(H_p)$  un coefficient de pondération pour les électrons (trous) en fonction du niveau d'injection. Cette dépendance au niveau d'injection n'est pas prise en compte par défaut pour le GaAs comme on peut le constater tableau IV.3, où le coefficient H vaut zéro (cf. figure IV.4.[b]). Tous les paramètres qui sont liés aux recombinaisons sont listés dans le tableau IV.3.

	S	i	Ga		
	électrons	trous	électrons	trous	Unité
$ au_{\max(n,p)}$	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-8}$	[s]
$ au_{\min(n,p)}$	0	0	0	0	$[\mathbf{s}]$
$N_{\rm ref}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$\gamma$	1	1	1	1	[-]
$C_{\rm rad}$	0	)	$2 \times 1$	$10^{-10}$	$[\rm cm^3s^{-1}]$
$A_{\mathrm{A}}$	$6{,}7\times10^{-32}$	$7{,}2\times10^{-32}$	$1 \times 10^{-30}$	$1\times 10^{-30}$	$[\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}]$
$B_{\mathrm{A}}$	$2{,}45\times10^{-31}$	$4{,}5\times10^{-33}$	0	0	$[\rm cm^6 s^{-1}]$
$C_{\mathrm{A}}$	$-2{,}2\times10^{-32}$	$2{,}63\times10^{-32}$	0	0	$[\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}]$
H	3,467	8,257	0	0	[-]
$N_0$	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$	$[{\rm cm}^{-3}]$

Tableau IV.3 – Paramètres des modèles de recombinaisons pour le silicium et le GaAs.

## IV.1.2.4 Circuit

Le circuit OCVD est simulé à l'aide du mixed-mode de TCAD Sentaurus. Le circuit série est utilisé pour la réalisation des simulations de ce chapitre. En effet, dans la littérature, comme il est précisé au chapitre précédent section III.3, les résultats expérimentaux proviennent majoritairement d'un montage série [102]. Le circuit simulé est représenté figure IV.5 où  $V_a$ est la tension appliquée et  $V_1$  la tension aux bornes de la diode à caractériser. Ces deux tensions sont généralement identiques s'il n'y a pas de différence de potentiel aux bornes du MOSFET. Pour chaque simulation,  $V_a$  est choisi de sorte à placer la diode initialement dans le régime de fonctionnement ohmique. Ce qui correspond à un courant de  $1 \times 10^{-5}$  A pour le silicium,  $1 \times 10^{-4}$  A pour le GaAs dopé p et  $1 \times 10^{-2}$  A pour le GaAs dopé n. En effet, toutes les diodes présentent des résistances différentes selon qu'elles aient des épaisseurs ou des dopages d'émetteurs différents. Afin que toutes les diodes étudiées soient dans le même niveau d'injection. Nous nous sommes basés sur le courant plutôt que sur la tension. Pour définir la tension  $V_a$  nous avons déterminé à partir des courbes I-V de chaque diode, la tension correspondante au courant souhaité.

La mesure de la variation de  $V_1$  au cours du temps représente le signal OCVD. Le MOSFET permet d'ouvrir le circuit et donc de cesser d'alimenter la diode à caractériser (conditions de circuit ouvert). Il est contrôlé par un générateur de signaux. Il est caractérisé par une tension minimale, une tension maximale, une durée de rampe ascendante, une durée de rampe descendante et les deux durées de plateaux. Les éléments (MOSFET, source de tension et générateur de signaux) proviennent des modèles compacts fournis par SPICE, à l'exception de la jonction p-n à caractériser. Le comportement du MOSFET est modélisé à partir du modèle SPICE niveau 1 (modèle de Shichman-Hodges) [128] qui peut utiliser le modèle capacitif de Meyer [133]. Cependant les effets capacitifs n'ont pas été introduits. Le comportement du MOSFET est simplement modélisé par une tension de seuil et une résistance de canal (transconductance) qui peuvent être modifiées. La tension de seuil rentrée dans les paramètres de TCAD est donc la même que celle du MOSFET que nous utilisons expérimentalement (D2081UK Semelab). Le temps de commutation est réglé avec la rampe du générateur de pulse (24 ns). La source (S), le drain (D), la grille (G) et le bulk (B) composent le MOSFET quadripolaire. Pour les simulations, le bulk est relié à la masse contrairement aux conditions réelles où le bulk est relié au drain.



FIGURE IV.5 – Le circuit série OCVD simulé.

# IV.1.3 Hypothèses

La technique OCVD, permet d'extraire la durée de vie effective (cf. chapitre III). Notre objectif est de pouvoir extraire la durée de vie en volume d'un seul type de porteur de charge minoritaire (PCM). En effet, pour optimiser le design d'une cellule PV, nous avons vu dans le chapitre II à la section II.4, que la mesure de la durée en volume était nécessaire. Or, ces durées de vie sont très peu connues dans les matériaux III-Sb comme le AlGaAsSb. Le design de la jonction p-n à caractériser doit donc être ajusté pour extraire précisément la durée de vie d'un seul type de PCM, celui du bulk. Pour ce faire, plusieurs hypothèses ont été formulées : premièrement, l'épaisseur du bulk doit être nettement supérieure à la longueur de diffusion des PCM dans le bulk afin de maximiser les recombinaisons en volume. A l'inverse, la densité de PCM aux abords du contact électrique du bulk est diminuée, ce qui réduit les effets de surface. Deuxièmement, une homojonction p-n asymétrique est nécessaire ( $N_e \gg N_b$ ). Ceci permet de réduire la densité de PCM présents dans l'émetteur comme le montrent les équations IV.13

et IV.14, qui représentent le courant de diffusion des électrons et des trous respectivement. Elles sont également présentées au premier chapitre à la sous-section I.3.1. Le courant total est la somme des courants de diffusion des électrons et des trous, en négligeant le courant de recombinaison/génération dans la ZCE. L'influence du courant de diffusion dans l'émetteur diminue avec son dopage.

$$J_{\mathrm{D,n}} = \frac{q n_{\mathrm{i}}^2}{N_{\mathrm{A}}} \sqrt{\frac{D_{\mathrm{n}}}{\tau_{\mathrm{n}}}} \tag{IV.13}$$

$$J_{\rm D,p} = \frac{q n_{\rm i}^2}{N_{\rm D}} \sqrt{\frac{D_{\rm p}}{\tau_{\rm p}}} \tag{IV.14}$$

$$J_{\rm D,total} = J_0 = J_{\rm D,n} + J_{\rm D,p}$$
 (IV.15)

## IV.1.4 Procédure d'analyse des résultats

La durée de vie mesurée par OCVD est extraite à partir de l'équation III.9. Elle est inversement proportionnelle à la pente de la partie linéaire que présente en théorie le signal OCVD. L'identification de la partie linéaire, soit la région (ii), se fait à partir des extremums (ou plateaux) de la dérivée du signal OCVD ( $dV_1/dt$ ) comme le montre l'exemple figure IV.6. A partir de l'extremum, on extrait (cf. figure IV.8.[a]) la valeur de  $dV_1/dt$  correspondante, le temps auquel apparaît l'extremum noté  $t_{\text{plateau}}$  et la durée de cet extremum noté  $\Delta t_{\text{plateau}}$  qui est mesurée sur une variation de  $\pm 5\%$  de  $dV_1/dt$ . Ensuite, le facteur d'idéalité local  $\eta(V)$  [134]



FIGURE IV.6 – [a] Signal OCVD simulé et [b] dérivée du signal OCVD simulé avec et sans extremum, en fonction du temps pour une homojonction p-n de silicium ( $N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \, {\rm cm}^{-3}$ ).

est calculé, grâce à la caractéristique I-V simulée sous obscurité, d'après l'équation suivante :

$$\eta(V) = \frac{q}{k_{\rm B}T} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\left(\ln I\right)} \tag{IV.16}$$

où  $dV/d(\ln I)$  est la pente de la caractéristique  $\ln(I)$ -V à la tension V. Dans notre cas, la tension est  $V_{plateau}$ , c'est-à-dire la tension du signal OCVD à l'instant  $t_{plateau}$ . L'évolution du facteur d'idéalité local est tracée pour exemple figure IV.7.



FIGURE IV.7 – I-V simulée sous obscurité et facteur d'idéalité local associé pour une homojonction p-n de silicium  $(N_e = N_b = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ .

Une fois la partie linéaire identifiée, par  $dV_1/dt$  (cf. figure IV.8.[a]) la dérivée correspondante ainsi que le facteur d'idéalité local sont injectés dans l'équation III.9 afin d'extraire la durée de vie effective correspondante, notée  $\tau_{OCVD(extracted)}$ . Elle est ensuite comparée à la durée de vie dans le bulk utilisée par TCAD, notée  $\tau_{bulk(TCAD)}$ . Le rapport entre ces deux grandeurs est utilisé pour exprimer l'erreur relative d'extraction en % :

$$Erreur = \frac{\tau_{\text{OCVD(extracted})}}{\tau_{\text{bulk(TCAD)}}} - 1$$
(IV.17)

Il est possible qu'il n'existe aucun extremum sur la dérivée du signal. La région (ii) est tout de même identifiable comme le montre l'exemple présenté figure IV.6 où la dérivée sans extremum décroît très lentement. Dans ce cas, nous utilisons la dérivée seconde  $d^2V_1/dt^2$  pour déterminer  $t_{\text{plateau}}$  et *in fine* le  $dV_1/dt$  correspondant (cf. figure IV.8.[b]). En effet, la région (ii) identifiée où la dérivée sans extremum décroît très lentement se situe entre les deux coudes présents sur la figure IV.6. Le premier coude apparaît après le régime ohmique de la région (i). Le second représente le passage du régime de diffusion au régime capacitif de la région (iii) lié à la capacité de la ZCE. L'origine de ces signaux OCVD sans région linéaire, c'est-à-dire où les dérivées ne présentent pas d'extremum est inconnue et n'a pas été recherchée. La tension de transition entre la région (i) et (ii) est appelée  $V_{i-ii}$ , celle entre la région (ii) et (iii)  $V_{ii-iii}$ 



FIGURE IV.8 – Analyse du signal OCVD pour l'extraction de la durée de vie : [a] dérivée avec extremum et [b] dérivée sans extremum et dérivée seconde du signal OCVD.

(cf. sous-section III.1.2.1). La résistance série exprimée en  $\Omega$  est également extraite à partir du signal OCVD grâce au saut de tension illustré région (i) sur la figure IV.6.[a] en utilisant la simple loi d'Ohm d'après l'équation suivante :

$$R_{\rm s(OCVD)} = \frac{\Delta V_{\rm OCVD}}{I(V_{\rm a})}$$
(IV.18)

où  $\Delta V_{\text{OCVD}} = V_{\text{a}} - V_{\text{i-ii}}$  en V et  $I(V_{\text{a}})$  est le courant de la diode à la tension  $V_{\text{a}}$ . En comparaison, la résistance série est également extraite à partir de la caractéristique I-V d'une diode. Elle est appelée  $R_{\text{s(I-V)}}$  et exprimée en  $\Omega$  d'après l'équation suivante :

$$R_{\rm s(I-V)} = \left. \frac{dV}{dI} \right|_{I(V_{\rm a})} \tag{IV.19}$$

La tension de diffusion  $V_{bi}$  exprimée en V est déterminée à partir du diagramme de bande en calculant la différence du niveau d'énergie de la BC entre la ZQN dopé p et la ZQN dopé n.

# IV.1.5 Influence de l'épaisseur du bulk sur le signal OCVD

Dans cette section, nous étudions grâce à TCAD l'influence de l'épaisseur du bulk sur l'extraction de la durée de vie dans le bulk. Il est le siège des recombinaisons que nous voulons caractériser. Si il est trop fin, les porteurs peuvent se recombiner aux interfaces avec le contact électrique, considéré ohmique (SRV maximale [93]), ce qui ne permet pas de mesurer la durée de vie dans le bulk. Cette étude est réalisée pour des homojonctions en silicium et en GaAs.

#### IV.1.5.1 Durée de vie des électrons dans un bulk dopé p

Afin de d'analyser au mieux les courbes OCVD, nous présentons figure IV.9.[a], les caractéristiques courant-tension des homojonctions en silicium et en GaAs pour 2 épaisseurs de bulk dopés p. L'une correspondant au rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$  le plus faible ( $\approx 0.6$ ) et l'autre



FIGURE IV.9 – [a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 épaisseurs de bulk dopé p et
[b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et des I-V.

au rapport le plus élevé ( $\approx 4,1$ ). Le régime ohmique est atteint entre 500 mV et 600 mV pour le silicium et 900 mV et 1000 mV pour le GaAs. Le régime ohmique est atteint en théorie lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de diffusion, c'est-à-dire lorsque le champ électrique de la ZCE s'annule. Il est donc logique qu'il soit atteint à une plus faible tension pour le silicium que pour le GaAs. Dans le régime ohmique, le courant n'est limité que par les résistances des ZQN, celles des contacts et celles des interfaces. On observe ce régime figure IV.9.[a], lorsque la pente de la courbe I-V est fortement réduite. La figure IV.9.[b] représente l'évolution de la résistance série extraite par OCVD à partir de la région (i) et à partir de la caractéristique I-V (cf. sous-section IV.1.4). Cette résistance série augmente logiquement avec l'épaisseur du bulk. De plus, on observe que l'extraction par OCVD a tendance à surestimer la résistance série de la diode. Cette résistance série est plus faible pour le GaAs que pour le silicium puisque la mobilité des porteurs dans le GaAs est plus élevée que celle dans le silicium (cf. figure IV.3).

Voici figure IV.10, [a] le signal OCVD simulé, [b] sa dérivée par rapport au temps et [c] la durée de vie calculée d'après l'équation III.9 obtenus par simulation TCAD du signal OCVD d'une homojonction p-n en silicium dont le bulk est dopé p pour différentes épaisseurs de bulk. Les résultats pour une homojonction en GaAs sont présentés figure IV.11. On observe les trois régions caractéristiques du signal OCVD pour le silicium et pour le GaAs : la région (i) qui présente une chute de tension abrupte, est liée principalement à la résistance série [102] (mais peut également être à l'origine des recombinaisons dans l'émetteur [95]), la région (ii) linéaire, est liée à la diffusion des PCM dans les ZQN [75] et la région (iii) qui redresse la décroissance, est liée à la capacité de la ZCE [88]. Le comportement global est donc équivalent entre le



FIGURE IV.10 – [a] Signal OCVD simulé, [b] sa dérivée par rapport au temps et [c] durée de vie OCVD extraite, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de silicium  $(N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \,{\rm cm}^{-3})$  et pour différentes épaisseurs de bulk (dopé p).

silicium et le GaAs pour un bulk dopé p. En comparant plus en détail les deux matériaux, nous allons vérifier la théorie. On remarque tout d'abord que la tension  $V_{i-ii}$  correspond bien, comme le prédit la théorie, approximativement à  $V_{\rm bi}$  qui est de 0,575 V pour le silicium et 1,03 V pour le GaAs. Elle est donc normalement plus faible pour le silicium que pour le GaAs. La tension  $V_{ii-iii}$  qui apparaît lorsque la capacité de la ZCE devient supérieure à la capacité de diffusion est aussi, comme le prédit la théorie, plus faible pour le silicium que pour le GaAs. En effet, les phénomènes liées à la capacité de la ZCE apparaissent pour des tensions différentes essentiellement parce que la durée de vie dans le GaAs est plus faible. Effectivement, la capacité de la ZCE pour les deux matériaux est sensiblement la même (cf. équation III.10), en revanche la capacité de diffusion qui dépend de  $\tau$  est nettement plus faible dans le GaAs que dans le silicium (cf. équation III.13). Cela signifie que les effets de la capacité de la ZCE apparaissent pour une tension plus élevée dans le GaAs que dans le silicium et explique également pourquoi l'échelle de tension sur laquelle apparaît la région (ii) est plus faible dans le GaAs (90 mV) que dans le silicium (170 mV). Ainsi, plus  $\tau$  est faible, plus la plage de tension de la région (ii) est courte. Cet effet a déjà été expliqué dans le chapitre précédent à la sous-section III.1.2.1 et sera démontré plus en détail dans ce chapitre, avec la modélisation sous Python du signal OCVD à la sous-section IV.2.3.1. Ces résultats sont en accord avec la théorie développée chapitre III.



FIGURE IV.11 – [a] Signal OCVD simulé, [b] sa dérivée par rapport au temps et [c] durée de vie OCVD extraite, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de GaAs  $(N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \,{\rm cm}^{-3})$  et pour différentes épaisseurs de bulk (dopé p).

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur, on constate que dans les deux cas du silicium et du GaAs, l'épaisseur redresse le signal OCVD, c'est-à-dire que la dérivée du signal est réduite (cf. figures IV.10.[b] et IV.11.[b]) et donc que la durée de vie extraite est augmentée (cf. figures IV.10.[c] et IV.11.[c]). La plage de tension de la région (ii) reste sensiblement la même avec l'épaisseur, mais la durée de la région (ii) augmente puisque le signal est redressé : donc la précision aussi bien d'identification de la région (ii) que d'extraction de la durée de vie dans le bulk est accrue. De plus, on observe que l'extremum, qui permet d'extraire la durée de vie du signal OCVD, se décale dans le temps : il est retardé avec l'augmentation de l'épaisseur du bulk. Cette augmentation de l'épaisseur entraîne celle de la résistance de l'échantillon et donc celle de la constante de temps RC du circuit, où R est la résistance du circuit et Csa capacité. En effet, pour la plus faible épaisseur (plus faible rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$ ),  $t_{\text{plateau}}$ est égal à 1,92 µs et à 86,6 ns, pour le silicium et le GaAs respectivement. Pour l'épaisseur la plus élevée, il devient égal à 18 µs pour le silicium, soit  $2\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  ( $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  étant la durée de vie utilisée par TCAD) et à 150 ns pour le GaAs, soit  $1,7\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$ . Comme les phénomènes de recombinaisons dans le GaAs se produisent à des échelles de temps proches du temps de commutation du MOSFET, il est normal que la région (i) du signal n'apparaissent qu'à  $\approx 70$  ns. Ce retard du signal OCVD a été pris en considération pour déterminer  $t_{\text{plateau}}$ 



FIGURE IV.12 – Dérivée par rapport au temps normalisée, du signal OCVD simulé pour le silicium [a] et pour le GaAs [b] en fonction du temps, pour différentes épaisseurs de bulk dopé p. Les dérivées sont normalisées par les valeurs des dérivées aux extrema.

lorsqu'il est exprimée d'après  $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$ . La dérivée a tendance à former un réel plateau avec l'épaisseur du bulk. La partie linéaire devient plus franche. La durée du plateau  $\Delta t_{\text{plateau}}$ est visible et moins biaisée par l'échelle sur la figure IV.12 où la dérivée est normalisée. Le plateau s'observe pour une valeur de dérivée normalisée égale à 1 pour le silicium et pour le GaAs, figures IV.12 [a] et [b] respectivement. Pour la plus faible épaisseur (le plus faible rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$ ),  $\Delta t_{\text{plateau}}$  est de 1,4 µs pour le silicium et 6,4 ns pour le GaAs. Puis elle atteint une durée de 19,2 µs pour le silicium, soit  $\approx 2\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  et 72 ns pour le GaAs, soit  $\approx 1,5\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$ . Les évolutions de  $t_{\text{plateau}}$  et de  $\Delta t_{\text{plateau}}$  avec l'épaisseur sont illustrés plus en détails à la sous-section IV.1.5.3. L'influence de l'épaisseur sur les deux matériaux, pour un bulk dopé p, est donc sensiblement la même. La principale différence réside uniquement dans l'échelle de temps du phénomène OCVD : une dizaine de µs pour le silicium, quelques centaines de ns pour le GaAs puisque la durée de vie est plus faible dans le GaAs que dans le silicium.

#### IV.1.5.2 Durée de vie des trous dans un bulk dopé n

De la même manière que pour le bulk dopé p, nous avons dans un premier temps analysé les courbes I-V des homojonctions en silicium et en GaAs pour 2 épaisseurs de bulk dopés n, présentées figure IV.13.[a]. Une correspondant au rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$  le plus faible ( $\approx 0,6$ ) et l'autre au rapport le plus élevé ( $\approx 4,1$ ). Le régime ohmique est atteint, sans surprise, sur les mêmes plages de tensions que pour le bulk dopé p. La figure IV.13.[b] représente l'évolution



FIGURE IV.13 – [a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 épaisseurs de bulk dopé n et
[b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et des I-V.

de la résistance série extraite par OCVD et à partir de la caractéristique I-V. On observe les mêmes tendances que pour le bulk dopé p, c'est-à-dire que la méthode par OCVD surestime



FIGURE IV.14 – [a] Signal OCVD simulé, [b] sa dérivée par rapport au temps et [c] durée de vie OCVD extraite, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de silicium  $(N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \,{\rm cm}^{-3})$  et pour différentes épaisseurs de bulk (dopé n).

la résistance série et qu'elle est plus élevée dans le silicium que dans le GaAs. Les résultats de simulations OCVD sont représentés figures IV.14 et IV.15 pour le silicium et le GaAs respectivement. On observe, avec ces deux matériaux, exactement les mêmes tendances que pour le bulk dopé p. Lorsque l'épaisseur du bulk augmente, le signal OCVD se redresse et la dérivée présente un plateau horizontal de plus en plus large ( $\Delta t_{\text{plateau}}$ ) qui apparaît de plus en plus tard ( $t_{\text{plateau}}$ ). Cependant, la partie linéaire du signal OCVD est inexistante dans le cas du silicium. L'absence d'extremum sur les figures IV.14.[b] et IV.16 en témoigne, excepté pour la plus faible épaisseur (le plus faible rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$ ). Cette particularité n'est pas expliquée. Nous avons donc utilisé la dérivée seconde pour identifier  $t_{\text{plateau}}$  et extraire la durée de vie (cf. sous-section IV.1.4). Pour la plus faible épaisseur (le plus faible rapport



FIGURE IV.15 – [a] Signal OCVD simulé, [b] sa dérivée par rapport au temps et [c] durée de vie OCVD extraite, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de GaAs  $(N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \,{\rm cm}^{-3})$  et pour différentes épaisseurs de bulk (dopé n).

 $x_{\text{bulk}}/L_{\text{p,bulk}}$ ),  $t_{\text{plateau}}$  est de 0,72 µs et 78,2 ns, respectivement pour le silicium et le GaAs. Elle atteint pour l'épaisseur la plus élevée, 5,6 µs pour le silicium, soit  $2\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  et 148,8 ns pour le GaAs soit 1,7 $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$ . La durée du plateau  $\Delta t_{\text{plateau}}$  dans le GaAs est plus visible sur la figure IV.16.[b] où la dérivée est normalisée. Pour le plus faible rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$ , la durée du plateau est de 0,9 µs pour le silicium et de 2,8 ns pour le GaAs. Puis elle atteint une durée de 4 µs pour le silicium, soit 1,5 $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  et de 77,2 ns pour le GaAs, soit 1,7 $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$ . Les évolutions de  $t_{\text{plateau}}$  et  $\Delta t_{\text{plateau}}$  avec l'épaisseur du bulk dopé n sont également illustrées à la sous-section IV.1.5.3.



FIGURE IV.16 – Dérivée normalisée du signal OCVD simulé pour le silicium [a] et pour le GaAs [b] en fonction du temps, pour différentes épaisseurs de bulk (dopé n) normalisées par la longueur de diffusion des trous dans ce dernier. Les dérivées sont normalisées par les dérivées extraites, correspondantes aux extrema.

#### IV.1.5.3 Analyse comparée des extractions de durées de vie

La tendance générale pour le silicium et le GaAs est la même quel que soit le type de dopage du bulk, à savoir une précision accrue pour l'identification du plateau et pour l'extraction de la durée de vie avec le ratio  $x_{\text{bulk}}/L_{n,\text{bulk}}$ . Nous avons tracé l'évolution du temps auquel est mesuré l'extremum de la dérivée du signal par rapport au temps,  $t_{\text{plateau}}$ , et celle de la largeur de ce plateau,  $\Delta t_{\text{plateau}}$ , en fonction du ratio  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{p,bulk}}$ , pour le silicium et le GaAs dans les cas des recombinaisons dans le bulk dopé n puis p. Ces tendances sont représentées sur les figures IV.17 [a] et [b], où elles sont normalisées par la durée de vie utilisée par le logiciel. On observe, quel que soit le matériau étudié et le type de dopage du bulk, que  $t_{\text{plateau}}$  augmente avec l'épaisseur du bulk. D'après la sous-section III.1.1 du chapitre précédent, l'extraction de la durée de vie reste possible en utilisant la formule III.9, si le plateau apparaît à un temps maximum 10 fois égal à la durée de vie. Or, d'après la figure IV.17, le plateau apparaît systématiquement à des temps<10 $\tau$ . Les extractions de durées de vie réalisées respectent donc cette condition. On observe également que la valeur de  $\Delta t_{\text{plateau}}$  augmente avec ce ratio. Cela suppose que l'extraction de la durée de vie sera d'autant plus précise qu'on travaille avec des échantillons, où l'épaisseur du bulk est importante.

L'évolution du facteur d'idéalité local est tracée figure IV.18 d'après l'équation IV.16



FIGURE IV.17 – [a]  $t_{\text{plateau}}$  normalisé et [b]  $\Delta t_{\text{plateau}}$  normalisé pour différentes épaisseurs de bulk normalisées par la longueur de diffusion dans ce dernier.  $t_{\text{plateau}}$  et  $\Delta t_{\text{plateau}}$  sont normalisés par la durée de vie utilisée par le logiciel.

pour deux épaisseurs de bulk :  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 0,6$  et  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 4,1$ . On remarque que le GaAs présente deux régimes de fonctionnement quelque soit le dopage : un premier lié aux phénomènes de génération/recombinaison dans la ZCE où  $\eta$  est proche de 2 pour la plage de tension [0,2-0,4 V] et un second lié aux phénomènes de diffusion (faible injection) où  $\eta$  est proche de 1 pour [0,7-0,9 V] [91]. On constate également le régime de diffusion pour le silicium



FIGURE IV.18 –  $\eta$ -V calculés d'après les I-V simulées sous obscurité, des diodes en Si et en GaAs pour 2 épaisseurs [a] de bulk dopé p et [b] de bulk dopé n.

qui se produit sur la plage [0,25-0,45 V] alors que le régime de génération/recombinaison est quasi-inexistant. En effet, contrairement au GaAs, la durée de vie est plus élevée et il s'agit d'un semiconducteur à gap indirect. Les plages de tensions du régime de diffusion sont bien les mêmes que celles où apparaissent les régions (ii) observées sur les signaux OCVD (cf. figures IV.10, IV.11, IV.14 et IV.15). De plus, l'effet de l'augmentation de l'épaisseur sur  $\eta(V)$  montre systématiquement une réduction de la plage de tension sur laquelle le régime de diffusion apparaît. Les symboles sur la figure IV.18 représentent les facteurs d'idéalité locaux,  $\eta(V_{plateau})$  pour le silicium (ronds) et le GaAs (triangles). On remarque, qu'ils sont tous proches de 1 à l'exception du GaAs dopé p. En effet,  $\eta(V_{plateau})$  de ce dernier avoisine 1,5 ce qui signifie que l'extraction de la durée de vie effective a été réalisée dans un régime de plus forte injection.

