HAL
open science

Caractérisation électrique de nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques

Omar Saket

▶ **To cite this version:**

Omar Saket. Caractérisation électrique de nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS123 . tel-03022460

HAL Id: tel-03022460

https://theses.hal.science/tel-03022460v1

Submitted on 24 Nov 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.

Caractérisation électrique des nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n◦575, Electrical, Optical, Bio:PHYSICS AND ENGINEERING (EOBE)
Spécialité de doctorat : Électronique et Opto-electronique, Nano- et Micro-technologies
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, 91120, Palaiseau, France.
Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 08 Juillet 2020, par

Omar SAKET

Composition du jury:

Jean-Christophe HARMAND Directeur de recherche CNRS, C2N	Président
José PENUELAS Maitre de conférence, École Centrale de Lyon	Rapporteur & Examinateur
Bruno GRANDIDIER