La figure IV.19 montre la durée de vie extraite par simulation TCAD du signal OCVD,  $\tau_{\text{OCVD(extracted)}}$ , normalisée par  $\tau_{\text{bulk(TCAD)}}$ , en fonction de l'épaisseur du bulk  $x_{\text{bulk}}$ , normalisée par la longueur de diffusion dans le bulk  $L_{\text{bulk}}$ . Elle représente la précision d'extraction par OCVD de la durée de vie du bulk dans le silicium (ronds) et le GaAs (triangles). Le bulk dopé p symbolise l'extraction de la durée de vie des électrons qui est représentée par les symboles pleins, le bulk dopé n est représenté quant à lui par les symboles vides. Les axes des x et y sont normalisés pour confronter les différents matériaux et types de dopage du bulk. Effectivement, la durée de vie dans le silicium est plus élevée que dans le GaAs et la longueur de diffusion est



FIGURE IV.19 – Durée de vie extraite normalisée en fonction de l'épaisseur du bulk normalisée dans une homojonction p-n symétrique de silicium et de GaAs.  $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  est la durée de vie dans le bulk utilisée par TCAD et  $L_{\text{bulk}}$  est la longueur de diffusion dans le bulk.

plus grande pour un bulk dopé p que dans un bluk dopé n à cause des différences de mobilité entre les électrons et les trous. On constate que la valeur de  $\tau_{\text{OCVD}(\text{extracted})}$  augmente avec l'épaisseur du bulk et tend vers la valeur de la durée de vie utilisée par TCAD sauf pour le GaAs dopé p où elle la dépasse. On considère que la précision d'extraction de la durée de vie est d'autant plus importante que le ratio  $\tau_{\text{OCVD}(\text{extracted})}/\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  se rapproche de 1. Cette précision est plus faible aux petites épaisseurs, c'est-à-dire à celles inférieures ou proches de la longueur de diffusion. On peut considérer qu'à ces échelles, les recombinaisons à l'interface du contact ohmique côté bulk sont prépondérantes. D'après ce que nous avons vu à la sous-section II.2.4 du chapitre II, les durées de vies aux contacts ohmiques (vitesse de recombinaison infinie) sont plus courtes que celles en volume lorsque les épaisseurs sont faibles. Cela peut expliquer pourquoi la durée de vie est sous-estimée aux faibles épaisseurs. En travaillant au-delà de quelques fois la longueur de diffusion, les effets de volume apparaissent, et les résultats de simulation tendent vers la valeur de durée de vie dans le volume,  $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$ . La valeur finie tend vers une durée de vie inférieure à  $\tau_{\text{bulk}(\text{TCAD})}$  à cause de l'influence des recombinaisons dans l'émetteur et à l'interface du contact ohmique coté émetteur (cf. équation II.29). L'erreur relative d'extraction (cf. équation IV.17) atteint pour le silicium dopé p et dopé n, des valeurs de -24% et -28% respectivement, pour un rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}}$  de 4.1. Une erreur relative de -30% est atteinte pour le GaAs dopé n. Cependant pour le GaAs dopé p, elle est supérieure et égale à +22,5% ce qui signifie qu'elle surestime la durée de vie contrairement aux autres cas étudiés. Tous les résultats pour le plus grand rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}}$  sont tableau IV.4.

datis the homogeneous synethique $(W_e - W_b - 1 \times 10^{\circ})$ cm <sup>-1</sup> ) de bi et de Garis.									
$\mathbf{SC}$	$L_{\rm b}$	$x_{\rm b}/L_{\rm b}$	$\tau_{\mathrm{OCVD}(\mathrm{extracted})}$	Erreur	$t_{\rm plateau}$	$\Delta t_{\rm plateau}$	$\eta(V)$		
	[µm]	[-]	$[\mu s]$	[%]	$[ au_{ m bulk(TCAD)}]$	$[\tau_{\rm bulk(TCAD)}]$	[-]		
Si (p)	178,7	4,09	$6,\!94$	-23,7	$1,\!98$	$2,\!11$	1.15		
Si (n)	57	4,03	1,96	$-28,\!2$	$2,\!06$	1,46	1.03		
GaAs (p)	$_{30,5}$	4,13	$55{,}68\times10^{-3}$	+22,5	$1,\!69$	1,58	1.47		

-29,7

1,66

1,69

1.06

 $31,96 \times 10^{-3}$ 

4,08

7,1

GaAs(n)

Tableau IV.4 – Récapitulatif des résultats obtenus par simulation TCAD du signal OCVD dans une homojonction symétrique ( $N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \, {\rm cm}^{-3}$ ) de Si et de GaAs.

Cette meilleure précision d'extraction dans le cas du GaAs, peut être attribuée à la différence de mobilité entre les électrons et les trous, nettement plus importante dans le cas du GaAs que dans celui du silicium. En effet, le rapport  $\mu_n/\mu_p$  dans le bulk ( $N_b = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) est d'environ 2,9 pour le silicium et 18,4 pour le GaAs (cf. tableau IV.5). En calculant le courant de diffusion des électrons et des trous à partir des équations IV.13 et IV.14, on constate que le courant total de diffusion, également appelé courant de saturation (cf. équation IV.15) est majoritairement un courant d'électrons dans le GaAs, à dopage équivalent entre l'émetteur et le bulk. Le rapport  $J_{D,n}/J_{D,p}$ , que montre le tableau IV.5, est nettement supérieur à 1 dans le GaAs alors que dans le silicium, la contribution des deux types de PCM est relativement identique. A ce niveau de dopage et pour une jonction symétrique, l'effet de l'émetteur lorsqu'il est dopé n est réduit dans le GaAs. En théorie, plus ce rapport augmente et plus le courant total dépend d'un seul type de PCM. L'une des méthodes possibles pour accentuer ce rapport  $J_{D,n}/J_{D,p}$  est donc de réduire l'effet de l'émetteur, en augmentant le niveau de dopage dans l'émetteur comme il a été présenté sous-section IV.1.3. Cependant, quand on asymétrise le dopage d'une jonction p-n, ce rapport ne subit pas de variation linéaire puisque la durée de vie et le coefficient de diffusion dépendent du dopage. En effet, tous deux diminuent fortement dans la région sur-dopée, l'émetteur dans notre cas (cf. sous-sections IV.1.2.3.3 et IV.1.2.3.2). Cette influence est donc étudiée dans la section suivante.

Tableau IV.5 – Paramètres pour le calcul de  $J_{\rm D,n}$  et  $J_{\rm D,p}$  dans une homojonction p-n symétrique avec  $N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$ .

	$ au_{ m n}$	$ au_{ m p}$	$\mu_{ m n}$	$\mu_{ m p}$	$\mu_{ m n}/\mu_{ m p}$	$n_i^2$	$J_{\rm D,n}/J_{\rm D,p}$
	$[\mu s]$	$[\mu s]$	$[{\rm cm}^2{\rm s}^{-1}~]$	$[{\rm cm}^2{\rm s}^{-1}~]$	[-]	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	[-]
silicium	9,09	2,73	1358	461	2,9	$1 \times 10^{10}$	0,94
GaAs	4,54 >	$\times 10^{-2}$	7921	430	18,4	$2{,}6\times10^{6}$	$4,\!29$

## IV.1.6 Influence du dopage asymétrique sur le signal OCVD

Cette section se penche sur l'influence d'une asymétrie de dopage entre le bulk et l'émetteur. L'asymétrie consiste à garder le dopage du bulk constant tout en augmentant le dopage de l'émetteur. Dans notre cas, le dopage du bulk est maintenu à  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> comme dans la section précédente, où le rapport  $N_e/N_b$  valait 1. Les simulations sont réalisées pour des rapports  $N_e/N_b$  de 10, 100 et 1000 soit pour  $N_e$  respectivement égal à  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> et  $1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> pour le silicium et le GaAs. L'asymétrie permet de diminuer l'influence d'un type de PCM. Dans la région la plus dopée, la densité des PCM impliqués dans le transport du courant, va chuter et le courant total de diffusion sera majoritairement dû à un seul type de PCM : les PCM du bulk. Les épaisseurs de bulk seront identiques à celles prises pour l'influence de l'épaisseur, soit comprises entre  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 0,6$  et  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 4,1$ 

## IV.1.6.1 Durée de vie des électrons dans un bulk dopé p

Les caractéristiques courant-tension des homojonctions en silicium et en GaAs pour 2 dopages d'émetteur dopés p sont représentées figure IV.20.[a]. L'une correspondant au rapport  $N_{\rm e}/N_{\rm b}$  le plus faible, soit 1 et l'autre au rapport le plus élevé, soit 1000. Le régime ohmique est atteint toujours entre 500 mV et 600 mV pour le silicium et 900 mV et 1000 mV pour le GaAs. On ne constate donc que très peu l'augmentation de  $V_{\rm bi}$  qui est de 0,754 V dans le silicium et



FIGURE IV.20 – [a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 dopages d'émetteur dopé p et [b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et des I-V.

de 1,209 V dans le GaAs pour  $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 1000$ . Il semblerait que la résistance série soit trop importante et masque l'augmentation de  $V_{\rm bi}$ . La figure IV.20.[b] qui représente l'évolution de la résistance série extraite par OCVD et par I-V montre que la résistance série diminue légèrement mais logiquement avec l'augmentation du dopage de l'émetteur. Comme dans les cas précédent, l'extraction de la résistance série par OCVD est surestimée.

La figure IV.21 représente le signal OCVD simulé [a], sa dérivée par rapport au temps [b] et la durée de vie extraite [c] à partir de l'équation II.50, pour différents dopages de l'émetteur d'une homojonction p-n<sup>+</sup> en silicium. Les résultats obtenus pour le GaAs sont représentés figure IV.23. Les trois régions caractéristiques du signal OCVD sont bien identifiables pour chacun des deux matériaux. La tension  $V_{i-ii}$  qui marque le début de la région (ii), semble augmenter légèrement avec le dopage de l'émetteur dans les deux cas. En effet, lorsque le dopage de l'émetteur augmente, la tension de seuil  $V_{\rm bi}$  augmente également d'après l'équation III.11. L'évolution de celle-ci est tracée figure IV.22 à partir du diagramme de bande obtenu par TCAD. On note une nette différence entre le silicium et le GaAs liée à la différence de  $n_{\rm i}$ , où  $V_{\rm bi}$  passe de 0,575 V à 0,754 V pour le silicium et de 1,031 V à 1,209 V pour le GaAs, respectivement pour  $N_{\rm e}=1\times 10^{15}\,{\rm cm}^{-3}~$  et  $N_{\rm e}=1\times 10^{18}\,{\rm cm}^{-3}$  . Cependant, on remarque pour les deux matériaux, que la légère augmentation de  $V_{i-ii}$  ne suit pas l'augmentation de  $V_{bi}$ qui est plus importante. Ceci laisse présumer que la région (i) n'est pas uniquement influencée par la résistance série. Effectivement, l'augmentation du niveau de dopage dans l'émetteur entraîne une augmentation des recombinaisons dans cette région qui engendre des effets sur le signal OCVD à cheval sur la région (i) et (ii) [95] comme il est évoqué sous-section III.1.2.3. La pente de la région (ii) diminue légèrement avec l'augmentation du dopage dans l'émetteur,



FIGURE IV.21 – [a] Signal OCVD simulé, [b] dérivée du signal OCVD simulé et [c] durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de silicium pour différents dopages de l'émetteur. Le bulk est dopé p avec  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 4,09$  et  $N_{\text{bulk}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

ce qui signifie que la dérivée diminue et donc que la durée de vie extraite augmente. On voit apparaître, dans le cas du GaAs, une seconde partie linéaire au début de la région (ii) qui est la conséquence du régime de forte injection de la diode. Ce régime est d'autant plus visible sur la dérivée figure IV.23.[b], où un second extremum apparaît. On peut également constater sur la dérivée du silicium figure IV.21.[b], bien que nettement moins marquée, l'apparition d'un second extremum. La première partie linéaire de la région (ii) est liée au régime de forte injection tandis que la seconde partie linéaire de la région (ii) est lié au régime de faible injection. Nous n'étudierons par la suite que le régime de faible injection. On constate qu'avec l'apparition de plus en plus marquée du régime de forte injection avec l'asymétrie, l'extremum correspondant au régime de faible injection apparaît plus tardivement, ce qui signifie que  $t_{\rm plateau}$  se décale dans le temps. Dans le silicium, pour  $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 1$ , la pente reste à peu près constante entre 10 µs et 25 µs et vaut  $\approx -4 \times 10^3 \, \mathrm{V \, s^{-1}}$ . À partir de  $N_{\mathrm{e}}/N_{\mathrm{b}} = 100$ , le plateau est marqué entre 25 µs et 50 µs, et la pente est comprise entre  $-4 \times 10^3$  et  $-3 \times 10^3$  V s<sup>-1</sup>. On peut alors dire que la partie linéaire du signal s'établit aux régimes de plus faibles injections lorsque  $N_{\rm e}/N_{\rm b}$  augmente, et logiquement à des temps plus longs à cause de la diminution de la pente.  $t_{\text{plateau}}$  passe de 18 µs à 35 µs, soit  $\approx 4\tau_{\text{bulk(TCAD)}}$ . Il en est de même pour le GaAs, où



FIGURE IV.22 – Tensions de diffusion  $V_{\rm bi}$  en fonction du dopage de l'émetteur  $N_{\rm e}$ , calculées à partir de la structure de bande pour le silicium et le GaAs.

l'extremum de la dérivée apparaît à 150 ns pour  $N_e/N_b = 1$  et à 227 ns pour  $N_e/N_b = 1000$ , soit  $3,4\tau_{bulk(TCAD)}$ . En revanche, la durée du plateau augmente avec l'asymétrie pour le silicium mais diminue pour le GaAs. Pour le silicium,  $\Delta t_{plateau}$  passe de 19,2 µs à 24,1 µs et 98,2 ns à 63,6 ns pour le GaAs avec dans les deux cas  $N_e/N_b = 1000$ . Cette diminution de la durée du plateau peut être attribuée à l'apparition plus franche du régime de forte injection dans le GaAs qui divise en deux la région (ii). Par conséquent, le niveau d'injection peut avoir des effets indésirables, puisqu'il rend l'identification de la région (ii) plus délicate. En effet, plus le plateau est court et plus l'extraction est difficile. Les évolutions de  $t_{plateau}$  et  $\Delta t_{plateau}$  sont présentées en détail figure IV.27.

La région (iii) est également sensible à l'augmentation du dopage de l'émetteur puisqu'elle fait son apparition pour des tensions  $V_{ii-iii}$  de plus en plus élevées. En effet, lorsqu'une jonction est asymétrique, l'épaisseur totale de la ZCE est diminuée puisqu'elle ne s'étend principalement que d'un coté, celui de la région la moins dopée. Il en résulte une légère augmentation de la capacité de la ZCE. Celle-ci influence donc le signal pour des tensions plus élevées (cf. sous-section III.1.2.1). Par conséquent, l'asymétrie raccourcit donc la région (ii) du fait de l'augmentation de  $V_{ii-iii}$ . Cependant cet effet indésirable est compensé par l'augmentation de  $V_{i-ii}$ . Pour un rapport supérieur à 100 il n'y a plus de variation significative sur le signal OCVD. Cette observation témoigne de l'écart minimum de dopage entre l'émetteur et le bulk d'une homojonction, nécessaire pour extraire la durée de vie dans un bulk dopé p, que ce soit en silicium ou en GaAs. Les durées de vie extraites à partir de l'extremum, figure IV.21.[c] pour le silicium et IV.23.[c] pour le GaAs, sont inférieures à 10 µs et supérieures à 50 ns respectivement. La durée de vie utilisée par TCAD est de 9,09 µs pour le silicium et de 45,5 ns pour le GaAs.



FIGURE IV.23 – [a] Signal OCVD simulé, [b] dérivée du signal OCVD simulé et [c] durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de GaAs pour différents dopages de l'émetteur. Le bulk est dopé p avec  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 4,13$  et  $N_{\text{bulk}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

La valeur de la durée de vie extraite à partir de la simultation TCAD du signal OCVD, est donc surestimée dans le cas du GaAs et sous-estimée dans celui du silicium.

#### IV.1.6.2 Durée de vie des trous dans un bulk dopé n

D'après les courbes I-V tracées figure IV.24.[a], les observations sont sensiblement les mêmes que pour le bulk dopé p. On peut seulement constater que l'augmentation de  $V_{\rm bi}$  est cette fois-ci plus nette pour le GaAs. La résistance série étant moins importante dans le bulk dopé n, comme en témoigne la figure IV.24.[b], explique selon nous ce comportement puisque le régime ohmique est atteint plus tardivement. De plus, on remarque figure IV.24.[b], que l'extraction de la résistance série par OCVD dans le GaAs suit l'évolution de celle extraite par I-V, ce qui signifie que  $V_{i-ii}$  suit bien l'évolution de la résistance série mais pas forcément celle de  $V_{\rm bi}$ . Il semblerait donc que lorsque la résistance série est trop importante, c'est-à-dire lorsque le régime ohmique est atteint avant  $V_{\rm bi}$ , que  $V_{i-ii}$  ne soit pas représentatif de  $V_{\rm bi}$ .

Cette fois, on s'intéresse à l'extraction de la durée de vie des trous dans une homojonction n-p<sup>+</sup>, toujours pour différents niveaux de dopages de l'émetteur. Les signaux OCVD simulés, leurs dérivées et les durées de vie extraites sont représentées sur les figures IV.25 et IV.26



FIGURE IV.24 – [a] I-V simulées des diodes à caractériser pour 2 dopages d'émetteur dopé n et [b] comparaison des résistances séries extraites à partir des signaux OCVD et des I-V.

pour le silicium et le GaAs respectivement. L'étude de l'extraction de la durée de vie des trous dans le silicium en fonction de l'épaisseur du bulk (cf. sous-section IV.1.5.2) a montré



FIGURE IV.25 – [a] Signal OCVD simulé, [b] dérivée du signal OCVD simulé et [c] durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de silicium pour différents dopages de l'émetteur.

que la partie linéaire du signal OCVD n'était pas franche, les dérivées ne présentant pas d'extremum (cf. figure IV.14.[b]). On remarque figure IV.25 qu'un extremum apparaît pour les homojonctions asymétriques en silicium. En revanche, pour le GaAs figure IV.26.[b], l'extremum disparaît avec l'asymétrie du dopage. Cette tendance inverse entre les deux matériaux n'est pas expliquée. Pour le silicium et le GaAs, le signal OCVD, respectivement figures IV.25.[a] et IV.26.[a], présente distinctement les 3 régions caractéristiques du signal OCVD. Comme pour le bulk dopé p, on remarque que pour  $N_e/N_b \geq 100$ , le signal OCVD devient invariant dans le cas du silicium. Cependant, ce n'est pas le cas du GaAs, où la tension  $V_{i-ii}$  ne cesse d'augmenter avec l'asymétrie. Ce cas est intéressant puisque  $V_{i-ii}$  se rapproche de l'évolution de  $V_{bi}$  (cf. figure IV.22) comme nous l'avions prédit en étudiant la figure IV.24. De plus, la pente de la région (ii) ne cesse de varier, ce qui signifie que l'asymétrie de dopage n'a pas atteint de limite comme dans les autres cas. Cette différence entre le GaAs dopé n et dopé p, peut une nouvelle fois être attribuée à la différence de mobilité entre les électrons et les trous, mais n'a pas été prouvée.

Comme pour le bulk dopé p,  $t_{\text{plateau}}$  est décalé dans le temps avec l'augmentation du dopage de l'émetteur. Il varie dans les deux matériaux et apparaît à  $\approx 6\tau_{\text{bulk(TCAD)}}$  dans le silicium et à  $\approx 4\tau_{\text{bulk(TCAD)}}$  dans le GaAs pour  $N_{\text{e}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La durée du plateau,



FIGURE IV.26 – [a] Signal OCVD simulé, [b] dérivée du signal OCVD simulé et [c] durée de vie OCVD extraite à partir de la dérivée du signal OCVD simulé, tracés en fonction du temps pour une homojonction p-n de GaAs pour différents dopages de l'émetteur.

 $\Delta t_{\rm plateau}$ , augmente avec  $N_{\rm e}/N_{\rm b}$  dans le cas du silicium pour atteindre 6,5 µs. En revanche, dans le cas du GaAs, la durée du plateau est plus ou moins stable quel que soit le dopage de l'émetteur. Elle passe de 77 ns à 76 ns  $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 1000$ . Les évolutions de  $t_{\rm plateau}$  et  $\Delta t_{\rm plateau}$ sont présentées en détail figure IV.27.

#### IV.1.6.3 Analyse comparée des extractions de durées de vie

L'extraction de la durée de vie des électrons et des trous est plus précise lorsque la structure à caractériser est asymétrique d'un point de vue du dopage. Cependant le gain de précision obtenu varie en fonction du matériau et du PCM. L'influence de l'asymétrie de dopage s'observe à partir d'un ordre de grandeur d'écart entre le dopage de l'émetteur et celui du bulk. Elle disparaît au-delà de deux ordres de grandeurs de différence. A l'exception du bulk GaAs dopé n, où après une asymétrie de  $N_e/N_b>1000$ , le signal OCVD est encore modifié. Cette différence peut être attribuée à la différence de mobilité entre les électrons et les trous, plus importante dans le GaAs que dans le silicium.

Nous avons tracé figure IV.27, [a] l'évolution de  $t_{\text{plateau}}$  et [b] l'évolution de  $\Delta t_{\text{plateau}}$  en fonction de l'asymétrie pour un rapport  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}}\approx 4,1$ . On constate premièrement que  $t_{\text{plateau}}$ augmente avec l'asymétrie jusqu'à atteindre un palier, à l'exception du GaAs dopé n. Ensuite, la durée du plateau  $\Delta t_{\text{plateau}}$  augmente avec l'asymétrie pour le silicium avant d'atteindre un palier pour la plus grande asymétrie. Cependant, elle n'est sensiblement pas modifiée pour le GaAs et demeure plus faible que celle du silicium pour  $N_{\text{e}}/N_{\text{b}}>1$ . On peut en conclure que



FIGURE IV.27 – [a]  $t_{\text{plateau}}$  normalisé et [b]  $\Delta t_{\text{plateau}}$  normalisé pour différents ratio  $N_{\text{e}}/N_{\text{b}}$  et pour le ratio  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}}$  le plus élevé.  $t_{\text{plateau}}$  et  $\Delta t_{\text{plateau}}$  sont normalisés par la durée de vie utilisée par le logiciel.

l'asymétrie augmente la précision d'identification de la région (ii) pour le silicium mais pas pour le GaAs.

L'évolution du facteur d'idéalité local est tracée figure IV.28 d'après l'équation IV.16 pour deux dopages d'émetteur :  $N_{\text{émetteur}}/N_{\text{bulk}} = 1$  et  $N_{\text{émetteur}}/N_{\text{bulk}} = 1000$ . On remarque, pour le silicium et le GaAs, que le régime lié aux phénomènes de génération/recombinaison dans la ZCE [91] est plus marqué avec l'augmentation de l'asymétrie. Ce qui a pour conséquence de raccourcir le régime de diffusion tout comme l'est la région (ii) par OCVD (cf. figures IV.21, IV.23, IV.25 et IV.26). Les symboles sur la figure IV.28 représentent  $\eta(V_{plateau})$  pour le silicium (ronds) et le GaAs (triangles). Une fois de plus, on remarque qu'ils sont sensiblement égaux à 1, sauf dans le cas du GaAs dopé p, et donc que l'extraction de la durée de vie se fait bien en régime de faible injection.



FIGURE IV.28 –  $\eta$ -V calculés d'après les I-V simulées sous obscurité pour 2 dopages d'émetteur de diodes en Si et en GaAs [a] de bulk dopé p et [b] de bulk dopé n.

Nous avons tracé sur la figure IV.29 les durées de vie normalisées des électrons et des trous dans le silicium et le GaAs, en fonction de l'épaisseur normalisée, et ce, pour différents dopages de l'émetteur. Les durées de vie sont normalisées par les durées de vie utilisées par TCAD, et l'épaisseur du bulk par les longueurs de diffusion dans le bulk. Cette figure, qui synthétise les résultats de simulation présentés dans ce chapitre, permet de comparer les durées de vie extraites, quels que soient, le semiconducteur, le PCM et le dopage de l'émetteur. Pour chaque matériau et chaque type de dopage de bulk, quatre densités de dopage de l'émetteur ont été testées. Chacune de ces densités de dopage a été simulée pour sept épaisseurs de bulk différentes.

On observe, sur la figure IV.29, le même comportement général de la durée de vie en fonction de l'épaisseur et du niveau de dopage de l'émetteur : plus l'épaisseur du bulk est



FIGURE IV.29 – Durée de vie extraite normalisée en fonction de l'épaisseur du bulk normalisée dans une homojonction p-n de silicium [a] [c] et de GaAs [a] [d]. Les symboles pleins [a] [b] représentent les électrons (bulk dopé p) et les évidés [c] [d] les trous (bulk dopé n).  $N_{\text{bulk}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .  $\tau_{\text{bulk(TCAD)}}$  est la durée de vie dans le bulk utilisée par TCAD et  $L_{\text{bulk}}$  est la longueur de diffusion dans le bulk.

grande devant celle de la longueur de diffusion, plus l'extraction est précise. Il en est de même avec le dopage de l'émetteur par rapport à celui du bulk. Pour le silicium, il n'y a pas de différence majeure entre l'extraction de la durée de vie des électrons et celle des trous. Les résultats obtenus pour la plus grande épaisseur de bulk ( $\approx 4,1$  fois la longueur de diffusion des PCM dans le bulk) et pour un dopage de  $1 \times 10^{18} \,\mathrm{cm}^{-3}$  dans l'émetteur ( $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 1000$ ) sont présentés dans le tableau IV.6. Une erreur relative de -6,5% pour les électrons et -5,3% pour les trous est obtenue pour le silicium. Le signe négatif (positif) signifie que la durée de vie extraite par OCVD sous-estime (surestime) la durée de vie réelle, c'est-à-dire celle rentrée comme paramètre dans TCAD. En revanche, on remarque plusieurs différences entre les trous et les électrons dans le GaAs, figures IV.29.[b] et [c]. La première concerne l'erreur relative obtenue : +47,3% pour les électrons et -2,3% pour les trous. Ce qui signifie que la méthode surestime la durée de vie des électrons et sous-estime celle des trous. Ensuite on remarque que l'extraction de la durée de vie des trous n'est pas possible dans plusieurs cas, du fait de l'absence d'une partie linéaire identifiable sur le signal OCVD. L'absence de symboles

figure IV.29.[d] pour de faibles épaisseurs de bulk permet de constater que plus l'asymétrie est grande et moins l'extraction est possible pour  $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}}$  inférieur à 2. De plus, l'asymétrie de dopage a relativement moins d'effet sur l'extraction de la durée de vie des trous dans un bulk dopé n IV.29.[d] mais ne cesse d'influencer le signal contrairement au bulk dopé p IV.29.[c]. En effet, dans ce dernier, l'influence apparaît dès la première asymétrie ( $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 10$ ) et évolue ensuite relativement peu. La différence de mobilité, plus importante dans le cas du GaAs que dans celui du silicium, peut expliquer la différence de sensibilité au dopage entre l'extraction de la durée de vie des électrons et celle des trous pour le GaAs.

Tableau IV.6 – Récapitulatif des résultats obtenus par simulation TCAD du signal OCVD dans une homojonction asymétrique ( $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 1000$ ) de Si et de GaAs pour le ratio  $x_{\rm bulk}/L_{\rm n,bulk}$  le plus élevé.

$\mathbf{SC}$	$L_{\rm b}$	$x_{\rm b}/L_{\rm b}$	$\tau_{\mathrm{OCVD}(\mathrm{extracted})}$	Erreur	$t_{\rm plateau}$	$\Delta t_{\mathrm{plateau}}$	$\eta(V)$
	$[\mu m]$	[-]	[µs]	[%]	$[\tau_{\rm bulk(TCAD)}]$	$[\tau_{\mathrm{bulk}(\mathrm{TCAD})}]$	[-]
Si (p)	178,7	4,09	8,49	$-6,\!5$	3,89	$2,\!65$	1.10
Si (n)	57	$4,\!03$	2,58	$-5,\!3$	5,78	2,38	1.05
GaAs $(p)$	$_{30,5}$	4,13	$6{,}69\times10^{-2}$	$+47,\!3$	3,40	1,39	1.32
GaAs $(n)$	$^{7,1}$	4,08	$4{,}44\times10^{-2}$	$-2,\!3$	$3,\!98$	1,68	1.21

# IV.1.7 Conclusion

TCAD Sentaurus est un outil informatique puissant qui permet de simuler les comportements électrique et électronique de composants semiconducteurs, insérés ou non dans un circuit. Grâce à cet outil, l'influence du design d'homojonctions p-n en silicium et en GaAs sur la réponse OCVD a pu être déterminée. Le design a été chaque fois modifié en faisant varier l'épaisseur du bulk, puis le niveau de dopage de l'émetteur, pour des homojonctions p-n et n-p. La méthode OCVD repose essentiellement sur la rapidité du circuit à établir les conditions de circuit ouvert. Dans notre étude, la méthode OCVD est tout électrique et les conditions de circuit ouvert sont obtenues grâce à un MOSFET. Les résultats montrent que théoriquement, la technique est capable de mesurer des durées de vie de PCM inférieures à 50 ns dans des matériaux III-V à grand gap (>1,4 eV) pour des tensions appliquée  $V_{\rm a}$  supérieures à la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$  avec ce temps de commutation de MOSFET. Cependant les résultats de simulations obtenus montrent que la méthode OCVD sur-estime l'extraction de la durée de vie des électrons et sous-estime l'extraction de celle des trous, dans le cas du GaAs. Cette différence n'a pas été observée pour le silicium, où l'extraction est toujours sous-estimée. La première explication plausible peut venir de la différence de mobilité importante des porteurs de charge dans le GaAs. De plus, cette différence de mobilité est si importante, qu'elle agit déjà

comme « asymétrie » pour l'extraction de la durée de vie des électrons dans une homojonction p-n symétrique en GaAs. C'est-à-dire qu'à dopage identique ( $N_{\rm e} = N_{\rm b} = 1 \times 10^{15} \, {\rm cm}^{-3}$ ), le rapport  $\mu_n/\mu_p$  est de 18,4, soit un ratio  $J_{D,n}/J_{D,p}$  de 4,29. Alors que pour le silicium ils sont de 2,9 et 0,94 respectivement. Le ratio  $J_{D,n}/J_{D,p}$  peut être considéré comme le coefficient d'asymétrie pour l'extraction des électrons, plus il est élevé et plus le courant traversant la diode est lié aux électrons. Le ratio  $J_{D,p}/J_{D,n}$  est le coefficient d'asymétrie pour l'extraction des trous. Les résultats obtenus montrent également que sans une épaisseur importante du bulk  $(x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} < 1)$ , le signal OCVD est perturbé par les recombinaisons aux contacts ohmiques coté bulk qui ont tendance à réduire la durée de vie effective. L'asymétrie de dopage est une caractéristique indispensable du design pour s'affranchir des recombinaisons dans l'émetteur et à l'interface du contact ohmique coté émetteur. Au moins deux ordres de grandeurs sont nécessaires entre le dopage de l'émetteur et du bulk. La plus faible erreur relative obtenue pour  $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 1000$  est de -6.5% et de -5.3% respectivement pour les électrons et les trous dans le silicium, et de +47.3% et de -2.3% respectivement pour les électrons et les trous dans le GaAs. Le manque de précision général de la méthode peut s'expliquer par les recombinaisons se produisant ailleurs que dans le bulk, bien que réduites par le design spécifique et par l'inexactitude de certaines hypothèses de base sur lesquelles la méthode est fondée, à savoir : la durée de vie constante dans toute l'épaisseur de l'échantillon caractérisé et la décroissance exponentielle des PCM au cours du temps. Cette première hypothèse est inexacte puisque électriquement, l'injection de PCM ne peut être constante dans toute l'épaisseur à moins de considérer une épaisseur très faible devant la longueur de diffusion, ce qui revient dans ce cas-là à maximiser les effets de surfaces liés au contact ohmique. Et la seconde hypothèse tient si les conditions de circuit ouvert sont assurées et si l'injection est homogène. Au vue de sa simplicité de mise en œuvre devant d'autres techniques (cf.II), les résultats, et notamment les erreurs relatives obtenues, sont très encourageants pour caractériser par OCVD les matériaux III-V ayant de faibles durées de vie.

# IV.2 Modélisation du signal OCVD sous Python

Cette section est dédiée à la modélisation du signal OCVD à l'aide du langage de programmation Python, libre et open source. En effet, il est en libre accès pour toute utilisation et il est possible pour les utilisateurs de faire évoluer le langage en lui apportant des modifications et des extensions. Il est considéré par la communauté informatique comme un langage intuitif, ce qui rend son apprentissage plus rapide. Il permet, grâce à une multitude de bibliothèques informatiques, de réaliser un grande nombre de tâches, allant du simple traitement de données au calcul numérique. Python est à ce jour de plus en plus utilisé et disponible sur la plupart des systèmes d'exploitation (GNU/Linux, macOS, Windows, Android...). Sa communauté est grandissante et très active sur le net, ce qui permet une fluidité dans le débogage. Pour ces raisons, Python deviendra très probablement incontournable dans les années à venir et notamment pour la communauté scientifique, où la recherche de financement est un frein sans équivoque. Python 3.7.1 a été utilisé durant ces travaux, avec la distribution Anaconda 4.2.0 et l'environnement Spyder.

La modélisation du signal OCVD est essentielle pour déterminer avec précision la durée de vie des PCM  $\tau_{OCVD}$ . En effet, lorsque la partie linéaire de l'OCVD est difficile, voire impossible, à identifier, la modélisation du signal devient incontournable pour extraire avec précision  $\tau_{OCVD}$ . En modélisant le signal, il est également possible de déterminer certaines grandeurs caractéristiques importantes comme la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$ , le niveau de dopage de la région la moins dopée  $N_1$  (l pour *low* en anglais) et parfois même la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ . Nous nous sommes donc appuyés sur les travaux de *Mahan* et *Barnes* ( $M \mbox{C}B$ ) [88] et sur un modèle équivalent de diode en régime transitoire donné dans la figure IV.30 pour développer notre modèle. Il est régi par des équations simples relevant de chaque composant élémentaire le constituant. Cette caractéristique permet au calcul numérique de s'effectuer très rapidement, contrairement à la simulation TCAD qui résout les équations de Poisson et de continuité pour chaque élément fini de la structure.

# IV.2.1 Modèle étudié pour l'OCVD

La capacité de la ZCE influence le signal OCVD et peut gêner l'extraction de la durée de vie. Ce phénomène n'a pu être étudié sous TCAD, mais il est facilement modélisable sous Python. Le modèle du signal OCVD incluant les effets de la ZCE a été développé pour la première fois par Mahan et Barnes [88] comme évoqué dans la sous-sections III.1.2 du chapitre précédent. Cependant, ce modèle ne prenait pas en compte la variation temporelle de la capacité de la ZCE  $C_{\text{ZCE}}$ . Nous l'avons prise en compte dans notre travail. C'est la première différence avec leur modèle. D'après l'équation III.12, cette capacité dépend de la tension appliquée aux bornes de la diode. Elle varie donc avec le temps lors d'une mesure OCVD. Nous avons également considéré les courants de fuite de la ZCE en plaçant dans notre modèle à une diode sous Python, une résistance parallèle  $R_{\rm sh}$  constante. C'est la seconde différence avec leur modèle. L'objectif est donc de pouvoir modéliser avec précision le signal OCVD en incluant les effets de la ZCE (cf. sous-section III.1.2) puis de confronter nos résultats à ceux obtenus par Mahan et Barnes [88] et à ceux obtenus par simulation TCAD. Nous en profiterons pour montrer l'influence des grandeurs  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_{l}$ ,  $V_{bi}$  et  $R_{sh}$  sur le signal OCVD. La tension OCVD modélisée  $V_1$ , est obtenue en résolvant l'équation différentielle du premier ordre du système représenté figure IV.30. Cette figure représente le modèle équivalent à une diode en régime transitoire qui a été utilisé pour la modélisation. La densité de courant total



FIGURE IV.30 – Schéma équivalent du modèle à une diode en régime transitoire utilisé pour notre modélisation.

notée  $J_{\text{tot}}$  en A cm<sup>-2</sup> dans une jonction p-n asymétrique (jonction p-n<sup>+</sup>) est donnée par :

$$J_{\rm tot} = J_{\rm D1} + J_{\rm Rsh} + J_{\rm C(ZCE)} + J_{\rm C(D,n)}$$
(IV.20)

où  $J_{\rm D1}$ ,  $J_{\rm Rsh}$ ,  $J_{\rm C(ZCE)}$  et  $J_{\rm C(D,n)}$  sont respectivement la densité de courant dans la diode D1, dans la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ , dans la capacité de ZCE et dans la capacité de diffusion de la ZQN dopée p (ZQN<sub>p</sub>) en A cm<sup>-2</sup>. En exprimant chacune de ces densités de courant, l'équation IV.20 devient :

$$J_{\text{tot}} = \frac{Q_{\text{n}}(t)}{\tau_{\text{n}}} + \frac{V_{1}(t)}{R_{\text{sh}}} + C_{\text{ZCE}}(t)\frac{dV_{1}(t)}{dt} + \frac{dQ_{\text{n}}(t)}{dt}$$
(IV.21)

$$Q_{\rm n}(t) = Q_{\rm n0} \left[ \exp\left(\frac{V_1(t)}{\eta V_{\rm th}}\right) - 1 \right]$$
(IV.22)

$$Q_{\rm n0} = q \frac{n_{\rm i}^2}{N_{\rm A}} \sqrt{D_{\rm n} \tau_{\rm n}} \tag{IV.23}$$

où  $Q_{\rm n}$  est la densité d'électrons soit les PCM dans la ZQN<sub>p</sub> en C cm<sup>-2</sup>,  $Q_{\rm n0}$  la densité d'électrons dans la ZQN<sub>p</sub> à l'équilibre thermique en C cm<sup>-2</sup>,  $\tau_{\rm n}$  la durée de vie des électrons en s,  $V_1$  la tension OCVD en V,  $R_{\rm sh}$  la résistance parallèle en  $\Omega$  cm<sup>2</sup> et  $C_{\rm ZCE}$  la capacité de la ZCE en F cm<sup>-2</sup> (cf. équation III.12).  $N_{\rm A}$  est le niveau de dopage d'accepteurs présents dans la ZQN<sub>p</sub> qui est également la région la moins dopée pour ce type de jonction asymétrique (jonction p-n<sup>+</sup>) soit  $N_{\rm A} = N_{\rm l}$ .

 $J_{\text{tot}}$  devient nulle lorsque le circuit est ouvert, ce qui permet d'exprimer l'équation différentielle suivante :

$$0 = \frac{Q_{\rm n0}}{\tau_{\rm n}} \left[ \exp\left(\frac{V_1(t)}{\eta V_{\rm th}}\right) - 1 \right] + \frac{V_1(t)}{R_{\rm sh}} + \frac{dV_1(t)}{dt} \left[ \frac{Q_{\rm n0}}{\eta V_{\rm th}} \exp\left(\frac{V_1(t)}{\eta V_{\rm th}}\right) + C_{\rm ZCE}(t) \right]$$
(IV.24)

On utilise pour résoudre l'équation IV.24, la fonction « odeint » [135] disponible dans la bibliothèque « scipy.integrate » et la méthode de résolution Adams/BDF [136]. La bibliothèque « scipy.integrate » met également à disposition d'autres méthodes de résolution comme Runge-Kutta d'ordre 5 mais la modélisation a été réalisée avec la méthode par défaut. Ce modèle a toutefois une limite, puisqu'il ne prend pas en compte la résistance série.

#### IV.2.2 Comparaison au modèle de Mahan et Barnes

Les premiers résultats de modélisation obtenus sont présentés figure IV.31. Ils ont été obtenus pour une jonction en silicium en reprenant les mêmes paramètres que ceux utilisés par  $M \ensuremath{\mathfrak{CB}}$  [88]. La première modélisation a été effectuée sans prendre en compte le courant de fuite dans la ZCE, la deuxième sans prendre en compte la capacité de la ZCE et la troisième est le signal idéal sans considérer ni  $C_{\rm ZCE}$ , ni  $J_{\rm ZCE}$ . Ce dernier est donc totalement linéaire, sans



FIGURE IV.31 – Signaux OCVD modélisés. Les paramètres sont identiques à ceux utilisés par  $M \mathcal{B} B$  [88].

variation de pente. La quatrième modélisation tracée représente le signal OCVD sans utiliser la capacité de diffusion. Ce signal permet juste de constater que la région (ii) du signal disparaît, ce qui est typiquement le cas lorsque la durée de vie est très faible, typiquement de l'ordre de la ps. Dans ce dernier cas, la limite théorique intrinsèque de la méthode OCVD conventionnelle est atteinte puisqu'il n'existe pas de région (ii). L'extraction de la durée de vie effective sur un tel signal passe donc obligatoirement par une modélisation. La figure IV.31 montre que les résultats obtenus sont identiques à ceux trouvé par M & B, représentés figures III.4 et III.6 du chapitre précédent. Ces premières modélisations ont donc permis de valider le modèle par rapport à celui de M & B. Comme nous l'avons dit précédemment, leur modèle ne prenait pas en compte la dynamique de la capacité de la ZCE. Nous l'avons prise en compte en considérant V(t) dans cette l'équation. Dans leur modèle, la capacité de la ZCE est calculée d'après l'équation III.12 avec  $V = V_a$  à t = 0. La comparaison des modélisations entre la capacité de la ZCE constante  $C_{\rm ZCE}$  =cste et la capacité de la ZCE variable  $C_{\rm ZCE}(t)$  est présentée sur la figure IV.32 pour deux niveaux d'injections différents à t = 0. Ces niveaux d'injection correspondent à des tensions appliquées de 0,6 V et de 0,9 V qui sont toutes les deux inférieures



FIGURE IV.32 – Signaux OCVD modélisés dans une jonction en silicium en considérant  $C_{\text{ZCE}}$  constant puis dépendant du temps : comparaison de notre modèle avec celui de modèle  $M \mathscr{CB}$ .

à la tension de diffusion ( $V_{\rm bi} = 0.93 \,\rm V$ ). Nous sommes donc en régime de faible injection, contrairement aux précédents résultats sous TCAD, puisque le modèle ne prend pas en compte le saut de tension de la région (i). On constate que la principale différence apparaît dans la région (iii) quel que soit le niveau d'injection. Cependant, plus le niveau d'injection est important et plus l'écart est grandissant. Ces évolutions sont représentées figure IV.33 pour une jonction en silicium. Elles sont calculées à partir des équations III.12 et III.13. On remarque



FIGURE IV.33 – Capacité de diffusion et de la ZCE calculées en fonction de la tension. Les paramètres sont identiques à ceux utilisés par  $M \mathscr{C}B$  [88].

que, plus la tension diminue, moins la pente de la capacité de la ZCE est importante. Sa plus grande variation se produit pour des tensions autour de  $V_{\rm bi}$ , c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la ZCE est très mince. Les traits en pointillés sont là pour illustrer la tension à partir de laquelle la capacité dominante du signal OCVD change. Cette tension représente la tension  $V_{\rm ii-iii}$  soit la tension de transition entre la région (ii) et la région (iii) déjà illustrée dans les sous-sections III.1.2.1 et IV.1.4. Durant une caractérisation OCVD, la tension chute au cours du temps, le changement de dominance de la capacité opère donc dans le sens capacité de diffusion vers capacité de la ZCE. Ces résultats montrent donc l'importance de prendre en considération cette variation au cours du temps de la capacité de la ZCE, sans quoi les résultats d'extraction des grandeurs caractéristiques comme  $N_1$ ,  $V_{\rm bi}$  et  $R_{\rm sh}$  seraient faussés.

## IV.2.3 Influences sur le signal OCVD

Nous étudions dans cette sous-section l'influence de la durée de vie  $\tau$ , du niveau de dopage de la région la moins dopée  $N_{\rm l}$ , de la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$  et de la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$ sur le signal OCVD d'une jonction en silicium. Les paramètres de modélisation sont renseignés dans le tableau IV.7, où  $N_{\rm h}$  (h pour *high* en anglais) est le niveau de dopage de la région la plus dopée et  $\epsilon_{\rm re}$  la permittivité électrique relative du milieu. La permittivité électrique du semiconducteur  $\epsilon$  est calculée d'après le produit  $\epsilon_{\rm re}\epsilon_0$  où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et vaut  $8,854\,187 \times 10^{-14}\,{\rm F\,cm^{-1}}$ . Toutes les modélisations sont réalisées pour une jonction asymétrique p-n<sup>+</sup> avec un rapport  $N_{\rm h}/N_{\rm l}>100$ . Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la mobilité des électrons d'après l'équation IV.7. La mobilité dépend du dopage selon le modèle *Masetti* présenté sous-section IV.1.2.3.2. La tension de diffusion est calculée d'après l'équation III.11 et la résistance parallèle a volontairement été surestimée pour négliger son influence.

 Tableau IV.7 – Paramètres de modélisation à 300 K.								
$N_1$	$N_{ m h}$	$n_{ m i}$	$\epsilon_{ m re}$	$V_{\rm a}$	$R_{\rm sh}$	au	$\eta$	
$[\mathrm{cm}^{-3}]$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	[-]	[V]	$[\Omega{\rm cm}^2]$	$[\mathbf{s}]$	[-]	
$1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{19}$	$1 \times 10^{10}$	11,7	0,8	$1 \times 10^{19}$	$1 \times 10^{-6}$	1	

#### IV.2.3.1 De la durée de vie

La modélisation du signal OCVD de la jonction en silicium pour différentes durées de vie est présentée figure IV.34. Nous y avons représenté l'évolution de la tension au cours du temps en fonction du temps normalisé par la durée de vie. D'après les équations IV.21 et III.13, nous savons que le courant de la diode et la capacité de diffusion dépendent de la durée de vie. Ainsi la pente de la région (ii) sera d'autant plus grande que la durée de vie sera faible. Cependant, la normalisation du temps par la durée de vie, ne permet pas de voir le changement de pente sur la figure IV.34. En revanche, on constate que plus  $\tau$  est faible et plus la région (iii) apparaît tôt et donc raccourcit la région (ii). En effet plus la durée de vie est faible, moins les PCM diffusent. Cela se traduit par une diminution de la capacité de diffusion et donc une augmentation de  $V_{ii-iii}$ . Par conséquent, pour un niveau de dopage  $N_1$ fixe, plus  $\tau$  est faible, plus la région (ii) est courte et donc, moins la méthode est précise en ce qui concerne l'identification de la région (ii).



FIGURE IV.34 – Signal OCVD modélisé pour différentes valeurs de  $\tau$ .

## IV.2.3.2 Du dopage de la zone quasi neutre la moins dopée

Le niveau de dopage de la région la moins dopée  $N_1$  influence les courants de la diode, de la capacité de la ZCE et de la capacité de diffusion (cf. équation IV.21). La figure IV.35 représente le signal OCVD de la jonction en silicium pour différentes valeurs de  $N_1$ . On constate que plus  $N_1$  augmente, plus la région (iii) apparaît tôt. Ce qui entraîne, comme pour  $\tau$ , une réduction de la durée de la région (ii) et donc une augmentation de  $V_{ii-iii}$ . En effet, d'une part, plus  $N_1$ est élevée et plus la densité de PCM dans la ZQN est faible d'après la loi d'action de masse équation II.2, ce qui diminue la capacité de diffusion. D'autre part, plus la densité de PCM à la frontière de la ZCE augmente avec  $N_1$ . Cela se traduit par une épaisseur de la ZCE plus faible et donc par une augmentation de la capacité de ZCE. On remarque que le signal OCVD est plus sensible à une variation de  $N_1$  qu'à une variation de  $\tau$ . Ceci est dû à la double action de  $N_1$ : il réduit la capacité de la diffusion et augmente celle de la ZCE. Par conséquent, la méthode est d'autant moins précise, pour identifier la région (ii) et donc extraire  $\tau$ , que  $N_1$  est élevée.


FIGURE IV.35 – Signal OCVD modélisé pour différentes valeurs de  $N_1$ .

#### IV.2.3.3 De la résistance parallèle

La figure IV.36 montre l'influence de  $R_{\rm sh}$  sur le signal OCVD en considérant la capacité de la ZCE. À notre connaissance, la modélisation incluant les influences de  $R_{\rm sh}$  et de  $C_{\rm ZCE}$  n'a jamais été réalisée conjointement. On remarque que lorsque la résistance parallèle diminue, comme l'avait initialement démontré  $M \mathcal{CB}$ [88], la décroissance au cours du temps de  $V_1$ augmente. La résistance parallèle devient un centre de recombinaison, elle bypasse les courants de la capacité de la ZCE et de la capacité de diffusion (cf. équation IV.21). Comme  $R_{\rm sh}$ augmente la décroissance et que  $C_{\rm ZCE}$  la diminue, lorsque leurs effets se contrebalancent, la



FIGURE IV.36 – Signal OCVD modélisé pour différentes valeurs de  $R_{\rm sh}$ .

région (ii) apparaît sur une plus longue plage de temps, comme le montre la courbe pour  $R_{\rm sh} = 1 \times 10^3 \,\Omega \,{\rm cm}^2$ . C'est précisément sur ce phénomène que *Green* avait conçu son circuit [102]. Lorsque la résistance parallèle et la capacité de ZCE influencent conjointement le signal OCVD, il est alors très difficile de pouvoir extraire des informations sur la région (iii). Dans ce cas, une caractéristique I-V peut aider à déterminer  $R_{\rm sh}$  pour la modélisation et valider les résultats finaux. Lorsque le signal est dominé par les effets de la résistance parallèle, c'est le cas pour  $R_{\rm sh} = 1 \times 10^2 \,\Omega \,{\rm cm}^2$ , on constate que la durée de la région (ii) est à son tour diminuée. Il en résulte que lorsque l'influence de  $R_{\rm sh}$  est dominante devant celle de la capacité de la ZCE, la méthode est d'autant moins précise, pour identifier la région (ii) et donc extraire  $\tau$ , que  $R_{\rm sh}$  est élevée.

#### IV.2.3.4 De la tension de diffusion

 $V_{\rm bi}$  dépend directement du dopage de la région la plus dopée d'après l'équation III.11. Nous avons donc fait varier  $N_{\rm h}$  de  $3.4 \times 10^{18} \,{\rm cm}^{-3}$  à  $1.1 \times 10^{20} \,{\rm cm}^{-3}$  pour faire varier  $V_{\rm bi}$ 



FIGURE IV.37 – Signal OCVD modélisé pour différente valeurs de  $V_{\rm bi}$ .

de 0,805 V à 0,894 V en conservant  $N_1$  égal à  $1 \times 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$  afin de conserver une asymétrie de jonction où  $N_{\rm h}/N_{\rm l}$ >100. On constate que  $V_{\rm bi}$  n'a aucune influence significative sur le signal dans ces conditions.  $V_{\rm bi}$  influence majoritairement le courant de la capacité de la ZCE (cf. équation IV.21). Elle définit la tension à partir de laquelle la capacité de la ZCE apparaît. Elle est donc d'autant plus grande et donc influence d'autant plus le signal, que la tension appliquée  $V_{\rm a}$  en est proche. Cependant, dans ces conditions d'injection, la capacité de diffusion est généralement nettement supérieure à la capacité de la ZCE, ce qui la rend peu importante.

#### IV.2.4 Modèle d'ajustement

Une fois la modélisation du signal OCVD fonctionnelle, elle nécessite un outil d'ajustement pour qu'à partir d'une courbe expérimentale il soit possible d'en extraire les grandeurs caractéristiques suivantes :  $\tau_{OCVD}$ ,  $N_1$ ,  $V_{bi}$  et  $R_{sh}$ . Pour cela, nous avons utilisé un algorithme d'optimisation qui cherche à minimiser une fonction appelée RMSE exprimée d'après l'équation suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left( V_{\text{mod}}(t_{i}) - V_{\text{exp}}(t_{i}) \right)^{2}}$$
(IV.25)

où *n* est le nombre de points de la simulation,  $V_{\exp}(t_i)$  la tension OCVD expérimentale à l'instant  $t_i$  et  $V_{mod}(t_i)$  la tension OCVD modélisée à l'instant  $t_i$ .  $V_{mod}(t_i)$  correspond à  $V_1$ , représentée figure IV.30. *RMSE* représente l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Cet algorithme d'optimisation est mis à disposition par la bibliothèque « scipy.optimize » en utilisant la fonction « minimize » [137]. Il existe plusieurs algorithmes disponibles mais *Nelder-Mead* (NM) [138] est celui qui a été retenu pour sa robustesse. L'algorithme NTC par exemple [139] est intéressant puisqu'il permet de fixer des bornes aux variables mais il n'a pas été utilisé puisqu'il ne s'est pas montré aussi robuste que NM. Les raisons sont inconnues et n'ont pas été recherchées par manque de temps. Il est clair qu'une investigation sur les différents algorithmes disponibles devrait faire l'objet d'une future étude. L'algorithme NM est un algorithme de simplexe qui permet de minimiser un scalaire à partir de plusieurs variables. Pour démarrer, l'algorithme a besoin de valeurs initiales évaluées par l'utilisateur. Ce modèle d'ajustement est donc indispensable pour ajuster une courbe expérimentale et, *in fine*, en extraire les grandeurs caractéristiques souhaitées de l'échantillon caractérisé.

#### IV.2.5 Comparaison de la modélisation Python et de la simulation TCAD

Les résultats présentés dans cette sous-section confrontent le modèle développé aux résultats de simulations TCAD obtenus dans la première partie de ce chapitre (cf. sous-section IV.1.6). La figure IV.38 présente les résultats de simulation TCAD et de modélisation sous Python à partir du modèle figure IV.30 et de l'équation IV.24 pour des homojonctions p-n abruptes et asymétriques (p-n<sup>+</sup>) de silicium et de GaAs. L'épaisseur du bulk est choisie largement supérieure à la longueur de diffusion ( $x_{\text{bulk}}/L_{\text{bulk}} = 4,1$ ). La tension de diffusion  $V_{\text{bi}}$  est déterminée à partir du diagramme de bande dans TCAD. Les paramètres pour faire coïncider les courbes OCVD de la modélisation Python sont issus de la simulation TCAD et sont présentés dans le tableau IV.8. On remarque donc que la modélisation Python diffère de la simulation TCAD, dans les deux cas du silicium et du GaAs. En effet pour le silicium, la différence la plus notable apparaît dans la région (ii) alors que pour le GaAs, la région (ii) et (iii) diffèrent du signal OCVD TCAD. Cette différence dans la région (ii) pour le silicium est

	NA	ND	$n_{\rm i}$	$\epsilon_{ m re}$	$V_{\rm bi}$	$D_{ m bulk}$	${ au}_{ m bulk}$
	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	[-]	[V]	$[\mathrm{cm}^2\mathrm{s}^{-1}]$	$[\mathbf{s}]$
Si	$1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{10}$	11,7	0,754	$35,\!12$	$9{,}09\times10^{-6}$
GaAs	$1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{18}$	$2{,}6\times10^{6}$	$12,\!9$	1,209	204,77	$4{,}54\times10^{-8}$

TT- 1- 1 **TT**7 0 21 1-4: 

également présente mais nettement moins importante. Cet écart dans la région (ii) est dû au régime de forte injection dans le cas du signal OCVD TCAD. Effectivement, la modélisation sous Python ne prend pas en considération ce régime de forte injection qui peut être modélisé par l'ajout d'une seconde diode avec un facteur d'idéalité différent. L'écart au niveau de la région (iii) est différent dans le silicium et dans le GaAs. En effet, la capacité de la ZCE influence le signal OCVD modélisé sous Python, plus tôt pour le silicium et plus tard pour le GaAs. Cette différence peut être en partie attribuée au régime de forte injection qui « ralentit » significativement la décroissance au tout début de la région (ii) dans le cas du GaAs. L'erreur quadratique moyenne RMSE obtenue sur une échelle de temps de  $t/\tau_{\rm TCAD} = 100$  est de 2,78 % pour le silicium et 0,90 % pour le GaAs (cf. tableau IV.9). Le tableau IV.9 présente les résultats de modélisation obtenus sous Python, où dt est le pas de temps utilisé pour résoudre l'équation différentielle. Pour ajuster la courbe du modèle sous Python à la simulation TCAD, RMSE doit être minimisée. Le modèle d'ajustement montré sous-section IV.2.4 a été utilisé à cet effet et les résultats sont représentés par les courbes rouges en traits pointillés.

Pour cela, seulement deux paramètres ont été ajustés : le premier,  $\tau$ , puisque la durée de vie extraite à partir du signal OCVD est une durée de vie effective. Il est donc juste de supposer que la durée de vie extraite à partir du signal OCVD n'est pas exactement la durée de vie dans le bulk même dans la condition suivante :  $x_{\text{bulk}} \gg L_{\text{bulk}}$ . En effet, la durée de vie peut varier en fonction du régime d'injection et des effets de surface et de l'émetteur. Le second,  $D_{\text{bulk}}$ , dans le cas où les porteurs de charge diffusent de manière ambipolaire [27]. Ces deux variables ont été ajustées par l'algorithme d'optimisation. Le signal OCVD obtenu par la modélisation sous Python après ajustement permet de faire coïncider la modélisation Python à la simulation TCAD. En effet, nous avons obtenu RMSE = 0.13% pour le silicium et de 0.24% pour le GaAs. Les nouvelles valeurs de  $\tau$  et D sont données tableau IV.9. On remarque, que les valeurs de  $\tau$  sont cohérentes pour le silicium et le GaAs puisqu'elles sont relativement proches des valeurs initiales issues des paramètres de la simulation TCAD. En revanche, les valeurs de D obtenues pour le silicium et le GaAs sont incohérentes. Pour le silicium, D vaut  $270,22 \,\mathrm{cm}^2 \,\mathrm{s}^{-1}$  ce qui correspond à une mobilité des électrons de  $10\,452 \,\mathrm{cm}^2 \,\mathrm{V}^{-1} \,\mathrm{s}^{-1}$  d'après l'équation IV.7. Or la mobilité des électrons dans le silicium n'excède pas  $1500 \,\mathrm{cm}^2 \,\mathrm{V}^{-1} \,\mathrm{s}^{-1}$ [130]. Pour le GaAs, le résultat n'est pas aberrant comme pour le silicium, mais l'hypothèse de la diffusion ambipolaire ne tient pas. En effet, le caractère ambipolaire de la diffusion dans



FIGURE IV.38 – Signaux OCVD obtenus avec Python et avec TCAD pour des homojonctions  $p-n^+$  en [a] silicium et en [b] GaAs.

un semiconducteur accélère les porteurs les plus lents (trous) et ralentit les porteurs les plus rapides (électrons) [27]. Or, nous sommes dans le cas d'une homojonction p-n<sup>+</sup>, le courant est majoritairement un courant d'électrons. Donc, si on considère une diffusion ambipolaire, la mobilité des électrons devrait diminuer. Ce n'est pas le cas, puisque l'ajustement sous Python fait varier D de 204,77 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 236,45 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, soit la mobilité de 7924 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à 9150 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> d'après l'équation IV.7. Ces résultats laissent penser qu'un phénomène

Tableau IV.9 – Résultats de modélisation obtenus, avant et après ajustement, sur une homojonction p-n<sup>+</sup> de silicium et de GaAs : comparaison à la simulation TCAD.

	Si	$Si_a$	GaAs	$GaAs_a$	Unité
figure IV.38	[a]	[a]	[b]	[b]	
$\mathrm{d}t$			1		[ns]
t/ au		10	00		[-]
D	$35,\!12$	$270,22^{*}$	204,77	$236,45^{*}$	$[\mathrm{cm}^2\mathrm{s}^{-1}]$
au	$9{,}09\times10^{-6}$	$8{,}16\times10^{-6*}$	$4{,}54\times10^{-8}$	$6{,}44\times10^{-8*}$	$[\mathbf{s}]$
RMSE	2,78	0,13	0,90	0,24	[%]

a : ajusté

\* variables d'ajustement

extérieur à l'homojonction p-n perturbe le signal OCVD TCAD. En testant ces ajustements obtenus sur des échelles de temps beaucoup plus longues ( $10\,000\tau$ ), les modélisations sous Python des jonctions en silicium et en GaAs ne sont plus correctement ajustées au signal OCVD obtenu sous TCAD. En effet, comme le montre la figure IV.39, la RMSE est passée de 0,13 % à 6,36 % dans le silicium et de 0,24 % à 4,55 % dans le GaAs pour  $t = 10\,000\tau$ . Cette



FIGURE IV.39 – Signaux OCVD obtenus avec Python et avec TCAD pour des homojonctions  $p-n^+$  en [a] silicium et en [b] GaAs sur une échelle de temps plus importante.

divergence sur des temps plus longs met en évidence la limite du modèle sous Python. En effet, le simulation TCAD a été obtenue en simulant tout le circuit OCVD alors que le modèle sous Python est basé sur le seul modèle de la diode. Le signal OCVD TCAD décroît au final plus rapidement que celui sous Python. Ce qui laisse entrevoir la présence d'un courant de fuite à travers une résistance parallèle présente sur le circuit TCAD. Le MOSFET, pris en considération sous TCAD, pourrait en être à l'origine. Les phénomènes parasites causés par le circuit sont vraisemblablement un point clef pour l'ajustement optimisé du signal OCVD et donc pour l'extraction des grandeurs caractéristiques désirées. Néanmoins, le modèle a démontré sa robustesse quand à sa détermination de  $\tau$  à cette échelle de temps.

#### IV.2.6 Conclusion

La seconde partie de ce chapitre était dédiée à la modélisation du signal OCVD sous Python. Le modèle à une diode en régime transitoire a été utilisé pendant cette thèse pour étudier la modélisation du signal OCVD. La modélisation a été réalisée avec les outils mis à disposition par les bibliothèques disponibles avec le langage de programmation Python. Nous avons reproduit le modèle développé par  $M \mathcal{CB} B$  en 1981 afin de valider nos résultats. Nous l'avons par la suite légèrement modifié. Nous avons simplement introduit la dépendance au court du temps de la capacité de la ZCE dans le modèle. De plus, nous avons rajouté au modèle les effets liés au courant de fuite.  $M \mathcal{CB} B$  avaient modélisé le signal OCVD en jouant sur la capacité de la ZCE ou sur le courant de fuite de la ZCE, mais jamais sur les deux en même temps. Nous avons obtenu des résultats identiques aux leurs et donc pu valider notre premier modèle. Nous avons pu montrer l'importance capitale de prendre en considération la dynamique de la capacité de la ZCE pour la justesse du modèle. Enfin, nous avons pu étudier l'influence de  $\tau$ ,  $N_{\rm l}$ ,  $R_{\rm sh}$  et  $V_{\rm bi}$  sur le signal avant de confronter le modèle sous Python à la simulation TCAD.

Dans certains cas, la région (ii), caractéristique du signal OCVD, n'est pas identifiable, puisqu'elle est influencée par la capacité de la ZCE et/ou par les courants de fuites de la ZCE ce qui rend donc l'extraction subjective voir impossible. Ces influences ne sont pas nécessairement qu'un inconvénient, puisqu'ils permettent, d'après la théorie, d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure caractérisée. Cependant, un travail de modélisation du signal et une connaissance de certaines propriétés du semiconducteur  $(n_i \text{ et } \mu)$  étudié sont nécessaires. En effet, la méthode OCVD permet d'extraire en théorie d'autres grandeurs caractéristiques comme la tension de diffusion  $V_{\rm bi}$ , le niveau de dopage de la région la moins dopée  $N_1$  et la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ . Le travail de modélisation du signal est donc un moyen puissant d'obtenir d'importantes informations sur le composant tout en employant une méthode "nonsubjective". Cependant comme les courants de fuites et la capacité de la ZCE ont des effets antagonistes, il peut être compliqué de modéliser avec précision le signal OCVD sans le soutien d'une autre méthode comme la mesure C-V pour  $N_{\rm l}$  et  $V_{\rm bi}$  et I-V pour  $R_{\rm sh}$ . En étudiant l'influence de  $\tau$ ,  $N_{\rm l}$ ,  $R_{\rm sh}$  et  $V_{\rm bi}$  nous avons pu constater que seule  $V_{\rm bi}$  a une influence insignifiante. Ce qui nous laisse présumer que son extraction sera compliquée. En revanche, toutes les autres grandeurs influencent de manière significative le signal OCVD. En effet, plus  $\tau$  est faible ou plus  $N_1$  est élevé et plus la durée de la région (ii) est faible, ce qui réduit donc la précision de la méthode pour l'extraction de  $\tau$ .  $R_{\rm sh}$  réduit également la durée de la région (ii) lorsqu'elle influence individuellement le signal. En revanche, si  $N_1$  et  $R_{\rm sh}$  influencent conjointement le signal, il se peut que leurs effets se compensent. Dans ce cas, la durée de la région (ii) peut se retrouver rallongée et donc la précision de la méthode augmentée pour l'extraction de  $\tau$ .

À partir d'un algorithme d'optimisation, le signal OCVD modélisé sous Python a pu être ajusté et comparé aux résultats obtenus par simulations TCAD dans des homojonction p-n<sup>+</sup> de silicium et de GaAs. Les premiers résultats obtenus se sont appuyés sur la simulation TCAD connue pour sa robustesse. L'ajustement sur  $100\tau$  a permis d'obtenir RMSE = 0,13% pour le silicium et RMSE = 0,24% pour le GaAs. Cepdendant, les résultats d'ajustement du modèle sous Python par rapport à la simulation TCAD ont montré des incohérences. De plus, sur des échelles de temps plus longues ( $t/\tau = 10000$ ), le signal modélisé sous Python diverge du signal TCAD. Cela met en évidence certaines limites du modèle sous Python à la fois pour des temps très élevés ( $t/\tau \gg 100$ ) et très courts ( $t/\tau < 100$ ) aussi bien pour une homojonction de silicium que de GaAs. La première amélioration à apporter serait de prendre en compte les régimes de fortes injections. La seconde serait d'étudier davantage les effets dûs au circuit électrique. Néanmoins le modèle a montré sa robustesse pour extraire  $\tau$ .

## Chapitre V

# Simulations de résultats expérimentaux de jonctions n-p en GaSb, en GaAs et en silicium

#### Sommaire

V.1 Résu	ultats dans des jonctions en GaSb et en GaAs122
V.1.1	Détails expérimentaux
	V.1.1.1 Banc OCVD 122
	V.1.1.2 Structure des diodes GaSb et GaAs 123
V.1.2	Détails des simulations 125
	V.1.2.1 Structure et maillage 125
	V.1.2.2 Modèles physiques utilisés 127
	V.1.2.2.1 Mobilité : modèle <i>Arora</i> 127
	V.1.2.2.2 Recombinaisons SRH, radiatives et Auger 128
	V.1.2.2.3 Recombinaisons périphériques 130
	V.1.2.2.4 BandGapNarrowing : Jain-Roulston 131
	V.1.2.3 Circuit
	V.1.2.4 Procédure d'ajustement 134
V.1.3	Résultats dans le GaSb 134
	V.1.3.1 Ajustement des courbes I-V 134
	V.1.3.2 Ajustement des courbes OCVD 139
V.1.4	Résultats dans le GaAs 144
	V.1.4.1 Présentation des courbes I-V 144
	V.1.4.2 Présentation des courbes OCVD 147
V.2 Résu	ultats dans une diode en silicium149
V.2.1	Détails expérimentaux

V.3 Con	clusion	156
V.2.3	Résultats de modélisation : confrontation à l'expérimental	152
V.2.2	Détails de modélisation	151

A SIMULATION des résultats expérimentaux est un outil sur lequel on peut s'appuyer pour extraire la durée de vie avec précision par la méthode OCVD. La première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation de jonctions en GaSb et en GaAs. Ce sont des matériaux III-V et leur durée de vie est généralement très faible, proche de la nanoseconde. Nous avons fait le choix de caractériser ces deux matériaux puisque ce sont des matériaux III-V utilisés pour fabriquer des LASER, des photodétecteurs mais aussi des cellules PV dédiées à la concentration solaire (CPV). La caractérisation par OCVD du GaSb est inexistante à notre connaissance dans la littérature et celle du GaAs relativement rare [111]. En effet, comme il a été introduit au chapitre I, le GaSb est un candidat potentiel pour remplacer le germanium [5], actuel semiconducteur à petit gap utilisé pour les triples jonctions de références dédiées au CPV [1, 2]. Le problème du germanium est son gap indirect et son paramètre de maille non accordé avec les autres jonctions. Le désaccord de maille entre différentes couches de semiconducteurs, engendre des contraintes mécaniques sur les couches qui créent des défauts cristallins. Ces défauts cristallins sont des centres de recombinaisons. Des techniques, telles que le wafer-bonding [3], permettent de s'affranchir de ces contraintes mais nécessitent des étapes de fabrication délicates et supplémentaires. Le GaSb possède des propriétés intéressantes pour les MJ dédiées au CPV puisqu'il est possible de l'utiliser comme substrat et cellule « bottom » (gap direct de faible énergie) pour la croissance monolithique d'alliages accordés en faisant varier leur gap de 0,726 eV à 1,64 eV. Ce sont les raisons pour lesquelles le GaSb suscite l'intérêt de plusieurs laboratoires [4, 8].

Comme nous l'avons présenté au chapitre précédent, le GaAs est quant à lui l'un des matériaux III-V les plus connus, c'est pourquoi nous nous y sommes également intéressés. Grâce à l'IES de Montpellier, des jonctions p-n en GaSb et en GaAs d'épaisseur et dopage connus ont été réalisées par MBE (*Molecular Beam Epitaxy*). Les structures ont été caractérisées au laboratoire PROMES par OCVD en montage parallèle. Dans les matériaux III-V, les durées de vie sont généralement faibles et la partie linéaire de l'OCVD, la région (ii), est souvent difficilement identifiable. Pour cette raison, la simulation TCAD est utilisée dans le but d'ajuster les résultats expérimentaux obtenus afin d'en extraire les durées de vie.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation d'une diode en silicium. Le but est de valider le modèle développé sous Python qui est présenté au chapitre précédent à la section IV.2. Il permet de modéliser une courbe expérimentale pour en extraire les grandeurs caractéristiques suivantes :  $\tau_{OCVD}$ ,  $N_1$ ,  $V_{bi}$  et  $R_{sh}$ . Nous avons sélectionné une diode en silicium du commerce, dont nous ne connaissons pas le design mais dont la partie linéaire est franche. La durée de vie  $\tau_{OCVD}$  est donc facilement mesurée. De plus, les trois régions caractéristiques de l'OCVD sont clairement identifiables. En l'absence d'informations sur design de la diode, les résultats de modélisation s'appuient sur une caractérisation C-V pour extraire  $N_1$  et  $V_{bi}$  et une courbe I-V pour extraire  $R_{sh}$ .

### V.1 Résultats dans des jonctions en GaSb et en GaAs

Cette section est dédiée à la caractérisation des diodes en GaSb et en GaAs. Les détails expérimentaux et de simulations sont donnés avant de présenter les résultats de caractérisation. Les caractéristiques I-V et OCVD ont été réalisées expérimentalement avant d'être comparées à la simulation. Les courbes I-V et OCVD ont été ajustées par simulations à partir du logiciel TCAD Sentaurus.

#### V.1.1 Détails expérimentaux

#### V.1.1.1 Banc OCVD

Les mesures OCVD sont toutes réalisées dans ce chapitre avec le montage parallèle (cf. sous-section III.3.1). Le choix du montage parallèle dans ce cas s'est fait selon des critères opérationnels et fonctionnels. En effet, le circuit électrique du montage série est actuellement opérationnel sur une platine d'essai. Cette configuration n'est pas pratique pour la réalisation d'un nombre important de caractérisations notamment pour des raisons de reproductibilité et de commodité. De plus, le montage série a montré pour ces échantillons des résultats bruités inexploitables. Le banc de mesure est constitué d'une source de tension/courant 1 A (*Keithley*)



FIGURE V.1 – [a] banc OCVD et I-V complet, [b] platine OCVD en circuit imprimé vue de dessus et [c] platine OCVD en circuit imprimé vue de dessous

2400), d'un oscilloscope de largeur de bande 2 GHz (*Tektronix* TDS784D) et d'un générateur basse fréquence « GBF » (*MB Electronique* Wavetek FG3B) pour contrôler le MOSFET. Le

Keithley est également l'appareil utilisé pour obtenir les caractéristiques I-V en quatre points (deux points pour la source et deux points pour la mesure). La platine de caractérisation représentée figure V.1, comporte un MOSFET (Semelab D2081UK) de canal N à enrichissement et une diode anti-retour en silicium (Philips 1N4148). Le MOSFET sélectionné a été choisi pour sa rapidité de commutation, d'environ 30 ns, comme le montre la figure V.2. Il en est de même pour la diode anti-retour, qui présente d'après les données constructeur un temps de commutation de 4 ns et un courant de saturation faible de  $1 \times 10^{-10}$  A.



FIGURE V.2 – Tensions entre le drain et la source  $(V_{\rm DS})$  et entre la grille et la source  $(V_{\rm GS})$  du MOSFET.

#### V.1.1.2 Structure des diodes GaSb et GaAs

Les diodes ont été réalisées par MBE dans un bâti VARIAN GEN II à l'IES de Montpellier sur des quarts de wafer de 2" : deux en GaSb et deux en GaAs. Nous avons défini le design des structures suite aux résultats de simulation TCAD obtenus au chapitre IV, dans l'espoir d'observer expérimentalement l'influence de l'asymétrie sur l'extraction de la durée de vie. Nous avons donc défini deux structures par matériau. Une première symétrique et une seconde asymétrique pour un ratio  $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 100$  pour le GaSb et de  $N_{\rm e}/N_{\rm b} = 10$  pour le GaAs. Le ratio  $N_{\rm e}/N_{\rm b}$  pour le GaAs est plus faible car le niveau de dopage du substrat est trop élevé. En effet, la limite intrinsèque de dopage du GaAs se trouve autour de  $3 \times 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$ . Les substrats disponibles à l'IES ont donc fixé les niveaux de dopages choisis pour l'émetteur. De même, les épaisseurs d'émetteurs ont été volontairement réduites, comme au chapitre précédent, pour y réduire les recombinaisons, où nous avons pris un ratio  $x_{\rm e}/L_{\rm e} = 0,16$ . Nous

nous sommes basés, pour déterminer  $L_{\rm e}$ , sur les paramètres de recombinaisons donnés, au chapitre précédent à la sous-section IV.1.2.3.3 pour le GaAs et donnés dans la littérature [140] pour le GaSb. Ces paramètres de recombinaisons pour le GaSb seront détaillés à la sous-section V.1.2.2.2. Les deux structures en GaSb sont représentées figure V.3 et les deux structures en GaAs figure V.4. Les espèces dopantes pour le dopage n et p sont respectivement le tellurium



FIGURE V.3 – Structure des diodes en GaSb : [a] dopage symétrique et [b] dopage asymétrique.



FIGURE V.4 – Structure des diodes en GaAs : [a] dopage symétrique et [b] dopage asymétrique.

et le béryllium pour le GaSb, et le tellurium et le silicium pour le GaAs. Le masque utilisé pour la réalisation des gravures en mesa et de la métallisation permet d'obtenir au total quinze diodes cylindriques de trois diamètres différents, soit cinq diodes par diamètre. Les caractéristiques géométriques des diodes réalisées sont dans le tableau V.1, où  $\emptyset$  représente le diamètre du contact avant, A la surface de la face avant et Pe le périmètre du contact avant.



FIGURE V.5 – Diodes en GaSb : [a] zoom sur les trois diamètres C1, C2 et C3 et [b] vue d'ensemble avec le boitier TO-8.

Contact	Ø	А	Pe	$\mathrm{Pe}/\mathrm{A}$
	$\left[ \mu m \right]$	$[\mathrm{cm}^2]$	[cm]	$[\mathrm{cm}^{-1}]$
C1	460	$1{,}66\times10^{-3}$	$1{,}45\times10^{-1}$	87
C2	230	$4{,}15\times10^{-4}$	$7{,}23\times10^{-2}$	174
C3	115	$1{,}04\times10^{-4}$	$3{,}61\times10^{-2}$	348

Tableau V.1 – Caractéristiques géométriques des diodes en GaSb et GaAs.

#### V.1.2 Détails des simulations

#### V.1.2.1 Structure et maillage

La structure réalisée pour les simulations TCAD est une représentation des structures en GaSb et GaAs présentées respectivement figures V.3 et V.4. Cependant, nous avons ajouté une couche d'oxyde sur le flanc de la diode comme le montre la figure V.6. Cette couche d'oxyde permet de simuler les recombinaisons périmétriques, qui ont généralement une influence significative sur le comportement des diodes de petites surfaces [43], comme le sont les nôtres (cf. tableau V.1). L'interface entre le semiconducteur et cet oxyde sert de « sièges » pour l'introduction de pièges. La modélisation des pièges comme centre de recombinaisons sera



présentée à la sous-section V.1.2.2.3. Comme au chapitre précédent à la sous-section IV.1.2.1,

FIGURE V.6 – Structure étudiée pour la simulation TCAD 2D.

les contacts électriques sont ohmiques et ont par défaut une résistance de  $1 \text{ m}\Omega$ . La structure est dessinée en 2D et divisée en deux selon l'axe x comme le montre la figure V.6. En effet, nous utilisons une symétrie de révolution autour de l'axe x pour obtenir un courant en A. Cette symétrie de révolution permet d'effectuer une simulation 2D et donc de considérablement gagner en temps de calcul. Le maillage utilisé est le même que celui décrit au chapitre précédent à la sous-section IV.1.2.2. La seule différence concerne la finesse du maillage aux abords de la ZCE (niveau de dopage plus important) et de l'oxyde, comme le montre la figure V.7. Elle doit être, dans cette région, la plus fine possible pour ne pas surestimer les recombinaisons périmétriques [43]. En effet, la finesse du maillage doit être inférieure à la longueur de Debye pour correctement prendre en compte les variations spatiales de charges à l'interface [43]. La longueur de Debye représente la profondeur de pénétration des porteurs libres dans la ZCE [27]. La longueur de Debye à 300 K dans le GaSb dopé à  $5 \times 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$  est d'environ 0,5 nm,



FIGURE V.7 – Maillage de la diode aux abords de l'oxyde.

et d'environ 0,6 nm dans le Ga As dopé à  $3\times 10^{19}\,{\rm cm}^{-3}$  . Elle est exprimée en cm selon :

$$L_{\rm D,n} = \left(\frac{\epsilon k_{\rm B} T}{2q^2 N_{\rm D}}\right)^{0.5} \tag{V.1}$$

$$L_{\rm D,p} = \left(\frac{\epsilon k_{\rm B}T}{2q^2 N_{\rm A}}\right)^{0.5} \tag{V.2}$$

où  $L_{D,n}$  ( $L_{D,p}$ ) est la longueur de Debye des électrons (trous). Le maillage, généré pour une certaine finesse, est borné par une taille maximale et minimale de l'élément fini. Les bornes à l'interface de l'oxyde sur les flancs verticaux et horizontaux sont présentées tableau V.2.

	taille de l'élément					
	selon l	'axe x	selon l	'axe y		
Région	Max [µm]	Min [µm]	Max [µm]	$\mathrm{Min}\;[\mu\mathrm{m}]$		
ZCE	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	50	5		
Flancs verticaux	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	1	$1\times 10^{-4}$		
Flancs horizontaux	1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1  imes 10^{-4}$		

Tableau V.2 – Tailles min et max des éléments selon les axes x et y en fonction de la région.

#### V.1.2.2 Modèles physiques utilisés

Les détails relatifs aux propriétés du GaAs sont identiques à ceux présentés au chapitre précédent à la sous-section IV.1.2.3, à l'exception des paramètres pour la modélisation du rétrécissement du gap (BGN), avec le niveau de dopage qui sera introduit à la sous-section V.1.2.2.4. En revanche, le GaSb ne fait pas partie des matériaux disponibles de base dans la bibliothèque de TCAD Sentaurus. Nous avons donc créé le matériau GaSb dans TCAD Sentaurus en utilisant les grandeurs caractéristiques du IOFFE [141]. Elles sont données dans le tableau V.3. Nous avons utilisé pour le GaSb et le GaAs la statistique de *Fermi-Dirac*, car les couches  $p^+$  et n du GaSb et du GaAs sont dégénérées (cf. figure V.25).

Tableau V.3 – Propriétés électroniques du GaSb à 300 K utilisées dans TCAD Sentaurus [141].

Symbole	$\epsilon_{ m r}$	$\mathrm{E}_{\mathrm{G}}$	$N_{\rm C}$	$N_V$
Unités	[-]	[eV]	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
	15,7	0,726	$2{,}1\times10^{17}$	$1{,}8\times10^{19}$

#### $V.1.2.2.1 \quad \text{Mobilité}: \text{modèle } Arora$

La mobilité des porteurs de charge dans le GaSb est calculée à partir du modèle empirique Arora [142] et est exprimée par :

$$\mu_{\text{Arora}} = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\text{d}}}{1 + \left(\frac{N}{N_{\text{ref}}}\right)^{A^*}} \tag{V.3}$$

où N est le niveau de dopage en cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\min}$  la mobilité minimale en cm V<sup>-1</sup> s,  $\mu_d$  la différence entre la mobilité maximale et minimale en cm V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $N_{ref}$  le niveau de dopage à partir duquel la mobilité est réduite et  $A^*$  un coefficient de pondération. Le modèle décrit la dépendance au dopage de la mobilité des électrons et des trous qui est représentée figure V.8. Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau V.4.



FIGURE V.8 – Mobilité des électrons et des trous dans le GaSb en fonction du dopage, d'après le modèle *Arora* [142] et les paramètres du tableau V.4.

Tableau V.4 – Paramètres du modèle de mobilité Arora pour le Ga	Sb [140].
---	-----------

Symbole	électrons	trous	Unité
$\mu_{ m min}$	850	85	$[\rm cm^2V^{-1}s^{-1}]$
$\mu_{ m d}$	5750	1165	$[\rm cm^2V^{-1}s^{-1}]$
$N_{\rm ref}$	$8\times 10^{17}$	$4\times 10^{17}$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$A^*$	$1,\!8$	0,44	[—]

#### V.1.2.2.2 Recombinaisons SRH, radiatives et Auger

Les modèles de recombinaisons employés pour les simulations sont identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent à la sous-section IV.1.2.3.3, à savoir les recombinaisons de

type SRH, *Auger* et radiatif. Les paramètres concernant le GaAs sont donc identiques. En revanche, les paramètres concernant le GaSb sont donnés tableau V.5 et proviennent du travail de *Stollwerck et al.* [140]. Nous n'avons pas utilisé la relation de *Scharfetter* (cf. équation IV.10)



FIGURE V.9 – Durées de vie de type SRH, radiatif, Auger et effective en fonction de la densité de porteurs en excès dans le GaSb pour [a] un cristal dopé p et [b] un cristal dopé n à  $N = 5 \times 10^{17} \,\mathrm{cm}^{-3}\,$  d'après les paramètres du tableau V.5.

pour la dépendance au dopage de  $\tau_{\text{SRH,n}}$  et de  $\tau_{\text{SRH,p}}$ . En effet,  $\tau_{\text{max}}$  est une variable sur laquelle nous allons jouer pour ajuster les simulations aux résultats expérimentaux. Il est préférable de modifier directement les valeurs de  $\tau_{\text{SRH,n}}$  et de  $\tau_{\text{SRH,p}}$  plutôt que de passer par la loi *Scharfetter*. C'est la raison pour laquelle nous n'utilisons pas ce modèle. Cela signifie que, pour les électrons  $\tau_{\text{max}} = \tau_{\text{SRH,n}}$  et pour les trous  $\tau_{\text{max}} = \tau_{\text{SRH,p}}$ . Le coefficient de recombinaison  $C_{\text{rad}}$ , quant à lui, est plus élevé pour les trous (GaSb dopé n) du fait du recyclage de photons qui est supposé significatif dans le GaSb dopé n [140]. Les durées de vie de type SRH, radiatif, *Auger* et effective sont représentées par la figure V.9.[a] pour le GaSb dopé p et par la figure V.9.[b] pour le GaSb dopé n, en fonction de la densité de PCM en excès pour un cristal dopé à  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . On remarque que dans le GaSb dopé p (cf. figure V.9.[a]), la

Tableau V.5 – Paramètres des modèles de recombinaisons pour GaSb [140].

Symbole	électrons	trous	Unité
$ au_{ m max}$	$1 \times 10^{-8}$	$6  imes 10^{-7}$	$[\mathbf{s}]$
$C_{\rm rad}$	$8{,}5\times10^{-11}$	$8{,}5\times10^{-12}$	$[\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}]$
$C_{\mathrm{Aug}} = A_{\mathrm{A}}$	$1\times 10^{-30}$	$1 \times 10^{-30}$	$[\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}]$

durée de vie effective est gouvernée par les recombinaisons SRH jusqu'à environ  $1 \times 10^{16} \, {\rm cm}^{-3}$  de PCM en excès, puis par les recombinaisons de type radiatif jusqu'à environ  $8 \times 10^{18} \, {\rm cm}^{-3}$ ,

et enfin par les recombinaisons de type Auger pour une densité de PCM en excès. En revanche, pour le GaSb dopé n (cf. figure V.9.[b]), on remarque qu'il est uniquement gouverné par les recombinaisons de type radiatif puis Auger pour  $\Delta_p > 8 \times 10^{18} \,\mathrm{cm}^{-3}$ .

#### V.1.2.2.3 Recombinaisons périphériques

Les recombinaisons périphériques (ou sur les flancs) sont connues pour être de plus en plus importantes avec la diminution de la surface A ou plutôt l'augmentation du ratio Pe/A [143]. Pe est le périmètre et A la surface de la face avant de l'échantillon. Ce qui est typiquement le cas pour nos échantillons de GaSb et de GaAs mais aussi plus généralement pour les cellules solaires MJ dédiées au CPV. Ces recombinaisons peuvent notamment engendrer une diminution de la tension en circuit ouvert  $(V_{oc})$ . La présence d'états de surface (autrement dit de pièges) est à l'origine de ces recombinaisons périphériques. Ils peuvent venir de liaisons pendantes liées à l'arrêt brutal du réseau atomique sur les flancs, ou d'atomes étrangers comme l'oxygène, adsorbés à la surface [43]. Ces pièges sont donc très sensibles aux différentes étapes de fabrication, comme la gravure du mesa. Ils vont influencer la densité de porteurs aux abords de la surface et donc y modifier le potentiel électrostatique. En effet, à la périphérie du semiconducteur dopé p (n), les pièges donneurs (accepteurs) vont se retrouver ionisés positivement (négativement). Afin de conserver la neutralité électrique, la surface va concéder au volume, proche de la surface, la même quantité de charges opposées, soit des électrons (trous) [144]. Cette accumulation de PCM aux abords de la surface réduit le niveau de Fermi. On dit alors que la BC et la BV fléchissent vers le bas (haut) dans un semiconducteur dopé p (n). Ceci entraine une réduction de la tension de seuil en surface appelée  $V_{\rm bi,s}$  (cf. figure V.10) et forme un « canal de surface », appelé surface channel » en anglais [43]. Une fois qu'il est formé, il donne lieu à un courant de fuite périphérique. Afin de modéliser ces recombinaisons périphériques, il est possible d'utiliser avec TCAD Sentaurus le modèle de recombinaison SRH en surface, qui nécessite à la place des durées de vie  $\tau_{\text{SRH,n}}$  et  $\tau_{\text{SRH,p}}$ , des vitesses de recombinaisons en surface  $S_n$  et  $S_p$ . Cependant, ce modèle modifie la durée de vie de surface mais ne permet pas d'y considérer la variation du potentiel électrostatique. Autrement dit, il ne permet pas de modéliser le « canal de surface ». En revanche, le modèle de recombinaisons assistées par pièges permet d'introduire une densité de pièges qui modifie le potentiel électrostatique de surface. Ce dernier est calculé à partir de l'équation IV.1, où le terme  $\rho_{\text{trap}}$  correspond à la densité de pièges introduite. Par conséquent, nous avons utilisé ce modèle pour simuler le comportement des diodes en GaSb et en GaAs. Le modèle SRH en surface est le modèle simplifié du modèle assisté par pièges [123]. Le modèle SRH est utilisé à travers l'équation II.20 tout comme le modèle assisté par pièges. Cependant, dans ce dernier,  $S_n$  et  $S_p$  sont exprimées explicitement par les équations II.21 et II.22, respectivement.



FIGURE V.10 – [a] variation spatiale du potentiel électrostatique dans le bulk ( $x = 50 \,\mu\text{m}$ ) et en surface périphérique ( $x = 0 \,\mu\text{m}$ ) d'une jonction n-p en GaSb simulé sous TCAD Sentaurus représentée en [b].

Le modèle nécessite donc de connaître la section de capture efficace des électrons ( $\sigma_n$ ) et des trous ( $\sigma_p$ ), la nature (accepteurs ou donneurs) et la densité des pièges à la surface périphérique  $N_{t_{(s)}}$ , les niveaux d'énergie  $E_t$  qu'ils induisent dans le gap et leur distribution dans le gap. Pour introduire des pièges en périphérie du semiconducteur, il faut créer une interface avec un second matériau. Nous avons décidé d'y mettre une fine couche d'oxyde (un diélectrique) comme il est présenté à la sous-section V.1.2.1. En l'absence d'informations sur la densité de pièges à cette interface, sur leur charge et sur leur distribution énergétique dans le gap, nous avons considéré des densités d'accepteurs et de donneurs constantes et identiques sur toute l'interface oxyde/semiconducteur, un niveau unique d'énergie induit dans le milieu du gap (cas le plus défavorable) par les accepteurs et les donneurs et donc des probabilités de captures d'électrons ou de trous identiques. Nous avons choisi comme section de capture efficace d'électrons et de trous dans le GaSb et dans le GaAs  $8 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> [43]. Cette valeur sera gardée constante tout au long des simulations présentées par la suite dans ce chapitre.

#### V.1.2.2.4 BandGapNarrowing : Jain-Roulston

L'énergie du gap  $E_{\rm G}$  des matériaux semiconducteurs influence directement leur comportement électrique, notamment à travers la variation de la densité de porteurs intrinsèques  $n_{\rm i}$ . Elle dépend de la température [145] mais également de la concentration en atomes dopants [96, 97]. Cette dépendance au dopage induit un rétrécissement du gap, appelé BGN pour *Band Gap Narrowing* en anglais. Cela induit donc une augmentation de la densité de porteurs intrinsèques. Le modèle *Jain-Roulston* [146] est celui utilisé pour nos simulations. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$\Delta E_{\rm BGN} = AN^{1/3} + BN^{1/4} + CN^{1/2} + DN^{1/2} \tag{V.4}$$

où  $\Delta E_{\text{BGN}}$  est la variation du gap en eV. L'énergie de gap effective  $E_{\text{G,eff}}$  est ensuite calculée à partir de l'équation V.5, où  $E_{\text{G}}$  est le gap du matériau pour une température donnée et  $n_{\text{i,eff}}$  est calculée à partir de l'équation V.6, où  $n_{\text{i}}$  est la densité de porteurs intrinsèques du matériau pour une température donnée. La dépendance au dopage de  $E_{\text{G,eff}}$  et de  $n_{\text{i,eff}}$  est représentée sur la figure V.11.

$$E_{\rm G,eff} = E_{\rm G} - \Delta E_{\rm BGN} \tag{V.5}$$

$$n_{\rm i,eff} = n_{\rm i} \exp\left(\frac{\Delta E_{\rm BGN}}{2k_{\rm B}T}\right) \tag{V.6}$$

Les paramètres pour le GaSb [140] et le GaAs [123] sont donnés dans le tableau V.6.



FIGURE V.11 – Évolution de  $E_{G,eff}$  et  $n_{i,eff}$  en fonction du dopage dans le GaSb d'après le modèle BGN [140]. Les paramètres sont dans le tableau V.6.

	GaSb [140]		GaAs		
Dopage	n	р	n	р	Unité
А	$1,4  imes 10^{-8}$	$1 \times 10^{-8}$	$1,\!65\times10^{-8}$	$9{,}77\times10^{-9}$	[eVcm]
В	0	0	$2{,}38\times10^{-7}$	$3,\!87  imes 10^{-7}$	$[eV  cm^{3/4}]$
$\mathbf{C}$	0	0	$1{,}83\times10^{-11}$	$3{,}41\times10^{-12}$	$[eV  cm^{3/2}]$
D	0	0	$7{,}25\times10^{-11}$	$4{,}84\times10^{-13}$	$[eV  cm^{3/2}]$

Tableau V.6 – Paramètres du modèle BGN Jain-Roulston pour le GaSb et le GaAs.

#### V.1.2.3 Circuit

Le circuit OCVD est simulé dans sa globalité à l'aide du *mixed-mode* de TCAD Sentaurus comme au chapitre précédent. Cependant, pour des raisons de reproductibilité, nous avons utilisé expérimentalement le circuit parallèle (cf. sous-section III.3.1). Nous utilisons donc cette fois-ci une source de courant à la place de la source de tension comme excitation électrique. Le MOSFET (D2081UK Semelab) fonctionne alors en mode fermeture. La source (S), le drain (D), la grille (G) et le bulk (B) composent le MOSFET quadripolaire. Pour les simulations comme pour le banc expérimental, le bulk est relié à la source. Une diode anti-retour  $D_{ar}$  est ajoutée pour assurer les conditions de circuit ouvert. Le fonctionnement de la diode anti-retour  $D_{ar}$  est simulé par le modèle compact fourni par SPICE comme le MOSFET, la source de courant et le GBF. Les paramètres SPICE de la diode anti-retour  $D_{ar}$  ont été configurés à partir d'un ajustement de la courbe I-V pour ceux relevant du régime stationnaire (courant de saturation, facteur d'idéalité....) et à partir des données constructeur pour ceux relevant du régime transitoire (durée de vie et capacité de jonction à 0 V). Ces paramètres sont listés



FIGURE V.12 – Circuits simulés [a] pour la caractéristiques I-V et [b] pour le signal OCVD.

dans le tableau V.7. Tout ceux qui ne sont pas listés ont gardé leur valeur par défaut [147]. Le coefficient de jonction représente la nature de la jonction à travers le profil du dopage (m = 0,5 : profil abrupt et m = 0,33 : profil linéaire). Afin de simuler convenablement les caractéristiques courant tension (I-V) des diodes, nous avons rajouté un résistance en série  $(R_s)$  et une en parallèle  $(R_{sh})$  et réalisé les simulations avec le *mixed-mode*. L'ajout de ces résistances permet de jouer plus facilement sur les résistances de contacts et sur les courants de fuite qui bypassent la ZCE (autres que ceux des flancs). Elles prennent ainsi en compte les effets de la technologie effectuée. Ces résistances sont conservées pour la simulation OCVD. Le circuit OCVD simulé est représenté figure V.12.[b]. La figure V.12.[a] représente le circuit simulé pour obtenir la caractéristique I-V.

Symbole	Description	Valeur	Unité
rs	résistance série	$0,\!6$	$[\Omega]$
vj	tension de diffusion	0,75	[V]
m	coefficient de jonction	0,35	[-]
is	courant de saturation	$1\times 10^{-10}$	[A]
n	facteur d'idéalité	1,8	[-]
$\operatorname{tt}$	durée de vie	$4\times 10^{-9}$	$[\mathbf{s}]$
cj0	capacité de jonction à $0\mathrm{V}$	$4\times 10^{-12}$	[F]

Tableau V.7 – Paramètres du modèle compact SPICE d'une diode pour de la diode anti-retour.

#### V.1.2.4 Procédure d'ajustement

Pour ajuster les courbes I-V et OCVD expérimentales nous allons faire varier plusieurs grandeurs caractéristiques de la diode. Comme nous connaissons la structure, son design ne servira pas d'ajustement. Les modèles décrits précédemment sont considérés justes et ne seront également pas source d'ajustement. Les grandeurs sur lesquelles nous jouerons pour l'ajustement sont :  $\tau_{\text{SRH,n}}$ ,  $\tau_{\text{SRH,p}}$ ,  $N_{t_{(s)}}$  et  $R_{\text{sh}}$ . Nous avons considéré les durées de vie  $\tau_{\text{SRH,n}}$ et  $\tau_{\text{SRH,p}}$  identiques. La caractéristique I-V d'une diode est réalisée en régime stationnaire alors que la caractéristique OCVD est réalisée en régime transitoire. Nous ajusterons la courbe I-V avant celle de l'OCVD en gardant à l'esprit que tout ajustement sur l'OCVD nécessite également une vérification de l'ajustement en régime stationnaire.

#### V.1.3 Résultats dans le GaSb

#### V.1.3.1 Ajustement des courbes I-V

les courbes I-V des jonctions n-p symétriques et n-p<sup>+</sup> asymétriques en GaSb sont présentées sur la figure V.13 en échelle logarithmique. Ces mêmes courbes en échelle linéaire sont présentées sur la figure V.14.[b] uniquement pour les diodes C2. Elles sont tracées figure V.13 pour trois diamètres différents (cf. tableau V.1). Elle représente en [a] et [d] le courant total en A, en [b] et [e] le courant surfacique en  $A cm^{-2}$  et en [c] et [f] le courant linéique ou périphérique en  $A cm^{-1}$ . Le courant linéique est exprimé en divisant le courant total par le périmètre de la jonction et le courant surfacique par la surface de la diode. Ces deux courants sont tracés dans le but d'analyser plus en détail l'origine des recombinaisons dominantes : bulk ou périphérique. En effet, pour des petites surfaces, les recombinaisons dites périphériques ou sur les flancs sont généralement significatives [43, 148]. Parmi les diodes n-p, au moins deux diodes sur cinq



FIGURE V.13 – Courbes expérimentales courant-tension, courant surfacique-tension et courant linéique-tension dans des diodes en GaSb pour trois surfaces. La colonne de gauche concerne les diodes symétriques et la colonne de droite les diodes asymétriques.



FIGURE V.14 – Courbes courant-tension des diodes n-p et n-p<sup>+</sup> en GaSb de diamètre C2  $(A = 4,15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2)$ , où le courant est [a] en échelle logarithmique et [b] en échelle linéaire.

(cinq diodes par contact d'une surface donnée) ont montré des caractéristiques I-V identiques pour une même surface. Les I-V des 15 diodes n-p<sup>+</sup>, sont quant à elles toutes identiques. Ceci est important pour les conclusions qui seront tirées puisque cela signifie que la fabrication (épitaxie, gravure et métallisation) est homogène sur l'ensemble de l'échantillon, au moins pour les diodes  $n-p^+$ . Tout d'abord, on remarque que le courant total augmente logiquement avec la surface quelle que soit la jonction (n-p ou n-p<sup>+</sup>). La superposition des courbes I-V des jonctions n-p et n-p<sup>+</sup> sur la figure V.13.[b] et [e] montre la bonne corrélation entre courant et surface, et donc la bonne homogénéité de la qualité de la technologie réalisée. Les recombinaisons dominantes semblent donc être celles en volume. Cependant, pour les diodes n-p, à plus faible tension (V < 0.15 V), on remarque que, là où la diode de plus faible surface présente la plus grande densité de courant, les courbes ne sont plus superposées. Ceci laisse présumer l'influence des recombinaisons périphériques. Or, le courant linéique ne permet pas vraiment d'observer cette influence, puisqu'il n'y a pas de superposition donc aucune corrélation avec le périmètre. Cependant, le facteur d'idéalité est proche de 2 (cf. figure V.16), ce qui est généralement le cas lorsque les recombinaisons périphériques sont dominantes [148]. À tension plus élevée, (V>0,4V) les diode symétriques (n-p) ne présentent pas une résistance série en corrélation avec la surface de l'échantillon. Comme il s'agit de l'échantillon ne présentant pas la meilleure homogénéité, on pourrait attribuer cela à une fabrication non-homogène. Les courbes I-V des deux diodes de diamètre C2 sont comparées figure V.14. On remarque qu'elles sont sensiblement les mêmes à l'exception de la résistance série. En effet, celle de la diode n-p est plus faible que celle de la diode n- $p^+$ , ce qui signifie que le courant traversé par la diode n-p est plus élevé que dans la diode n-p<sup>+</sup>. Cela peut s'expliquer en partie par la dépendance au dopage de la mobilité, où celle-ci est de  $638.9 \,\mathrm{cm}^2 \,\mathrm{V}^{-1} \,\mathrm{s}^{-1}$  dans l'émetteur dopé p à  $5\times10^{17}\,\mathrm{cm^{-3}}~$ et de 209,4 cm² V $^{-1}\,\mathrm{s^{-1}}$  dans l'émetteur dopé p à  $5\times10^{19}\,\mathrm{cm^{-3}}$ 



FIGURE V.15 – I-V expérimentales et simulées des diodes n-p en GaSb pour les trois diamètres.

(cf. figure V.8). Une autre explication pourrait venir des résistances de contact différentes et du travail de sortie moins adapté pour l'émetteur le plus dopé. Les courbes expérimentales ont pu être reproduites grâce à la simulation TCAD comme le montre la figure V.15 pour les diodes n-p et la figure V.17 pour les diodes n-p<sup>+</sup>. Les paramètres d'ajustement sont donnés dans



FIGURE V.16 –  $\eta$ -V calculées à partir des I-V expérimentales et simulées des diodes n-p en GaSb pour les trois diamètres.

le tableau V.8. Pour les deux structures (symétrique et asymétrique), la résistance parallèle n'a pas été nécessaire à l'ajustement. Comme nous l'avons présumé d'après la figure V.13, les recombinaisons périphériques n'ont également pas été nécessaires pour ajuster les courbes de simulation. Les résultats présentaient un facteur d'idéalité proche de 2 qui n'était pas en adéquation avec l'expérience ( $\approx 1.6$ ). Le facteur d'idéalité locale a été calculé d'après l'équation IV.16 pour les courbes expérimentales et simulées. Les évolutions de ce dernier sont représentées figures V.16 et V.18 pour les diodes n-p et n-p<sup>+</sup>, respectivement. Les résultats de simulations montrent clairement que les recombinaisons sont majoritairement de type SRH en volume. Le facteur d'idéalité est légèrement différent entre les résultats expérimentaux ( $\approx 1.6$ ) et les simulations (1,8 sur la plage de tension [0,1:0,25V]). Ce facteur d'idéalité, en l'absence de recombinaisons périphériques, est souvent associé aux recombinaisons prédominantes dans la ZCE [149].  $\tau_{\text{SRH}}$  est de 13 ps et 18 ps, respectivement pour la diode n-p et n-p<sup>+</sup>. Ces durées de vie sont très faibles et mettent en évidence la dominance incontestable des recombinaisons SRH. Cependant, de si faible durées de vie peuvent également traduire des recombinaisons aux interfaces comme celle du substrat/buffer, celle du buffer/émetteur ou aux contacts électriques. En effet, en prenant l'expression de  $\tau_{\text{SRH,n}}$  ( $\tau_{\text{SRH,p}}$ ) d'après l'équation II.12 (II.13), la densité de pièges dans le volume serait de  $2,3 \times 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$  pour une section de capture efficace dans le volume de  $1.3 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> [149]. Cette densité de pièges est supérieure au dopage, ce qui est très peu probable. En revanche, cela confirme l'hypothèse de pièges aux interfaces, qui influencent significativement le comportement électrique. La durée de vie supérieure pour la diode asymétrique est logique si l'on considère que l'asymétrie réduit les recombinaisons dans



FIGURE V.17 – I-V expérimentales et simulées des diodes n-p<sup>+</sup> en GaSb pour les trois diamètres.



FIGURE V.18 –  $\eta$ -V calculées à partir des I-V expérimentales et simulées des diodes n-p<sup>+</sup> en GaSb pour les trois diamètres.

l'émetteur et à l'interface entre le contact métallique et l'émetteur (cf. chapitre IV). Cependant,

Tableau V.8 – Paramètres d'ajustement de simulation TCAD pour les diodes C2 en GaSb  $(D = 230 \,\mu\text{m}).$ 

Paramètre	n-p	$n$ - $p^+$	Unité
$\tau_{\rm SRH,n} = \tau_{\rm SRH,p}$	13	18	[ps]
${N}_{ m t_{(s)}}$	0	0	$[\mathrm{cm}^{-2}]$
$R_{ m s}$	$^{1,2}$	10	$[\Omega]$
$R_{ m sh}$	-	-	$[\Omega]$

la différence est tellement minime qu'il est difficile d'affirmer que cela provient de l'asymétrie du dopage de la jonction. Pour la diode C2 symétrique (n-p), la résistance série d'ajustement est de  $1,2 \Omega$  et de  $10 \Omega$  pour la diode C2 asymétrique (n-p<sup>+</sup>). Dans l'ensemble, les courbes I-V ont pu être ajustées pour les trois diamètres en polarisation direct. Cependant, en polarisation inverse, les deux diodes expérimentales présentent la même particularité : elle ressemble à une diode polarisée en direct sur la plage [-0,25:0 V], où le facteur d'idéalité est supérieur à 2,5. Aujourd'hui, aucune hypothèse n'a été avancée pour expliquer ce courant inverse.

#### V.1.3.2 Ajustement des courbes OCVD

Il est présenté dans cette sous-section uniquement les diodes C2. Le signal OCVD expérimental de la diode n-p en GaSb est comparé à celui de la diode n-p<sup>+</sup> figure V.19. L'oscilloscope

utilisé permet de tracer 500 points de mesure, quelle que soit la plage de temps. Sur la figure V.19.[a], le pas de temps est de 20 ns et sur la figure V.19.[b] le pas de temps est de 4 ns. Il est possible de réduire davantage l'échelle de temps, mais étant donné le bruit du signal, nous ne sommes pas allés au-delà. On constate que les deux signaux OCVD figure V.19 sont quasi-identiques sur l'ensemble de la décroissance. L'asymétrie ne semble pas avoir d'influence sur cette échelle de temps, alors qu'elle devrait *a minima* influencer  $V_{ii-iii}$  comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent à la sous-section IV.1.6.  $V_{ii-iii}$  est la tension de transition entre les régions (ii) et (iii). On remarque juste que la jonction n-p décroît très légèrement plus vite, ce qui dans un premier temps confirme la plus petite durée de vie trouvée par ajustement des courbes I-V de la sous-section précédente. Les deux signaux OCVD présentent bien la



FIGURE V.19 – [a] Signaux OCVD expérimentaux des diodes n-p et n-p<sup>+</sup> en GaSb de diamètre C2 ( $A = 4,15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) et [b] zoom sur 500 ns.

région (iii), cependant la région (i) et (ii) ne sont pas réellement dissociables. En effectuant un zoom au départ de la décroissance, il également impossible de discerner la région (i) de la (ii). D'après la tension appliquée  $V_a$ , il est probable que les effets de la résistance série n'influencent pas le signal OCVD et donc que la région (i) ne soit tout simplement pas présente. Nous avons essayé des niveaux d'injection plus élevés mais le signal était davantage bruité. Les paramètres précédemment donnés tableau V.8 ont permis d'obtenir la courbe OCVD pour la diode n-p figure V.20 et pour la diode n-p<sup>+</sup> figure V.21. Aucun réajustement n'a été effectué. Le pas de temps expérimental est de 20 ns pour les figures V.20.[a] et V.21.[a], et de 4 ns pour les figures V.20.[b] et V.21.[b]. Le signal OCVD simulé est ajusté au signal OCVD expérimental sur l'ensemble de la décroissance pour les deux diodes. On remarque une légère différence pour

la diode n-p, où le signal OCVD simulé décroît légèrement plus rapidement dans la région (iii) que le signal expérimental. En regardant le début de la décroissance, sur les premières 200 ns (figure V.20.[b] et figure V.21.[b]), on constate que le signal est très bruité. Cela signifie qu'il devrait subir un traitement pour ces échelles de temps. La simulation TCAD est dans



FIGURE V.20 – [a] Signaux OCVD expérimentaux et simulés de la diode n-p en GaSb de diamètre C2 ( $A = 4,15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) et [b] zoom sur 200 ns.

ce cas là un atout incontestable pour s'affranchir du bruit et identifier avec précision, dans la limite du possible, les régions caractéristiques du signal OCVD. De plus, on remarque un premier retard engendré par le temps de fermeture du MOSFET. Ce temps de fermeture, déterminé expérimentalement (cf. figure V.2), est paramétré à 24 ns. Ce retard signifie que la diode en GaSb ne peut être en condition de circuit ouvert avant que ce temps de fermeture caractéristique du MOSFET ne se soit écoulé. De plus, avec le montage parallèle, la diode anti-retour doit également « se fermer », c'est-à-dire se libérer de ses charges libres avant que les conditions de circuit ouvert ne soient garanties aux bornes de la diode en GaSb (cf. sous-section III.3.1). Autrement dit, si la diode anti-retour n'est pas assez rapide, alors les charges libres de la diode en GaSb se recombinent partiellement ou totalement dans le circuit. Dans notre cas, le temps de fermeture de la diode est régi par la durée de vie (capacité de diffusion) qui est de 4 ns et par la capacité de la jonction (capacité de la ZCE) qui est de 4 × 10<sup>-12</sup> F à 0 V (cf. tableau V.7). On constate donc que la durée de vie est nettement supérieure à la durée de vie dans les diodes en GaSb. Il est donc impossible, dans cette configuration de caractérisation, d'extraire la durée de vie des PCM puisque la diode anti-retour n'est pas assez rapide. On peut

d'ailleurs le constater sur la figure V.21, où la tension chute dans un premier temps jusqu'à environ 0,18 V pour ensuite remonter au dessus de 0,21 V. Ce saut de tension traduit le passage soudain du courant en inverse dans cette maille comme le montre la figure V.22, où la tension et le courant  $I_1$  (cf. figure V.12) de la maille sont représentés. Ce courant inverse représente le « déstockage » des PCM de la diode en GaSb et de la diode anti-retour dans le circuit. On constate, que le courant inverse est identique pour les deux diodes. Cependant, ce n'est pas le cas pour la tension, comme il a été remarqué figures V.20 et V.21. La tension aux bornes de la



FIGURE V.21 – [a] Signaux OCVD expérimentaux et simulés de la diode n-p<sup>+</sup> en GaSb de diamètre C2 ( $A = 4,15 \times 10^{-4} \,\mathrm{cm}^2$ ) et [b] zoom sur 200 ns.

diode en GaSb ne devient pas négative puisque le temps de fermeture de la diode anti-retour est suffisamment rapide devant la constante RC de la diode en GaSb. Le regain de tension traduit l'arrêt du courant inverse par la fermeture de la diode anti-retour et reflète « l'inertie » de la jonction n-p (de la ZCE). En effet, si les PCM se sont « déstockés » dans le circuit, la ZCE présente une inertie bien plus grande. Ce phénomène est nettement moins visible pour la diode n-p. D'une part parce que la constante RC est plus faible (cf. figure V.23) et d'autre part parce que la tension appliquée au départ est légèrement inférieure. De plus, comme nous l'avons présenté à la sous-section IV.2.3.1 du chapitre précédent, plus la durée de vie est faible, plus la région (ii) est courte et plus le signal OCVD est influencé par la capacité de la ZCE. En effet, la figure V.23 montre que la capacité totale des deux diodes est entièrement gouvernée par la capacité de la ZCE pour une tension inférieure à 0,4 V. Au-delà, la capacité de diffusion n'influence que très peu le capacité totale. Les capacités sont calculées d'après l'équation III.13



FIGURE V.22 – Signaux OCVD simulés et courant  $I_1$  des deux diodes en GaSb de diamètre C2 ( $A = 4.15 \times 10^{-4} \,\mathrm{cm}^2$ ).

pour celle de diffusion, où J(V) est celui de la simulation et d'après l'équation III.10 pour celle de la ZCE où  $V_{\rm bi}$  est celui de la simulation. La figure V.23 met en évidence qu'il est impossible d'extraire la durée de vie des PCM dans les diodes en GaSb ayant de si faibles durées de vie. La figure V.23 montre également l'importance du facteur d'idéalité de la diode comme nous l'avons expliqué à la sous-section III.1.2.1. Le signal OCVD expérimental est donc régi par les phénomènes capacitifs de la ZCE. On observe une absence de linéarité et donc de région (ii) ce qui laisse place uniquement à la région (iii) du signal. Ceci met en évidence la limite théorique de la méthode OCVD dès lors que l'on considère uniquement l'équation III.9 pour déterminer la durée de vie. Malgré l'impossibilité d'extraire la durée de vie des PCM, même à l'aide de la simulation TCAD, la diode GaSb représente une alternative intéressante à la diode anti-retour en silicium actuellement utilisée pour le montage parallèle. En effet, elle présente une durée de vie très faible donc un temps de fermeture beaucoup plus rapide et une surface très petite qui réduit d'autant plus les capacités de diffusion et de la ZCE. Cependant, la stabilité dans le temps du comportement de la diode est à questionner tout comme le courant maximal admissible. Ce dernier pourrait être un frein pour la caractérisation d'échantillon de plus grande surface. Le courant inverse est également un paramètre important, puisqu'il doit être le plus faible possible pour éviter le courant de fuite inverse. Cependant, l'ajout d'une résistance de valeur élevée en série avec la diode permettrait de réduire l'influence du courant de fuite. Cette ouverture pourrait faire l'objet d'une future étude.



FIGURE V.23 – Capacités de diffusion, de la ZCE et totale en fonction de la tension d'après les résultats de simulations obtenus pour les deux diodes en GaSb de diamètre C2.

#### V.1.4 Résultats dans le GaAs

#### V.1.4.1 Présentation des courbes I-V

Les courbes expérimentales I-V que nous avons obtenues pour les deux jonctions en GaAs sont représentées figure V.24 en échelle logarithmique et figure V.26.[b] en échelle linéaire uniquement pour les diodes C2. Contrairement aux diodes en GaSb, les caractéristiques sont différentes d'une diode à l'autre pour un diamètre de contact donné. Seules les diodes de diamètre C2 ont présenté une homogénéité supérieure à 50%, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de présenter uniquement les résultats OCVD pour C2 dans le GaSb et le GaAs. Nous avons omis délibérément sur cette figure les caractéristiques des diodes n-p de contact C1 et n-p<sup>+</sup> de contact C3 car elles présentaient trop d'incohérences. Cependant on peut constater qu'il existe une légère corrélation avec le périmètre pour les diodes n-p pour des tensions supérieures à  $0.75 \,\mathrm{V}$ , ce qui ne corrobore par les résultats de Espinet-Gonzàlez etal. [148]. En effet, les effets de recombinaisons périphériques s'observent généralement pour V < 0.75 V dans le GaAs. Cependant, malgré le diamètre de C3 inférieur à celui de C2, le courant traversé par la diode est supérieur ou identique. Ceci traduit donc la présence d'un courant de fuite plus prononcé pour le plus petit diamètre. Les caractéristiques I-V des diodes  $n-p^+$  sont représentées dans la colonne de droite figure V.24. Dans un premier temps, nous pouvons constater la « bosse » pour V < 0.3 V, caractéristique d'une jonction tunnel [150]. Cet effet tunnel est plausible si l'on regarde les niveaux de dopage de la diode. Les diagrammes



FIGURE V.24 – Courbes courant-tension, courant surfacique-tension et courant linéique-tension dans des diodes en GaAs pour trois surfaces. La colonne de gauche concerne les diodes symétriques et la colonne de droite les diodes asymétriques.

de bandes obtenus par simulation TCAD sont représentés figure V.25 : respectivement [a] et [b] pour les jonction n-p et n-p<sup>+</sup>. On remarque que le substrat, le buffer et l'émetteur sont dégénérés pour la jonction n-p<sup>+</sup>. De plus, l'épaisseur de la barrière de potentiel est plus fine (environ 20 nm). En effet, plus la barrière de potentiel est fine plus la probabilité de recombinaisons par effet tunnel est importante [150], ce qui semble donc confirmer l'hypothèse selon laquelle la diode n-p<sup>+</sup> est une diode tunnel [150]. De plus, aucune corrélation avec la surface ou le périmètre n'est franchement évidente. Comme le montre la figure V.24, les deux diodes présentent un facteur d'idéalité supérieur à 3,2 qui n'est pas commun et reflète le comportement « anormal » des diodes en GaAs. Par manque de temps, les diodes en GaAs



FIGURE V.25 – Diagramme de bande des jonctions [a] n-p et [b] n-p<sup>+</sup> en GaAs.

n'ont pu être simulées par TCAD, car les caractéristiques qu'elles présentent, notamment le facteur d'idéalité, n'ont pu être ajustés correctement avec les modèles utilisés. Effectivement, un premier travail bibliographique serait nécessaire pour identifier les possibles causes d'un tel facteur d'idéalité. S'en suivrait un second travail sur la prise en main des modèles auxquels il faudrait faire appel, comme par exemple celui des recombinaisons par effet tunnel [151]. On peut en effet soupçonner la qualité des interfaces comme cause mais également l'influence des recombinaisons par effets tunnel. Les courbes I-V des deux diodes de diamètre C2 sont comparées figure V.26. On remarque que pour les deux diodes, le courant inverse est très important, ce qui est également l'une des propriétés des diodes tunnels. En effet, lorsque les recombinaisons par effet tunnel sont dominantes, la diode se comporte comme une résistance, aussi bien en polarisation inverse qu'en polarisation directe puisque les porteurs de charge ne



FIGURE V.26 – Courbes courant-tension des diodes n-p et n-p<sup>+</sup> en GaAs de diamètre C2  $(A = 4,15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2)$ , où le courant est [a] en échelle logarithmique et [b] en échelle linéaire.

voient pas la ZCE. Le courant inverse est plus important pour la diode n-p<sup>+</sup>. La résistance équivalente est donc plus faible, ce qui est en adéquation avec le comportement d'une diode tunnel.

#### V.1.4.2 Présentation des courbes OCVD

En l'absence de simulations des courbes I-V, le signal OCVD n'a également pas été simulé et ajusté. Nous présenterons donc uniquement les résultats expérimentaux qui sont figure V.27 pour le diamètres C2 des deux diodes. On distingue très bien la région (iii) sur les deux signaux OCVD, cependant, même en zoomant, il est impossible de dissocier les régions (i) et (ii). On remarque que le signal OCVD de la diode n-p<sup>+</sup> décroît plus rapidement. Cependant,



FIGURE V.27 – [a] Signaux OCVD expérimentaux des diodes en GaAs de diamètre C2 et [b] zoom sur 10 µs.

nous avons démontré dans le chapitre précédent à la sous-section IV.1.6, que l'asymétrie augmente  $V_{ii-iii}$  et donc diminue la décroissance. Or ce n'est pas ce qu'on observe. La première explication pourrait venir de la tension appliquée, qui est légèrement plus faible pour la diode  $n-p^+$ , mais l'explication la plus plausible concerne la durée de vie. Une fois de plus, nous avons montré dans le chapitre précédent à la sous-section IV.2.3.1, que plus la durée de vie est faible et plus  $V_{ii-iii}$  diminue. Il est donc très probable que la durée de vie effective dans la jonction asymétrique soit plus faible. Cette hypothèse ne peut être vérifiée par OCVD puisqu'il est impossible d'identifier la région (ii). En revanche, les courbes I-V figure V.26 semblent confirmer cette hypothèse, où le courant est plus important dans la diode  $n-p^+$ . Effectivement, d'après l'équation simplifiée de la diode (cf. équation I.3), plus la durée de vie est faible, plus
le courant que peut traverser la diode est important. On constate également qu'autour de



FIGURE V.28 – Dérivées du signal OCVD (V<sub>1</sub>) en fonction du temps des diodes en GaAs de diamètre C2 ( $A = 4.15 \times 10^{-4} \,\mathrm{cm}^2$ ).

 $75 \,\mu\text{s}$ , la décroissance de la tension de la jonction n-p<sup>+</sup> est supérieure à celle de la jonction n-p. À notre connaissance, ceci peut être la conséquence d'une faible résistance parallèle. Nous avons tracé figure V.28 la dérivée de  $V_1$  par rapport au temps afin de mettre en évidence cette augmentation de la décroissance. De plus, on sait que d'après la théorie, la dérivée du signal OCVD dans la région (iii) est identique quels que soient la durée de vie et le niveau de dopage de la structure (cf. sous-section III.1.2.1). Cependant, si la région (iii) du signal est influencée dans un cas par un autre phénomène, comme la résistance parallèle, alors ceci n'est plus vrai. On remarque justement sur la figure V.28 que la dérivée de  $V_1$  diffère entre les deux diodes autour de 65 µs ce qui correspond à une tension de 0,207 V. Lorsque l'on trace, sur une même figure, le courant et la dérivée en fonction du temps, on s'aperçoit qu'il existe une corrélation indéniable entre le courant de la diode tunnel et la dérivée de  $V_1$  au cours du temps (cf. figure V.29). Cette augmentation de la décroissance est donc la conséquence du régime « tunnel » de la diode n-p<sup>+</sup>. Comme nous l'avons précisé précédemment, lorsque le courant de la diode est dominé par les effets tunnel, la diode se comporte comme une résistance. Cette caractéristique de la diode tunnel confirme l'influence d'une résistance parallèle sur le signal OCVD de la diode  $n-p^+$ .



FIGURE V.29 – Courbes I-V et dérivée-tension du signal OCVD de la diode n-p<sup>+</sup> en GaAs de diamètre C2 ( $A = 4.15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ).

### V.2 Résultats dans une diode en silicium

Cette section est dédiée à la validation du modèle OCVD développé sous Python pour l'extraction des grandeurs caractéristiques suivantes :  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_{\text{I}}$ ,  $V_{\text{bi}}$  et  $R_{\text{sh}}$ . Le modèle est présenté en détail au chapitre précédent à la section IV.2. Nous avons décidé de travailler sur une diode en silicium du commerce d'une part parce que les propriétés très connues de ce matériau peuvent garantir la fiabilité de notre modèle et d'autre part parce que les régions (ii) et (iii) du signal OCVD sont bien nettes. En effet, il est important de valider le modèle simulé sur l'ensemble de la région (ii) et (iii) puisque plus la durée de vie est faible (cas des matériaux III-V) plus la région (ii) est courte et donc difficilement identifiable (cf. sous-section IV.2.3.1). Dans ce cas, l'extraction de la durée de vie repose essentiellement sur l'ajustement de la région (iii). En ce qui concerne le diode en silicium, nous n'avons aucune information sur les détails de sa structure (épaisseurs et dopages), c'est pourquoi nous avons avant tout extrait expérimentalement, les grandeurs nécessaires par I-V et C-V. Nous les avons ensuite comparées aux résultats de modélisation sous Python. La démarche suivie pour ces modélisations est la suivante :

Dans un premier temps, des valeurs de départ arbitraires et cohérentes de grandeurs nécessaires à la résolution du système ont été injectées ( $\tau_{OCVD}$ ,  $N_1$  et  $V_{bi}$ ) en faisant l'hypothèse d'une jonction n-p<sup>+</sup> et d'une jonction p-n<sup>+</sup>. Dans un second temps, une autre batterie de valeurs ( $\tau_{OCVD}$ ,  $N_1$  et  $R_{sh}$ ), issue en partie des résultats de la simulation précédente, a été utilisée, en travaillant toujours dans l'hypothèse d'une jonction n-p<sup>+</sup> et d'une jonction p-n<sup>+</sup>. Dans un dernier temps, la simulation a été faite en considérant un dernier jeu de paramètres initiaux ( $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_1$  et  $R_{\text{sh}}$ ), déterminé grâce aux caractérisations I-V et C-V, dans le but d'observer l'importance des variables de départ.

L'objectif final est de voir si il est possible, à partir de la modélisation sous Python d'un signal expérimental OCVD, de déterminer efficacement les grandeurs  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_{\text{l}}$ ,  $V_{\text{bi}}$  et  $R_{\text{sh}}$ ainsi que la nature de la jonction (n-p<sup>+</sup> ou p-n<sup>+</sup>).

#### V.2.1 Détails expérimentaux

Les détails expérimentaux concernant le banc de caractérisation OCVD sont présentés en début de chapitre à la sous-section V.1.1.1. La seule différence concerne le montage utilisé. Pour cette section, nous avons utilisé le montage série (cf. sous-section III.3.2). Contrairement aux diodes en GaSb et en GaAs, la diode en silicium à caractériser n'a pas été réalisée sur commande pour le banc OCVD. C'est une diode classique du commerce dont les caractéristiques de la structure sont inconnues. Afin d'obtenir davantage d'informations sur celles-ci, nous avons effectué une caractéristique I-V et une caractéristique C-V (cf. figure V.30). La courbe I-V est obtenue avec le *Keithley* 2400 (cf. sous-section V.1.1.1) et la mesure C-V à partir d'un C-V plotter (EG & G Model 410) réalisée à 1 MHz.

Grâce à une mesure I-V, on peut déterminer la valeur approximative de la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ . En considérant la plage de tension  $[-0,6:0\,V]$ , on trouve  $R_{\rm sh} = 5 \times 10^7 \,\Omega$  soit  $1,57 \times 10^6 \,\Omega \,{\rm cm}^2$ . À partir d'une mesure C-V, il est possible de déterminer pour une jonction



FIGURE V.30 - Caractéristiques I-V et C-V de la diode en silicium étudiée (Vishay 1N4007).

asymétrique (n-p<sup>+</sup> ou p-n<sup>+</sup>), ce qui est généralement le cas,  $N_1$  et  $V_{\text{bi}}$  [152]. D'après la courbe C-V, on observe bien les deux capacités caractéristiques d'une diode ( $C_{\text{D}}$  et  $C_{\text{ZCE}}$ ). Cette identification claire permet de définir la plage sur laquelle la régression linéaire pour extraire  $N_1$  et  $V_{\text{bi}}$ , est applicable. Cette régression linéaire s'applique à l'équation de la capacité de ZCE (cf. équation III.12) où son inverse au carré est exprimé d'après l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{\rm ZCE}^2} = -\frac{2V}{q\epsilon N_1 A^2} + \frac{2V_{\rm bi}}{q\epsilon N_1 A^2}$$
(V.7)

où A est la surface en cm<sup>2</sup>. La figure V.31 représente l'inverse au carré de la capacité en



FIGURE V.31 – Caractéristique inverse au carré de la capacité de la diode étudiée (*Vishay* 1N4007) en fonction de la tension.

fonction de la tension. En appliquant une régression linéaire sur la plage [-0,7:0V] on obtient, pour une surface de  $3,14 \text{ mm}^2$ ,  $N_1 = 2,19 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $V_{\text{bi}} = 0,694 \text{ V}$  (cf. tableau V.9).

Tableau V.9 – Récapitulatif des grandeurs caractéristiques de la diode en silicium (*Vishay* 1N4007) obtenues par I-V et C-V.

	$R_{sh}$	$N_l$	$\mathrm{V}_{\mathrm{bi}}$
	$[\Omega{\rm cm}^2]$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	[V]
Valeur	$1{,}57\times10^{6}$	$2{,}19\times10^{12}$	0,694
Méthode	I-V	C-V	C-V

#### V.2.2 Détails de modélisation

Dans la modélisation, le coefficient de diffusion D est déterminé à partir de la mobilité d'après la relation d'Einstein [27] (cf. équations IV.7 et IV.8). La mobilité est calculée à partir

du modèle *Masetti*, présenté dans le chapitre précédent à la sous-section IV.1.2.3.2. Elle ne dépend que du dopage, soit dans notre modèle  $N_1$ . Comme nous ne connaissons pas la nature du dopage de  $N_1$  de la diode en silicium (dopé p ou dopé n), nous avons effectué à chaque fois la modélisation pour les deux cas. C'est-à-dire lorsque  $N_1$  est dopé p (dopé n), nous supposons une jonction p-n<sup>+</sup> (n-p<sup>+</sup>) et donc utilisons le modèle *Masetti* afin de définir la mobilité des PCM donc des électrons (trous). En effet, dans le silicium et dans tous les semiconducteurs, la mobilité des électrons et des trous est différente, ce qui laisse entrevoir au modèle la possibilité d'identifier la nature de la jonction p-n (p-n<sup>+</sup> ou n-p<sup>+</sup>). Nous n'avons pas pris en compte l'influence du facteur d'idéalité pour ces modélisations :  $\eta=1$ . Tous les autres détails relatifs à la modélisation sont donnés dans le chapitre précédent à la section IV.2.

#### V.2.3 Résultats de modélisation : confrontation à l'expérimental

Cette sous-section confronte le modèle OCVD développé sous Python à la caractérisation expérimentale d'une diode silicium du commerce (*Vishay* 1N4007) dont on ne connaît absolument rien du design (épaisseur, dopage, contacts). Nous nous baserons par conséquent sur les grandeurs caractéristiques extraites par I-V et C-V données dans le tableau V.9 comme base de comparaison. Cette diode a été sélectionnée pour valider le modèle puisqu'elle présente une région (ii), la partie linéaire, très franche et une région (iii). En effet, cette caractéristique est importante d'une part parce que nous n'avons pas d'autre moyen de connaitre la durée de vie de cette diode et d'autre part puisqu'il est nécessaire d'ajuster le modèle sur les régions (ii) et (iii). En présentant une partie linéaire très franche, nous pouvons supposer que la durée de vie est donc facilement mesurable d'après l'équation III.9.

Dans un premier temps, on a fixé  $R_{\rm sh}$  et fait varier  $\tau_{\rm OCVD}$ ,  $N_1$  et  $V_{\rm bi}$ . On prend  $R_{\rm sh} = 1 \times 10^9 \,\Omega \,{\rm cm}^2$ , c'est-à-dire une valeur suffisamment élevée pour considérer qu'elle n'influence pas le signal OCVD modélisé. Le coefficient de diffusion D est déterminé à partir de la mobilité (cf. sous-section V.2.2). Les variables d'ajustement de départ de la modélisation ont été choisies arbitrairement. Néanmoins, ces valeurs sont cohérentes pour le silicium, à savoir  $\tau_{\rm OCVD} = 7 \times 10^{-6} \,{\rm s}, N_1 = 1 \times 10^{15} \,{\rm cm}^{-3}$  et  $V_{\rm bi} = 0.75 \,{\rm V}$ . La figure V.32 montre que les courbes simulées dans l'hypothèse d'une jonction p-n<sup>+</sup> et dans celles d'une jonction n-p<sup>+</sup>, sont confondues et proches de la courbe expérimentale ( $RMSE < 1.1 \,\%$ ). En regardant les valeurs finales des paramètres d'ajustement données dans le tableau V.10, colonne Si<sub>1</sub>, on observe que  $\tau_{\rm OCVD}$  et  $N_1$  restent cohérents (autour de 6 µs et de  $1 \times 10^{12} \,{\rm cm}^{-3}$ ), et identiques dans les deux hypothèses. En revanche, le  $V_{\rm bi}$  est bien trop important. En effet, d'après l'équation III.11, pour  $N_1 = 2 \times 10^{12} \,{\rm cm}^{-3}$ ,  $V_{\rm bi}$  est maximale pour  $N_{\rm h} = 5 \times 10^{20} \,{\rm cm}^{-3}$  et vaut  $0.766 \,{\rm V} < E_{\rm G(Si)}$ . C'est précisément dans ce cas de figure qu'il serait intéressant d'utiliser un algorithme permettant de borner les variables. De plus, il n'est pas vraiment possible d'après les résultats, de conclure sur la nature de la jonction bien que  $N_1$  pour une jonction



FIGURE V.32 – Première confrontation (Si<sub>1</sub>) du signal OCVD expérimental au signal OCVD modélisé pour une jonction p-n<sup>+</sup> et pour une jonction n-p<sup>+</sup>. Les deux signaux modélisés sont obtenus après ajustement des trois variables,  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_1$  et  $V_{\text{bi}}$ , par l'algorithme d'optimisation.

p-n<sup>+</sup> soit légèrement proche de  $N_1$  extrait par C-V.

Afin de travailler avec un  $V_{\rm bi}$  cohérent, un nouvel ajustement sur d'autres paramètres de départ a été effectué (cf. figure V.33). Nous avons cette fois-ci fixé  $V_{\rm bi}$  à 0,694 V, la valeur extraite par C-V et fait varier  $R_{\rm sh}$ . On observe figure V.32 que la pente de la région (ii) subit une légère augmentation autour de 0,35 V, qui peut se traduire par les effets d'une résistance parallèle, comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent à la sous-section IV.2.3.3. C'est la raison pour laquelle nous pensons que le signal est influencé par la résistance parallèle  $R_{\rm sh}$ . Les trois variables d'ajustement sont donc  $R_{\rm sh}$ ,  $N_{\rm l}$  et  $\tau_{\rm OCVD}$ . Les valeurs de départ de ces trois variables sont données dans la colonne Si<sub>1</sub> du tableau V.10. Comme précédemment, les courbes simulant la jonction  $p-n^+$  et la jonction  $n-p^+$  sont quasiment confondues. On remarque également que le choix de  $R_{\rm sh}$  comme variable d'ajustement n'a pas permis de réduire RMSE de manière significative, quel que soit le type de jonction (colonne Si<sub>2</sub>). Cependant, les valeurs finales de  $R_{\rm sh}$  sont très différentes entre les deux types de jonctions. C'est la jonction n-p<sup>+</sup> qui présente, après ajustement, la valeur de résistance parallèle  $(2.4 \times 10^6 \,\Omega \,\mathrm{cm}^2)$  la plus proche de celle obtenue à partir du I-V  $(1,57 \times 10^6 \,\Omega \,\mathrm{cm}^2)$ . En faisant varier  $R_{\rm sh}$  à la place de  $V_{\rm bi}$ ,  $\tau_{\rm OCVD}$  n'a que très peu varié et reste autour de 6 µs. Les valeurs de  $N_{\rm l}$  pour les deux types de jonctions  $(1.02 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ et } 0.71 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3})$  restent du même ordre de grandeur que celle déterminée par le C-V à un facteur 2-3 près. Ces résultats montrent que l'influence de  $V_{\rm bi}$  sur le signal OCVD est minime, comme nous l'avons mis en évidence



FIGURE V.33 – Seconde confrontation (Si<sub>2</sub>) du signal OCVD expérimental au signal OCVD modélisé pour une jonction p-n<sup>+</sup> et pour une jonction n-p<sup>+</sup>. Les deux signaux modélisés sont obtenus après ajustement des trois variables,  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_1$  et  $R_{\text{sh}}$ , par l'algorithme d'optimisation.

au chapitre précédent à la sous-section IV.2.3.4. En considérant que les valeurs de  $N_1$  de  $0.71 \times 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> et de  $R_{\rm sh}$  de  $2.4 \times 10^6 \,\Omega \,{\rm cm}^2$  (colonne Si<sub>2</sub>) ne sont pas trop éloignées de celles déterminées expérimentalement à partir du I-V et du C-V, nous pourrions en déduire que la diode silicium est du type n-p<sup>+</sup>. Ces résultats démontrent bien l'importance de choisir le bon type de PCM pour la modélisation afin d'obtenir une meilleure précision et fiabilité des résultats d'ajustement.

Nous avons effectué une dernière simulation en prenant comme variables d'ajustement  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_1$  et  $R_{\text{sh}}$  puis comme valeurs initiales celles de  $N_1$ ,  $V_{\text{bi}}$  et  $R_{\text{sh}}$  obtenues à partir des caractérisations C-V et I-V. Ces derniers résultats sont présentés uniquement pour mettre en évidence l'importance des ces valeurs initiales. Comme le montrent les figures V.34.[a] et V.34.[b], en mettant des valeurs initiales plus proches des valeurs réelles, du moins de celles obtenues à partir des caractérisations I-V et C-V, l'algorithme d'optimisation permet de diminuer RMSE jusqu'à 0,49 % dans les deux cas de jonction. Cela signifie que l'équation IV.25 contient plusieurs minimums locaux que l'algorithme d'optimisation est capable d'identifier. Un travail accentué sur l'algorithme d'optimisation est donc essentiel pour accroître la précision du modèle. Si on se fie toujours aux résultats obtenus par I-V et C-V, les valeurs d'ajustement obtenues par cette troisième optimisation montrent que la jonction serait de type p-n<sup>+</sup> mais sans certitude puisque d'après le précédent ajustement nous en avions déduit une jonction n-p<sup>+</sup>. La diminution de  $R_{\text{sh}}$  et l'augmentation de  $N_1$  après ajustement mettent en évidence

l'influence significative de  $R_{\rm sh}$ . La diode présente donc des conditions qui ne sont pas des plus favorables pour une caractérisation OCVD puisque la région (iii) du signal semble être influencée par deux phénomènes antagonistes : la capacité de la ZCE et la résistance parallèle, ce qui rend d'autant plus délicate l'extraction.



FIGURE V.34 – Dernière confrontation (Si<sub>3</sub>) du signal OCVD expérimental au signal OCVD modélisé pour [a] une jonction n-p<sup>+</sup> et [b] pour une jonction p-n<sup>+</sup>. Les deux signaux modélisés sont obtenus après ajustement des trois variables,  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_1$  et  $R_{\text{sh}}$ , par l'algorithme d'optimisation en prenant comme valeurs initiales celles extraites par I-V et C-V (cf. tableau V.9).

Tableau V	.10 – Résultat	ts de modélisation	obtenus après	s ajustement	sur une	diode en	silicium	
du commerce à partir d'un signal expérimental.								

	I-V/C-V	$Si_1$	$Si_2$	$Si_3$	
		$\mathrm{p} ext{-}\mathrm{n}^+$ $\mathrm{n} ext{-}\mathrm{p}^+$	$\mathrm{p} ext{-}\mathrm{n}^+$ $\mathrm{n} ext{-}\mathrm{p}^+$	$p-n^+$ $n-p^+$	Unité
RMSE	-	1,05	1,04 1,01	0,49	[%]
$ au_{\mathrm{OCVD}}$	-	$5,\!87$	5,87 5,84	5,68	[µs]
$N_1$	$2,19^{*}$	$1,29^*$ $0,92^*$	$1,02^*$ $0,71^*$	$5,10^*$ $3,53^*$	$[\mathrm{cm}^{-3}]$
$V_{\rm bi}$	$0,\!694$	1,379 1,383	0,694	0,694	[V]
$R_{\rm sh}$	$1,\!57$	$1 \times 10^3$	$9,2 \times 10^2$ 2,4	1,6 0,11	$[M\Omegacm^2]$
n	-	20 000			[-]
figure		V.32	V.33	V.34	
					$* \times 10^{12}$

Le modèle, tel qu'il existe aujourd'hui, permet d'obtenir des valeurs fiables pour  $\tau_{\text{OCVD}}$ et relativement proches pour  $N_1$  et  $R_{\text{sh}}$  pour ce type de structure et ces échelles de temps. Le manque de précision vient probablement du caractère inachevé du modèle qui ne prend pas en compte toutes les influences du composant caractérisé. Par exemple, si la jonction est symétrique, l'équation IV.24 n'est plus valable, de même si la diode suit plusieurs régimes d'injection. Le profil de dopage de la jonction p-n est également important. En effet, notre modèle repose sur l'hypothèse que la jonction p-n soit abrupte. Or, cette hypothèse est très probablement fausse, ce qui induit une évolution différente de  $C_{\text{ZCE}}$  au cours du temps [153]. Il peut également venir d'un manque de précision des méthodes d'extraction par C-V et I-V ou du modèle *Masetti* pour le coefficient de diffusion via la mobilité. Il serait intéressant de comparer ce dernier au modèle *Arora*, ce qui n'a pas été fait au cours de cette thèse par manque de temps. De plus, le modèle est seulement basé sur les effets du composant et il est clair que le circuit est également source de perturbations. Nous avons vu que le circuit influençait grandement la réponse OCVD (cf. section III.3), et très possiblement le MOSFET (cf. sous-section IV.2.5). Ce dernier n'est pas pris en compte dans la modélisation Python. C'est ce qui peut également expliquer l'écart à l'expérience.

## V.3 Conclusion

Les diodes en GaSb et en GaAs ont pu être caractérisées expérimentalement par OCVD avec le montage parallèle. Cependant dans les deux cas, nous n'avons pu ni extraire la durée de vie des PCM, ni constater l'influence de l'asymétrie de la jonction. Malgré ces principaux résultats, nous avons pu soutirer d'autres informations intéressantes. En ce qui concerne le GaSb, les résultats expérimentaux I-V et OCVD ont pu être ajustés par simulation TCAD. Les courbes I-V expérimentales et de simulations ont permis de mettre en évidence le fait que les recombinaisons périphériques n'avaient pas d'influence significative sur le fonctionnement de la diode. Les paramètres d'ajustement ont montré cependant une durée de vie relativement faible, de 18 ps et de 13 ps respectivement pour les diodes  $n-p^+$  et n-p de diamètre C2. Expérimentalement, il n'existe pas de différence majeure entre le signal OCVD de la jonction n-p et de la jonction n-p<sup>+</sup> qui permette de constater l'influence de l'asymétrie. La simulation du signal OCVD a néanmoins mis en évidence la limite de la méthode pour des durées de vie aussi faibles. En effet, la diode anti-retour n'est pas suffisamment rapide pour garantir les conditions de circuit ouvert aux bornes de la diode en GaSb. En conséquence, la simulation a montré qu'il y avait un courant de fuite inverse, permettant aux PCM de se recombiner partiellement voire totalement dans le circuit, et non dans la diode. De plus, nous avons montré que, d'après la théorie, pour de si faibles durées de vie, le signal OCVD ne contient pas de région (ii) puisque la capacité de diffusion n'est jamais supérieure à la capacité de la ZCE. Ce qui a permis de mettre en évidence la limite théorique intrinsèque de la méthode conventionnelle. C'est-à-dire lorsque exploite la région (ii) (partie linéaire) puis utilise l'équation III.9 pour extraire la durée de vie effective. La simulation TCAD a donc été un outil indispensable pour comprendre les

phénomènes qui se produisent lors de la caractérisation OCVD mais également pour constater l'impuissance de la méthode OCVD pour mesurer de si faibles durées de vie.

En ce qui concerne les diodes en GaAs, nous n'avons pu réaliser aucune simulation d'ajustement car d'après notre connaissance des modèles disponibles sous TCAD Sentaurus, il n'est pas possible d'obtenir un facteur d'idéalité supérieur à 3. En effet, les courbes I-V expérimentales ont montré des facteurs d'idéalité proche de 3,2 pour les deux diodes. Nous avons pu néanmoins constater sur les courbes I-V, que la diode n-p<sup>+</sup> était une diode tunnel. Nous avons pu le confirmer en simulant le diagramme de bande sous TCAD Sentaurus. Nous avons également pu observer l'influence de la jonction tunnel sur le signal OCVD, où la région (iii) est influencée par celle-ci. Son influence sur le signal OCVD est similaire à celle d'une résistance parallèle : elle augmente la décroissance de tension au cours du temps.

Pour ce qui est de la caractérisation de la diode en silicium avec le modèle OCVD développé sous Python au cours de cette thèse, il n'a fait l'objet, malheureusement, que d'une infime partie du travail réalisé pendant ces trois années. Pour cette raison, le travail n'est pas achevé et n'apporte que des perspectives pour le futur. Cependant, les premiers résultats d'ajustement obtenus sont très prometteurs même si ils n'ont été obtenus que pour le silicium ayant une durée de vie > 1 µs. En effet,  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_{\text{l}}$  et  $R_{\text{sh}}$  ont pu être déterminés. Seul  $V_{\text{bi}}$  n'a pas pu être correctement déterminée du fait de sa faible influence sur le signal. L'utilisation d'un algorithme d'optimisation permettant le bornage des variables d'ajustement est une perspective importante pour contenir les variables d'ajustement. L'optimisation du signal OCVD a atteint une RMSE inférieure à 1,05% avec des variables initiales arbitraires et 0,49% avec les variables initiales extraites par C-V et par I-V. Ce dernier montre la véracité de notre modèle pour le silicium et met en évidence l'importante des variables initiales. Un travail plus approfondi sur les différents algorithmes d'optimisation disponibles est nécessaire afin de comprendre en détail leur fonctionnement et de sélectionner le plus adapté à notre problème. Les erreurs restantes proviennent très probablement d'un manque de précision du modèle et des effets du circuit OCVD, notamment du MOSFET. Ces effets de circuit devront faire l'objet d'une étude future pour le développement du modèle actuel. Du fait de la différence de mobilité entre les électrons et les trous, nous avons également tenté d'identifier la nature  $n-p^+$  ou  $p-n^+$  de la jonction. Cependant, nous n'avons pas vraiment pu y parvenir. En revanche, nous avons démontré l'importance de choisir le bon type de jonction pour extraire avec précision les grandeurs caractéristiques. Néanmoins, comme la différence de mobilité entre les électrons et les trous est plus importante dans les matériaux III-V que dans le silicium, il sera d'autant plus important de sélectionner le bon type de jonction. La méthode OCVD a démontré sans conteste, dans ce chapitre, et pour la première fois à notre connaissance, sa polyvalence en terme de grandeurs caractéristiques extractibles. De plus, ces premiers résultats prometteurs ouvrent la perspective d'une mesure de la durée de vie sans obligation apparente d'une région

(ii) (la région linéaire) ce qui rend l'extraction "non-subjective".

# Conclusions générales

Le GaAs et le GaSb sont les matériaux que nous souhaitions caractériser par OCVD (Opencircuit Voltage Decay) puisqu'ils suscitent notre intérêt pour des applications de multijonctions dédidées au CPV. Ce sont des matériaux III-V de durées de vie de porteurs minoritaires généralement faibles (<1 µs), ce qui en rend d'autant plus délicate la mesure. La technique OCVD est l'une des plus anciennes techniques pour extraire la durée de vie. Cependant, elle a très peu été utilisée pour mesurer des durées de vie si faibles. À notre connaissance, elle n'a jamais été utilisée pour caractériser le GaSb, ce qui représentait une motivation supplémentaire. Le signal OCVD présente en théorie une région linéaire, la région (ii), liée à la diffusion des porteurs minoritaires qui est inversement proportionnelle à la dérivée de la tension part rapport au temps. Il présente également une autre région, la région (iii), qui est liée à la capacité de la ZCE et qui se manifeste dans la majorité des cas après la région linéaire. Lorsque les durées de vie sont très faibles, le signal OCVD est dominé par la capacité de la ZCE et la région linéaire est souvent impossible à identifier. Cependant cette technique est très intéressantes puisqu'elle est simple à mettre en place et demande peu de ressource financière. C'est la principale raison pour laquelle nous avons décidé de l'étudier puis de l'appliquer aux matériaux III-V.

Ces travaux ont d'abord permis de comprendre dans sa globalité, le fonctionnement de la technique de mesure OCVD. Nous nous sommes appuyés sur la simulation TCAD pour étudier l'influence du design d'homojonctions p-n en silicium et en GaAs sur le signal OCVD. Les durées de vie dans le silicium étaient autour de 3 µs pour les trous et de 10 µs pour les électrons. Elles étaient d'environ 50 ns pour les trous et les électrons dans le GaAs. À notre connaissance, la simulation n'a jamais été utilisée pour comprendre l'influence du design sur le signal OCVD. Nous avons mis en évidence la nécessité pour la structure d'avoir une épaisseur de bulk très importante (nettement supérieure à la longueur de diffusion dans le bulk) et une jonction asymétrique pour extraire la durée de vie des PCM dans le bulk. En effet, plus l'épaisseur est grande et moins les recombinaisons à l'interface entre le bulk et le contact électrique du bulk sont importantes. De plus, les résultats ont montré que pour un bulk dopé à  $1 \times 10^{15} \, {\rm cm}^{-3}$ , le dopage de l'émetteur devait être au moins deux ordres de grandeurs plus élevé que celui du bulk pour que l'asymétrie soit entièrement bénéfique. L'asymétrie permet de réduire la densité de PCM dans l'émetteur et donc l'influence des recombinaisons qu'elles

soient, dans l'émetteur ou à son interface avec le contact électrique. Pour une épaisseur de bulk quatre fois supérieure à la longueur de diffusion dans le bulk et pour un émetteur dopé trois ordres de grandeur au-dessus du dopage du bulk ( $N_{bulk}=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) nous avons obtenu les erreurs relatives d'extraction de la durée de vie suivantes : -6.5% et -5.3% pour les électrons et les trous respectivement dans le silicium et 47,3% et -2.3% pour les électrons et les trous respectivement dans le GaAs. Ces résultats montrent que l'extraction sous-estime la durée de vie dans le bulk à l'exception des électrons dans le GaAs. La durée de la région linéaire est également un critère de précision et les résultats ont montré que celle-ci augmentait avec l'asymétrie dans le cas du silicium mais pas dans le cas du GaAs. La cause est à ce jour inconnue. La résistance série des homojonctions p-n à également pu être déterminée grâce au signal OCVD et les résultats montrent d'une part une très bonne corrélation avec la résistance série mesurée par I-V et d'autre part que l'extraction est légèrement surestimée par OCVD. Ces résultats ont donc montré qu'il était en théorie possible d'extraire des durées de vie d'environ 50 ns par OCVD.

Par la suite, nous avons caracétérisé par I-V et par OCVD (montage parallèle) des jonctions n-p en GaSb et en GaAs, fabriquées à l'IES de Montpellier. Le design a été réalisé en tenant compte des influences constatées lors de la simulation TCAD dans des homojonctions en silicium et en GaAs. Nous avions donc à notre disposition, une diode symétrique et une diode asymétrique par matériaux, dans le but d'extraire la durée de vie et d'observer l'influence de l'asymétrie. Nous nous sommes appuyés sur la simulation TCAD pour extraire les durées de vie. En effet, celles-ci étaient trop faibles et les régions linéaires n'étaient clairement pas identifiables expérimentalement. Les courbes I-V et OCVD des diodes en GaSb ont pu être ajustées avec succès. Nous n'avons malheureusement pas pu extraire la durée de vie puisque les durées de vie étaient trop petites (<20 ps). Nous avons cependant démontré l'importance du temps de fermeture de la diode anti-retour du circuit OCVD. Dans notre cas, ce temps de fermeture est de 4 ns et donc trop grand devant la durée de vie à mesurer. Nous n'avons malheureusement pas pu constater expérimentalement l'influence de l'asymétrie.

En ce qui concerne les jonction n-p en GaAs, leurs caractéristiques I-V présentaient en facteur d'idéalité de 3,2. Nous n'avons donc pas pu simuler le fonctionnement de ces diodes puisque d'après notre connaissance des modèles sous TCAD, nous ne sommes pas en mesure d'ajuster de telles caractéristiques. En revanche, la diode asymétrique en GaAs (n-p<sup>+</sup>), présentait le comportement d'une diode tunnel. Nous avons pu constater cette caractéristique sur le signal OCVD. Effectivement, son influence est similaire à celle d'une résistance parallèle : elle augmente la décroissance de la tension au cours du temps. Cette partie concernant la caractérisation expérimentale de diodes en semiconducteurs III-V a accru notre compréhension de la technique OCVD et de l'influence de design sur son signal.

Nous avons également développé un modèle sous Python sur la base du modèle équivalent

à une diode en régime transitoire afin de modéliser le signal OCVD. La modélisation du signal est nécessaire d'une part pour rendre polyvalente la technique et d'autre part pour espérer mesurer la durée de vie des PCM dans des matériaux III-V. En effet, plus la durée de vie est faible, plus le signal OCVD est gouverné par la région (iii), soit par la capacité de la ZCE au détriment de la région (ii), la région linéaire liée à la capacité de diffusion. Grâce à cette modélisation, nous avons pu dans un premier temps étudier l'influence de grandeurs caractéristiques principales comme  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_{\rm l}$ ,  $R_{\rm sh}$  et  $V_{\rm bi}$  sur le signal. Ceci a étendu notre compréhension du comportement OCVD. Ensuite, en utilisant un algorithme d'optimisation, toujours sous Python, nous avons fait de la mesure OCVD une méthode polyvalente. Effectivement, grâce à cet algorithme d'optimisation, nous pouvons ajuster une courbe expérimentale à partir de plusieurs variables d'ajustement. Ces variables d'ajustement sont  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_{\text{l}}$ ,  $R_{\text{sh}}$  et  $V_{\text{bi}}$ . Avant de confronter notre modèle à l'expérience, nous l'avons confronté à la simulation TCAD dans des homojonctions p-n en silicium et en GaAs. Nous avons obtenu une RMSE< 0.25 % pour les deux matériaux et pu constater que le modèle était incomplet. D'une part parce qu'il ne prend pas en compte le régime de forte injection et d'autre part parce que l'influence du circuit et notamment du MOSFET, sur le signal n'est pas prise en compte. Enfin, en utilisant ce modèle, nous avons pu néanmoins extraire les grandeurs caractéristiques telles que  $\tau_{\text{OCVD}}$ ,  $N_1$  et  $R_{\text{sh}}$  d'une diode en silicium dont nous ne connaissions pas le design avec RMSE<1,1 %. Les valeurs de  $N_1$  et de  $R_{\rm sh}$  sont proches de celles déterminées expérimentalement par I-V et C-V. Ces résultats sont d'une importance majeures parce qu'ils démontrent pour la première fois, la polyvalence de la méthode OCVD en terme de grandeurs caractéristiques extractibles. De plus, ces résultats permettent une mesure de la durée de vie sans obligation apparente d'une région (ii) (la région linéaire) ce qui rend l'extraction "non-subjective".

## Perspectives

Les différents travaux de recherches menés au long de ces travaux de thèse ont tous ouvert des perspectives pour le futur, tant pour comprendre davantage la méthode que pour améliorer le modèle développé sous Python.

En ce qui concerne le travail de simulation TCAD et l'influence du design (épaisseur du bulk et du dopage de l'émetteur) sur le signal OCVD, nous avons pu constater que les mesures par OCVD de la durée de vie des électrons et des trous n'offrent pas la même précision d'extraction. D'autre part, dans le GaAs, l'extraction de la durée de vie des électrons est sur-estimée et celle des trous sous-estimée, alors qu'elle est toujours sous-estimée dans le silicium. La première explication concerne la différence de mobilité entre les électrons et les trous dans le GaAs qui est plus importante que dans le silicium. Il serait alors intéressant d'étudier davantage cette hypothèse et de réfléchir à la manière dont il serait possible de la vérifier. Une première approche consisterait à réaliser ces deux campagnes de simulation (influence de  $x_{\text{bulk}}$  et de  $N_{\text{e}}$ ) dans le GaSb puisque comme le GaAs, ce matériau présente une asymétrie de mobilité entre les électrons et les trous très importante. D'après les résultats obtenus, plus l'épaisseur du bulk est importante et moins les recombinaisons au contact du bulk sont importantes. Cependant, cela représente des épaisseurs trop importantes (plusieurs fois la longueur de diffusion), qui ne sont pas toujours réalisables. Il serait alors intéressant de développer un design dédié à la mesure OCVD. L'étude d'une jonction Schottky pour l'OCVD serait également une approche intéressante puisqu'elle permet en théorie de réduire la vitesse de recombinaisons à l'interface métal/semiconducteur et donc de réduire l'influence des recombinaisons à l'interface entre le bulk et le contact électrique du bulk.

Les résultats obtenus expérimentalement dans le GaSb sont décevants de premier abord puisque nous n'avons pas pu extraire la durée de vie par OCVD. Néanmoins ils ont permis d'identifier les problèmes auxquelles la technique doit faire face pour espérer mesurer de faibles durées de vie. Pour commencer, il est alors indispensable de développer une diode anti-retour au temps de blocage ultra-rapide. Pour cela, la diode anti-retour doit donc présenter certaines propriétés, telles qu'une durée de vie très faible, un courant inverse et une capacité de la ZCE faibles également. Il est possible d'y parvenir en jouant sur les défauts présents dans la structure, sur le dopage et sur la surface. Le dopage et la surface sont susceptibles d'influencer le courant inverse et la capacité de la ZCE. En effet, d'après la théorie, plus ils sont faibles et plus la capacité de la ZCE et le courant inverse sont faibles. En revanche, le courant en polarisation direct qui peut traverser la diode anti-retour est également réduit, ce qui peut être une limite pour caractériser des échantillons de grande surface. Ce courant est très important puisqu'avec le montage parallèle nous travaillons avec une source de courant. Il serait donc intéressant d'avoir plusieurs diodes anti-retour de différentes surfaces qui soient adaptées à la taille de l'échantillon que nous souhaiterions caractériser.

Ensuite, une seconde platine de test avec le montage série doit être fabriquée afin de pouvoir réaliser dans les mêmes conditions que le montage parallèle, des mesures OCVD. Cependant, avec le montage série, les conditions de circuit ouvert sont assurées par le MOSFET. Il faudrait par conséquent trouver un MOSFET ayant un temps de commutation le plus faible possible puisqu'il est actuellement de 24 ns, soit plus grand que celui de la diode anti-retour. Pour terminer, un traitement du signal OCVD doit être réalisé afin de réduire le bruit qui est présent lorsque l'on mesure le signal à de petites échelles de temps.

Il est également nécessaire d'améliorer la modélisation réalisée sous Python en utilisant le modèle équivalent à deux diodes le cas échéant, pour tenir compte du régime de forte injection et des recombinaisons/générations dans la ZCE. Cependant, un modèle qui se complexifie intègre de nouvelles variables d'ajustement. De plus, nous avons constaté que l'ajustement de  $V_{\rm bi}$  n'a pas donné de résultat cohérent. Afin d'augmenter la précision des résultats il serait donc nécessaire d'étudier les différents algorithmes d'optimisation et en particulier ceux qui autorisent le bornage des variables d'ajustement.

Enfin, en comparant notre modèle développé sous Python à la simulation TCAD, nous avons constaté que les résultats obtenus étaient légèrement différents. Cela peut venir du manque de précision du modèle et l'influence du circuit et notamment du MOSFET sur le signal OCVD. Il est donc nécessaire de mener une étude approfondie sur les effets capacitifs et résistifs du MOSFET, et plus globalement du circuit sur le signal OCVD. La future étude pourrait tout d'abord explorer le modèle SPICE niveau 1 du MOSFET (modèle de Shichman-Hodges) [128] avec son modèle capacitif de Meyer [133].

Ce travail de modélisation OCVD sous Python ouvre la perspective de mesurer de faibles durées de vie dans des semiconducteurs tels que les III-V. En effet, jusqu'à maintenant l'extraction de la durée de vie par OCVD dans des semiconducteurs à faible durée de vie (<10 ns) était très ambiguë puisque bien souvent la région (ii) (ou région linéaire) n'était pas clairement identifiable. Le modèle développé dans cette thèse permet d'extraire la durée de vie sans qu'une partie linéaire soit apparente. Cette ouverture représente sans aucun doute un intérêt majeur pour la communauté scientifique.

# Communications

## Articles

M. Mews, A. Lemaire and L. Korte, *Sputtered tungsten oxide as hole contact for silicon heterojunction solar cells*, **IEEE Journal of Photovoltaics**, septembre 2017.

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel and A. Dollet, *TCAD Simulated OCVD Signal on Silicon and Gallium Arsenide p-n Junctions : Design Influences on Lifetime Extraction*, en cours de soumission.

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel, H. Duval and A. Dollet, *Open-Circuit Voltage Decay :* Moving to a Flexible Method of Characterization, en cours de soumission.

## Présentations orales

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel and A. Dollet, *Design optimization of CPV solar cells* based on AlGaAsSb through lifetime measurement by simulated OCVD, colloque doctoral international SOLLAB, Berlin, Germany, mai 2017.

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel and A. Dollet, Si and GaAs PV junction design influence on lifetime extractions by OCVD TCAD simulation. Comparison to GaAs experimental characterization, conférence internationale i-PVTC, Cassis, France, septembre 2018.

### Posters

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel and A. Dollet, *Design optimization of CPV solar cells* based on AlGaAsSb through lifetime measurement by simulated Open-Circuit Voltage Decay, conférence nationale JNES/DERBI, Perpignan, France, juin 2017.

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel and A. Dollet, La "durée de vie" des électrons : un paramètre clef pour l'optimisation des cellules photovoltaïques (PV), congrès doctoral national de l'UPVD, Perpignan, France, octobre 2017.

A. Lemaire, A. Perona, M. Caussanel and A. Dollet, *Si and GaAs PV junction design influence on lifetime extractions by OCVD TCAD simulation*, école thématique internationale "Physics of solar cells : from basics to nanoscience", Les Houches, France, mars 2018.

# Bibliographie

- R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 18, p. 183516, Apr. 2007. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2734507
- M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (Version 53)," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 27, no. 1, pp. 3–12, 2019. [Online]. Available : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3102
- [3] F. Dimroth, T. N. D. Tibbits, M. Niemeyer, F. Predan, P. Beutel, C. Karcher, E. Oliva, G. Siefer, D. Lackner, P. Fuß-Kailuweit, A. W. Bett, R. Krause, C. Drazek, E. Guiot, J. Wasselin, A. Tauzin, and T. Signamarcheix, "Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 6, no. 1, pp. 343–349, Jan. 2016.
- [4] S. Parola, A. Vauthelin, F. Martinez, J. Tournet, J. El Husseini, J. Kret, E. Qbesnel, Y. Rouillard, E. Tournié, and Y. Cuminal, "Investigation of antimonide-based semiconductors for high-efficiency multi-junction solar cells," in 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)(A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). IEEE, 2018, pp. 0937–0942.
- [5] E. Giudicelli, "Evaluation d'une filiere technologique de cellules photovoltaïques multijonctions à base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb pour applications aux très fortes concentrations solaires," Ph.D. dissertation, Université de Montpellier, IES Montpellier, 2016.
- [6] Y. Cuminal, E. Giudicelli, and F. Martinez, "Multiple-junction photovoltaic cell based on antimonide materials," US Patent US20170110611A1, Apr., 2017. [Online]. Available : https://patents.google.com/patent/US20170110611A1/en
- [7] Y. Rouillard, "When sun meets antimony : Antimonides-based solar cells," i-PVTC Cassis, Sep. 2018.

- [8] J. Tournet, S. Parola, A. Vauthelin, D. Montesdeoca Cardenes, S. Soresi, F. Martinez, Q. Lu, Y. Cuminal, P. Carrington, J. Décobert, A. Krier, Y. Rouillard, and E. Tournié, "GaSb-based solar cells for multi-junction integration on Si substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, pp. 444–450, Mar. 2019. [Online]. Available : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024818305609
- [9] S. et vie, "Système solaire, les nouvelles merveilles," Science & Vie, no. 280, Sep. 2017. [Online]. Available : https://www.science-et-vie.com/ index-des-anciens-numeros-hors-series-de-science-vie/n-280
- [10] IEA, "World Energy Outlook 2018," International Energy Agency, Tech. Rep., 2019.
- [11] A.-E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous influence des rayons solaires," Académie des sciences, Tech. Rep. 9, 1839.
- [12] C. E. Fritts, "On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use," *American Journal of Science*, vol. Series 3 Vol. 26, no. 156, pp. 465–472, Jan. 1883. [Online]. Available : http://www.ajsonline.org/content/s3-26/156/465
- [13] —, "On the fritts selenium cells and batteries," Journal of the Franklin Institute, vol. 119, no. 3, pp. 221–232, Mar. 1885. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016003285904260
- [14] W. Shockley, "The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors," *Bell Labs Technical Journal*, vol. 28, no. 3, pp. 435–489, 1949.
- [15] R. L. Easton and M. J. Votaw, "Vanguard I IGY Satellite (1958 Beta)," Review of Scientific Instruments, vol. 30, no. 2, pp. 70–75, Feb. 1959. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1716492
- [16] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nature Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17032, May 2017. [Online]. Available : https://www.nature.com/articles/nenergy201732
- [17] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, "Photovoltaic materials : Present efficiencies and future challenges," *Science*, vol. 352, no. 6283, p. aad4424, 2016.
- [18] W. Shockley, "Problems related to PN junctions in silicon," Solid-State Electronics, vol. 2, no. 1, pp. 35–67, 1961. [Online]. Available : http://ac.els-cdn.com/0038110161900545/
  1-s2.0-0038110161900545-main.pdf?\_tid=85d65cf2-313b-11e6-bbd1-00000aab0f27& acdnat=1465804420\_5ce55034046f220cd1fb279190c00090
- [19] NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart," Aug. 2019. [Online]. Available : https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

- [20] S. Philipps, B. Burger, K. Kiefer, C. Kost, S. Nold, R. Preu, J. Rentsch, T. Schlegl, G. Stryi-Hipp, G. Willeke, H. Wirth, and W. Warmuth, "Photovoltaics report," Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, Tech. Rep., 2019. [Online]. Available : https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/ studies/Photovoltaics-Report.pdf
- [21] IEA, "Electricity statistics," 2019. [Online]. Available : https://www.iea.org/statistics/ electricity/
- [22] P. Würfel and U. Würfel, Physics of solar cells : from basic principles to advanced concepts, 3rd ed. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, oCLC : 936776657.
- [23] U. Würfel, A. Cuevas, and P. Würfel, "Charge Carrier Separation in Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 5, no. 1, pp. 461–469, Jan. 2015.
- [24] A. Martí and G. L. Araújo, "Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 43, no. 2, pp. 203–222, Sep. 1996. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/0927024896000153
- [25] F. Dimroth S. "High-Efficiency and Kurtz, Multijunction Solar Cells," MRSvol. 2007. Bulletin, 32.no. 3. pp. 230 - 235. Mar. [Online]. Available : https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/ highefficiency-multijunction-solar-cells/CC6DE62AC25FFB9C37A031CCBE978F08
- [26] A. Vossier, A. Riverola, D. Chemisana, A. Dollet, and C. A. Gueymard, "Is conversion efficiency still relevant to qualify advanced multi-junction solar cells?" *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 25, no. 3, pp. 242–254, 2017. [Online]. Available : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.2853
- [27] H. Mathieu and H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition : Cours et exercices corrigés. Dunod, 2009.
- [28] G. Flamant, Fours solaires. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [29] D. K. Schroder, "Carrier lifetimes in silicon," *IEEE transactions on Electron Devices*, vol. 44, no. 1, pp. 160–170, 1997.
- [30] F. Stern and J. M. Woodall, "Photon recycling in semiconductor lasers," Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 9, pp. 3904–3906, Sep. 1974. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1663884
- [31] W. Shockley and W. T. Read Jr, "Statistics of the recombinations of holes and electrons," *Physical review*, vol. 87, no. 5, p. 835, 1952.
- [32] R. N. Hall, "Electron-hole recombination in germanium," *Physical review*, vol. 87, no. 2, p. 387, 1952.

- [33] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells : a review," Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, Sep. 2000. [Online]. Available : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1099-159X(200009/10)8:5<473:: AID-PIP337>3.0.CO;2-D/abstract
- [34] Y. R. Nosov, Switching in Semiconductor Diodes, ser. Monographs in Semiconductor Physics. Springer US, 1969. [Online]. Available : //www.springer.com/us/book/ 9781468481938
- [35] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Tunnel oxide passivated contacts as an alternative to partial rear contacts," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 131, pp. 46–50, Dec. 2014. [Online]. Available : http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024814003249
- [36] J. I. Pankove and M. L. Tarng, "Amorphous silicon as a passivant for crystalline silicon," Applied Physics Letters, vol. 34, no. 2, p. 156, 1979. [Online]. Available : http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/34/2/10.1063/1.90711
- [37] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, and Y. Kuwano, "Development of new aSi\_csi Heterojunction solar cells ACJ\_hit.pdf," *Applied Physics Letters*, 1992.
- [38] W. D. Eades and R. M. Swanson, "Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si-SiO 2 interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. 11, pp. 4267–4276, Dec. 1985. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.335562
- [39] M. J. Kerr and A. Cuevas, "Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers," *Semiconductor science and technology*, vol. 17, no. 1, p. 35, 2001.
- [40] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, Levinshtein M. Rumyantsev S. Shur M.-Handbook series on semiconductor parameters. Volume 1, ser. Handbook series. World Scientific, 1996, vol. 1.
- [41] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, p. 4930, 2003. [Online]. Available : http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/94/8/10.1063/1.1610231
- [42] J. Dziewior and W. Schmid, "Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 5, pp. 346–348, Sep. 1977. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.89694
- [43] M. Ochoa, C. Algora, P. Espinet-González, and I. García, "3-D modeling of perimeter recombination in GaAs diodes and its influence on concentrator solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 48–58, Jan. 2014. [Online]. Available : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481300408X

- [44] A. Luque López and S. Hegedus, Eds., *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 2nd ed. Chichester : Wiley, 2011, oCLC : 845812578.
- [45] D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2006, oCLC: 254501000.
- [46] D. T. Stevenson and R. J. Keyes, "Measurement of Carrier Lifetimes in Germanium and Silicon," Journal of Applied Physics, vol. 26, no. 2, p. 190, 1955. [Online]. Available : http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/26/2/10.1063/1.1721958
- [47] D. Klein, F. Wuensch, and M. Kunst, "The determination of charge-carrier lifetime in silicon," *physica status solidi* (b), vol. 245, no. 9, pp. 1865–1876, 2008. [Online]. Available : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.200879544
- [48] R. A. Sinton and T. Mankad, "Contactless carrier-lifetime measurement in silicon wafers, ingots, and blocks," *Measurement*, pp. 1–14, 2009.
- [49] G. L. Miller, "US4286215.pdf," USA Patent US4286215, Aug., 1981.
- [50] T. Tiedje, J. I. Haberman, R. W. Francis, and A. K. Ghosh, "An rf bridge technique for contactless measurement of the carrier lifetime in silicon wafers," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 5, pp. 2499–2503, May 1983. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.332368
- [51] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, "A contactless minority lifetime probe of heterostructures, surfaces, interfaces and bulk wafers," *Solid-State Electronics*, vol. 35, no. 3, pp. 261–267, Mar. 1992. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/003811019290230A
- [52] R. A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings, "Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization," in *Photovoltaic Specialists Conference*, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE. IEEE, 1996, pp. 457–460.
  [Online]. Available : http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\_all.jsp?arnumber=564042
- [53] R. A. Sinton and A. Cuevas, "Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 17, p. 2510, 1996. [Online]. Available : http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/69/17/10.1063/1.117723
- [54] S. Instruments, "User Manual WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester," 2016.
- [55] D. H. Macdonald, "Recombinaison and trapping in multicrystalline silicon solar cells," Ph.D. dissertation, The Australian National University, The Australian National University, May 2001.
- [56] H. Nagel, C. Berge, and A. G. Aberle, "Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors," *Journal*

of Applied Physics, vol. 86, no. 11, pp. 6218–6221, Dec. 1999. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.371633

- [57] M. Kunst and G. Beck, "The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 10, pp. 3558–3566, Nov. 1986. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.337612
- [58] P. Grunow and M. Kunst, "Optoelectronic characterization by photothermal deflection : Single-crystalline semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 6, pp. 2767–2772, Mar. 1995. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.358746
- [59] J. Schmidt, P. Pohl, K. Bothe, and R. Brendel, "Advances in Contactless Silicon Defect and Impurity Diagnostics Based on Lifetime Spectroscopy and Infrared Imaging," Advances in OptoElectronics, vol. 2007, pp. 1–9, 2007. [Online]. Available : http://www.hindawi.com/journals/aoe/2007/092842/abs/
- [60] M. Boulou and D. Bois, "Cathodoluminescence measurements of the minority-carrier lifetime in semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4713–4721, Nov. 1977. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.323537
- [61] R. K. Ahrenkiel, Ed., Minority carriers in III-V semiconductors : physics and applications, ser. Semiconductors and semimetals. Boston : Acad. Press, 1993, no. 39, oCLC : 831927722.
- [62] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, and W. Warta, "Photoluminescence imaging of silicon wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 4, p. 044107, Jul. 2006. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2234747
- [63] S. Shirakata and T. Nakada, "Time-resolved photoluminescence in Cu(In,Ga)Se2 thin films and solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6151–6154, May 2007. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609006015744
- [64] R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlavy, and T. Hanak, "Photoluminescence lifetime in heterojunctions," *Solar Cells*, vol. 24, no. 3-4, pp. 339–352, 1988.
- [65] R. K. Ahrenkiel, B. M. Keyes, and D. J. Dunlavy, "Intensity-dependent minority-carrier lifetime in III-V semiconductors due to saturation of recombination centers," *Journal of applied physics*, vol. 70, no. 1, pp. 225–231, 1991.
- [66] R. K. Ahrenkiel, "Measurement of minority-carrier lifetime by time-resolved photoluminescence," *Solid-State Electronics*, vol. 35, no. 3, pp. 239–250, 1992.
- [67] E. Yablonovitch, T. Gmitter, R. M. Swanson, and Y. H. Kwark, "A 720 mV open circuit voltage SiOx : c-Si : SiOx double heterostructure solar cell," *Applied Physics Letters*, vol. 47, no. 11, pp. 1211–1213, 1985. [Online]. Available : http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/47/11/10.1063/1.96331

- [68] Y.-T. Cheng, J.-J. Ho, S.-Y. Tsai, Z.-Z. Ye, W. Lee, D.-S. Hwang, S.-H. Chang, C.-C. Chang, and K. L. Wang, "Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells," *Solar Energy*, vol. 85, no. 1, pp. 87–94, Jan. 2011. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X10003269
- [69] J. P. Boyeaux, M. Gavand, L. Mayet, H. Soumana, and A. Laugier, "Light beam induced current mapping applied to the characterization of tandem and polycrystalline GaAs devices," in *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1991.* IEEE, 1991, pp. 409–414.
- [70] S. A. Galloway, P. R. Edwards, and K. Durose, "Characterisation of thin film CdS/CdTe solar cells using electron and optical beam induced current," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 57, no. 1, pp. 61–74, 1999.
- [71] L. Lombez, D. Ory, M. Paire, A. Delamarre, G. El Hajje, and J. F. Guillemoles, "Micrometric investigation of external quantum efficiency in microcrystalline CuInGa(S,Se)2 solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 32–36, Aug. 2014. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609014007056
- [72] P. Würfel, T. Trupke, T. Puzzer, E. Schäffer, W. Warta, and S. W. Glunz, "Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 12, p. 123110, Jun. 2007. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2749201
- [73] D. E. Ioannou and C. A. Dimitriadis, "A SEM-EBIC minority-carrier diffusion-length measurement technique," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 29, no. 3, pp. 445–450, 1982.
- [74] C. Hu and C. Drowley, "Determination of diffusion length and surface recombination velocity by light excitation," *Solid-State Electronics*, vol. 21, no. 7, pp. 965–968, Jul. 1978.
  [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110178902952
- [75] B. R. Gossick, "On the Transient Behavior of Semiconductor Rectifiers," Journal of Applied Physics, vol. 26, no. 11, pp. 1356–1365, Nov. 1955. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1721908
- [76] S. R. Lederhandler and L. J. Giacoletto, "Measurement of minority carrier lifetime and surface effects in junction devices," *Proceedings of the IRE*, vol. 43, no. 4, pp. 477–483, 1955. [Online]. Available : http://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4055436/
- [77] L. W. Davies, "The use of P-L-N structures in investigations of transient recombination from high injection levels in semiconductors," *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, no. 11, pp. 1637–1642, Nov. 1963.
- [78] E. M. Pell, "Recombination rate in germanium by observation of pulsed reverse characteristic," *Physical Review*, vol. 90, no. 2, p. 278, 1953.

- [79] A. Quilliet and P. Gosar, "L'effet photovoltaique de surface dans le silicium et son application à la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires," Journal de Physique et le Radium, vol. 21, no. 7, pp. 575–578, Jul. 1960. [Online]. Available : http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01960002107057500
- [80] A. M. Goodman, "A Method for the Measurement of Short Minority Carrier Diffusion Lengths in Semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 12, pp. 2550–2552, Dec. 1961. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1728351
- [81] E. O. Johnson, "Measurement of Minority Carrier Lifetimes with the Surface Photovoltage," *Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 11, pp. 1349–1353, Nov. 1957.
  [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1722650
- [82] B. H. Rose and H. T. Weaver, "Determination of effective surface recombination velocity and minority-carrier lifetime in high-efficiency Si solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 1, pp. 238–247, Jan. 1983. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.331693
- [83] B. H. Rose, "Minority-carrier lifetime measurements on silicon solar cells using I sc and V oc transient decay," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 559–565, 1984.
- [84] Y. K. Hsieh and H. C. Card, "Recombination in germanium : Voltage-decay experiments on induced-junction devices and validity of the SRH model," *Solid-state electronics*, vol. 27, no. 12, pp. 1061–1066, 1984.
- [85] R. J. Bassett, W. Eulop, and C. A. Hogarth, "Determination of the bulk carrier lifetime in the low-doped region of a silicon power diode, by the method of open circuit voltage decay<sup>†</sup>," *International Journal of Electronics*, vol. 35, no. 2, pp. 177–192, Aug. 1973. [Online]. Available : https://doi.org/10.1080/00207217308938533
- [86] W. B. Berry and P. Longrigg, "Open-circuit voltage decay—measures of amorphous silicon material stability and module degradation," *Solar cells*, vol. 24, no. 3-4, pp. 321–328, 1988.
- [87] J. E. Mahan, T. W. Ekstedt, R. I. Frank, and R. Kaplow, "Measurement of minority carrier lifetime in solar cells from photo-induced open-circuit voltage decay," *IEEE Transactions on Electron devices*, vol. 26, no. 5, pp. 733–739, 1979.
- [88] J. E. Mahan and D. L. Barnes, "Depletion layer effects in the open-circuit-voltage-decay lifetime measurement," *Solid-State Electronics*, vol. 24, no. 10, pp. 989–994, 1981.
   [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110181901246
- [89] L. Castañer, E. Vilamajo, J. Llaberia, and J. Garrido, "Investigations of the OCVD transients in solar cells," *Journal of Physics D : applied Physics*, p. 10, 1981. [Online]. Available : http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/14/10/019/pdf

- [90] L. Castañer, J. Llaberia, J. Garrido, and E. Vilamajo, "Numerical simulation of solar cell OCVD," *Electronics Letters*, vol. 17, no. 20, pp. 745–747, 1981.
- [91] S. M. Sze and K. K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3rd ed. Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2007, oCLC : 255534639.
- [92] R. J. Bassett, "Observations on a method of determining the carrier lifetime in p+-v-n+ diodes," Solid-State Electronics, vol. 12, no. 5, pp. 385–391, May 1969. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003811016990094X
- [93] M. A. Green, "Solar cell minority carrier lifetime using open-circuit voltage decay," Solar cells, vol. 11, no. 2, pp. 147–161, 1984. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379678784900231
- [94] M. Derdouri, P. Leturcq, and A. Munoz-Yague, "A comparative study of methods of measuring carrier lifetime in p-i-n devices," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 27, no. 11, pp. 2097–2101, Nov. 1980.
- [95] S. C. Jain, "Theory of photo induced open circuit voltage decay in a solar cell," Solid-State Electronics, vol. 24, no. 2, pp. 179–183, 1981.
- [96] J. W. Slotboom and H. C. de Graaff, "Measurements of bandgap narrowing in Si bipolar transistors," *Solid-State Electronics*, vol. 19, no. 10, pp. 857–862, Oct. 1976. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110176900435
- [97] J. W. Slotboom, "The pn-product in silicon," Solid-State Electronics, vol. 20, no. 4, pp. 279–283, Apr. 1977. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/0038110177901083
- [98] R. Gopal, R. Dwivedi, and S. K. Srivastava, "Theoretical investigations of experimentally-observed Open-Circuit Voltage-Decay (OCVD) curves," *Solid-State Electronics*, vol. 26, no. 11, pp. 1101–1109, Nov. 1983. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110183900096
- [99] P. G. Wilson, "Recombination in silicon p-\$\pi\$-n diodes," Solid-State Electronics, vol. 10, no. 2, pp. 145–154, Feb. 1967. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110167900329
- [100] S. C. Jain and R. Muralidharan, "Effect of emitter recombinations on the open circuit voltage decay of a junction diode," *Solid-State Electronics*, vol. 24, no. 12, pp. 1147–1154, 1981.
- [101] S. C. Joshi and C. M. Singal, "Minority carrier life-time determination from steady state and transient response of a solar cell under illumination," *International Journal of Electronics*, vol. 52, no. 4, pp. 381–403, Apr. 1982. [Online]. Available : https://doi.org/10.1080/00207218208901443

- [102] M. A. Green, "Minority carrier lifetimes using compensated differential open circuit voltage decay," *Solid-state electronics*, vol. 26, no. 11, pp. 1117–1122, 1983.
- [103] E. K. Banghart and J. L. Gray, "Extension of the open-circuit voltage decay technique to include plasma-induced bandgap narrowing," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 39, no. 5, pp. 1108–1114, 1992.
- [104] R. A. Sinton and A. Cuevas, "A QSS open circuit voltage method for solar cell characterization," in *European PV solar energy conference*, 2000. [Online]. Available : http://www.sintoninstruments.com/PDFs/sinton-epvsc16-pcd.pdf
- [105] S. Bellone, H.-C. Neitzert, and G. Domenico Licciardo, "Modelling and characterisation of the OCVD response at an arbitrary time and injection level," *Solid-State Electronics*, vol. 48, no. 7, pp. 1127–1131, Jul. 2004. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110104000292
- [106] S. Bellone, G. D. Licciardo, and H. C. Neitzert, "A novel measurement method of the spatial carrier lifetime profile based on the OCVD technique," in *Proceedings of the 2004 International Conference on Microelectronic Test Structures (IEEE Cat. No.04CH37516)*, Mar. 2004, pp. 111–116.
- [107] P. Dalapati, N. B. Manik, and A. N. Basu, "Effect of temperature on the intensity and carrier lifetime of an AlGaAs based red light emitting diode," *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 9, p. 092001, 2013. [Online]. Available : http://stacks.iop.org/1674-4926/34/i=9/a=092001
- [108] J. Pjencak, A. Vrbicky, L. Harmatha, P. Kudela, and M. Tapajna, "Application of open circuit voltage decay to the characterization of epitaxial layer," *Journal of Electrical Engineering*, vol. 55, no. 9-10, pp. 239–244, 2004.
- [109] M. Caussanel, A. Canals, S. K. Dixit, M. J. Beck, A. D. Touboul, R. D. Schrimpf, D. M. Fleetwood, and S. T. Pantelides, "Doping-Type Dependence of Damage in Silicon Diodes Exposed to X-Ray, Proton, and He\$^{+}\$ Irradiations," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 54, no. 6, pp. 1925–1930, Dec. 2007. [Online]. Available : http://ieeexplore.ieee.org/document/4395007/
- [110] J. Vobecký, P. Hazdra, and V. Záhlava, "Open circuit voltage decay lifetime of ion irradiated devices," *Microelectronics Journal*, vol. 30, no. 6, pp. 513–520, Jun. 1999. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0026269298001736
- [111] H. G. Bhimnathwala, S. D. Tyagi, S. Bothra, S. K. Ghandi, and J. M. Borrego, "Lifetime measurements by open circuit voltage decay in GaAs and InP diodes," in *Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE.* IEEE, 1990, pp. 394–398.

- [112] A. Zemel and M. Gallant, "Carrier lifetime in InP/InGaAs/InP by open-circuit voltage and photoluminescence decay," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 2, pp. 1094–1100, Jul. 1995. [Online]. Available : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.360342
- [113] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, "Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements," *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 8, pp. 859–864, 2003. [Online]. Available : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.200200615
- [114] O. Marcelot and P. Magnan, "Comparison between TCAD simulated and measured carrier lifetimes in CMOS photodiodes using the Open Circuit Voltage Decay method," *Solid-State Electronics*, vol. 81, pp. 135–139, Mar. 2013. [Online]. Available : http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038110112003577
- [115] D. Kiermasch, A. Baumann, M. Fischer, V. Dyakonov, and K. Tvingstedt, "Revisiting lifetimes from transient electrical characterization of thin film solar cells; a capacitive concern evaluated for silicon, organic and perovskite devices," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 3, pp. 629–640, 2018. [Online]. Available : http://xlink.rsc.org/?DOI=C7EE03155F
- [116] L. Torto, A. Cester, N. Wrachien, A. Rizzo, D. Gedefaw, M. R. Andersson, M. Seri, and M. Muccini, "Application of an Open-Circuit Voltage Decay Model to Compare the Performances of Donor Polymers in Bulk Heterojunction Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 8, no. 2, pp. 517–524, Mar. 2018. [Online]. Available : http://ieeexplore.ieee.org/document/8286863/
- [117] J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, and I. Mora-Seró, "Determination of Rate Constants for Charge Transfer and the Distribution of Semiconductor and Electrolyte Electronic Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells by Open-Circuit Photovoltage Decay Method," Journal of the American Chemical Society, vol. 126, no. 41, pp. 13550–13559, Oct. 2004. [Online]. Available : https://doi.org/10.1021/ja047311k
- M. Deshmukh and J. Nagaraju, "Measurement of CuInSe2 solar cell AC parameters," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 85, no. 3, pp. 407–413, Jan. 2005. [Online]. Available : http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024804002466
- [119] J. Yang and X. Zhong, "CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% fabricated from quantum dots prepared in aqueous media," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 42, pp. 16553–16561, Oct. 2016. [Online]. Available : https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta07399a
- [120] K. Price, K. Cooper, and C. Lacy, "Open-circuit voltage decay in CdTe/CdS solar cells," MRS Online Proceedings Library Archive, vol. 865, 2005.

- [121] M. P. Deshmukh, R. A. Kumar, and J. Nagaraju, "Measurement of solar cell ac parameters using the time domain technique," *Review of scientific instruments*, vol. 75, no. 8, pp. 2732–2735, 2004.
- [122] P. C. Ariel, M. A. Cappelletti, and E. L. P. y Blanca, "A computerized method for carrier lifetime measurement in PN junctions at high and low-level injection," in 2010 Argentine School of Micro-Nanoelectronics, Technology and Applications (EAMTA). IEEE, 2010, pp. 87–93.
- [123] Synopsys, "Sentaurus device user guide," 2015.
- [124] L. Nagel, "SPICE : Simulation Program With Integrated Circuit Emphasis," 1973.
   [Online]. Available : http://bwrcs.eecs.berkeley.edu/Classes/IcBook/SPICE/
- [125] Synopsys, "TCAD," 2019. [Online]. Available : https://www.synopsys.com/silicon/tcad. html
- [126] ——, "Device Simulation," 2019. [Online]. Available : https://www.synopsys.com/silicon/ tcad/device-simulation.html
- [127] ——, "Sentaurus Structure Editor," 2019. [Online]. Available : https://www.synopsys. com/silicon/tcad/structure-editor.html
- [128] A. Vladimirescu and S. Liu, "The simulation of MOS integrated circuits using SPICE2," CALIFORNIA UNIV BERKELEY ELECTRONICS RESEARCH LAB, Tech. Rep., 1980.
- [129] Synopsys, "Sentaurus mesh user guide," 2015.
- [130] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, "Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 30, no. 7, pp. 764–769, Jul. 1983.
- [131] J. G. Fossum and D. S. Lee, "A physical model for the dependence of carrier lifetime on doping density in nondegenerate silicon," *Solid-State Electronics*, vol. 25, no. 8, pp. 741–747, 1982.
- [132] R. Häcker and A. Hangleiter, "Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon," Journal of Applied Physics, vol. 75, no. 11, pp. 7570–7572, Jun. 1994. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.356634
- [133] J. E. Meyer, "MOS models and circuit simulation," RCA Review, vol. 32, pp. 42–64, 1971.
- [134] K. R. McIntosh, "Lumps, Humps and Bumps : Three Detrimental Effects in the Current-Voltage Curve of Silicon Solar Cells," Ph.D. dissertation, University of New South Wales, 2001.

- [135] S. community, "minimize(method="TNC") SciPy v1.3.0 Reference Guide," 2019.
   [Online]. Available : https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/optimize.minimize-tnc. html#optimize-minimize-tnc
- [136] —, "scipy.integrate.LSODA SciPy v1.3.0 Reference Guide," 2019. [Online]. Available : https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.LSODA. html#scipy.integrate.LSODA
- [137] —, "minimize(method='Nelder-Mead') SciPy v1.3.0 Reference Guide,"
   2019. [Online]. Available : https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/optimize.
   minimize-neldermead.html
- [138] —, "scipy.integrate.odeint SciPy v1.3.0 Reference Guide," 2019. [Online]. Available : https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.odeint.html
- [139] —, "scipy.optimize.minimize SciPy v1.3.0 Reference Guide," 2019. [Online]. Available : https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.minimize. html
- [140] G. Stollwerck, O. V. Sulima, and A. W. Bett, "Characterization and simulation of GaSb device-related properties," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 47, no. 2, pp. 448–457, 2000.
- [141] ioffe, "Electrical properties of Gallium Arsenide (GaAs)," 2019. [Online]. Available : http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/electric.html#Recombination
- [142] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston, "Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature," *IEEE Transactions* on Electron Devices, vol. 29, no. 2, p. 4, 1982. [Online]. Available : https: //ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1482195
- [143] P. Espinet, C. Algora, J. R. Gonzalez, N. Nunez, and M. Vazquez, "Degradation mechanism analysis in temperature stress tests on III-V ultra-high concentrator solar cells using 3d distributed model," *Microelectronics reliability*, pp. 1875–1879, 2010.
- [144] W. Mönch, Semiconductor Surfaces and Interfaces, 3rd ed., ser. Springer series in surface sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2001, no. 26.
- [145] W. Bludau, A. Onton, and W. Heinke, "Temperature dependence of the band gap of silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 4, pp. 1846–1848, Apr. 1974. [Online]. Available : https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1663501
- [146] S. C. Jain and D. J. Roulston, "A simple expression for band gap narrowing (BGN) in heavily doped Si, Ge, GaAs and GexSi1-x strained layers," *Solid-State Electronics*, vol. 34, no. 5, pp. 453–465, 1991. [Online]. Available : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003811019190149S

- [147] Synopsys, "Compact models user guide," 2015.
- [148] P. Espinet-Gonzalez, I. Rey-Stolle, M. Ochoa, C. Algora, I. García, and E. Barrigón, "Analysis of perimeter recombination in the subcells of GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cells," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 7, pp. 874– 882, 2015. [Online]. Available : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.2501
- [149] A. Y. Polyakov, M. Stam, A. G. Milnes, and T. E. Schlesinger, "Electrical properties of GaSb Schottky diodes and pn junctions," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 12, no. 4, pp. 337–343, 1992.
- [150] J.-P. Colinge and F. Van de Wiele, *Physique des dispositifs semi-conducteurs*. Bruxelles : De Boeck Université, 1996, oCLC : 35186190.
- [151] M. Hermle, G. Létay, S. P. Philipps, and A. W. Bett, "Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 16, no. 5, pp. 409–418, 2008. [Online]. Available : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.824
- [152] C. Van Opdorp, "Evaluation of doping profiles from capacitance measurements," Solid-State Electronics, vol. 11, no. 4, pp. 397–406, Apr. 1968. [Online]. Available : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110168900208
- [153] B. R. Chawla and H. K. Gummel, "Transition region capacitance of diffused p-n junctions," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 18, no. 3, pp. 178 195, 1971.
  [Online]. Available : https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1476494

### BIBLIOGRAPHIE

#### Résumé

Mesurer la durée de vie des porteurs minoritaires est indispensable pour optimiser les cellules PV. La méthode OCVD le permet dans une jonction p-n. C'est une technique relativement simple à mettre en place et peu coûteuse comparée à d'autres largement utilisées comme la PCD ou la TRPL. Cependant elle a rarement été employée pour les matériaux III-V puisque les durées de vie sont généralement très faibles (<  $1 \,\mu$ s). Nous nous intéressons aux semiconducteurs III-V puisqu'ils sont utilisés dans les cellules multijonctions dédiées au CPV. Afin de déterminer la durée de vie dans ces matériaux, le signal OCVD doit être modélisé. Pour ce faire, nous avons tout d'abord utilisé la simulation TCAD pour étudier l'influence du design (épaisseur du bulk et dopage de l'émetteur) de jonctions p-n en silicium et en GaAs sur le signal OCVD. Nous avons travaillé sur l'extraction de la durée de vie dans une région spécifique : le bulk. Parallèlement nous avons caractérisé des diodes en GaSb et en GaAs. À l'aide de la simulation TCAD, nous avons ajusté les courbes expérimentales I-V et OCVD. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'importance de la diode anti-retour dans le circuit OCVD. Son temps de blocage doit être inférieur à la durée de vie à mesurer. Enfin, nous avons développé, sur la base du modèle équivalent à une diode en régime transitoire, un modèle sous Python. Il permet de simuler le signal OCVD puis d'ajuster une courbe expérimentale à partir de plusieurs variables d'ajustement ( $\tau_{\text{OCVD}}, N_1$  et  $R_{\text{sh}}$ ). Ce modèle permet également d'examiner l'influence de ces grandeurs sur le signal OCVD et donc d'appréhender davantage le comportement de la mesure.

Mots clés : porteurs de charge minoritaires, durée de vie, décroissance de la tension en circuit ouvert, OCVD, GaSb, GaAs, silicium, simulation, TCAD, Python, CPV, multijonction.

#### Abstract

Minority carrier lifetime measurement is essential to optimize PV solar cells. The OCVD method allows it into p-n junction. Compare to other technics widely used like PCD or TRPL, it is really simple and cheap. However it has been scarcely used for III-V materials mainly due to their low lifetime (< 1 µs). We focus on III-V semiconductors because they are good candidates to multijunction solar cells dedicated to CPV. Nevertheless, the OCVD signal must be simulated in order to extract lifetime in these materials. Therefore, we first used TCAD simulation to study design influence (bulk thickness and emitter doping) of silicon and GaAs p-n junctions on OCVD signal. We examined lifetime extraction in a specific region : the bulk. In parallel, we characterized GaSb and GaAs diodes. Experimental I-V and OCVD curves of GaSb p-n junctions have been fitted by TCAD simulation. It allowed to highlight the blocking diode is of major importance. Its blocking time has to be shorter than measured lifetime. Finally, we developed a model under Python based on transient single-diode model. It enables first to simulate OCVD signal, then to fit experimental curve with several fitting variables ( $\tau_{OCVD}$ ,  $N_1$  et  $R_{sh}$ ). This modelling allowed to study further the variable influences on the signal and thus improved our knowledge on OCVD behaviour.

**Keywords** : minority charge carriers, lifetime, open circuit voltage decay, OCVD, GaSb, GaAs, silicon, simulation, TCAD, Python, CPV, multijunction.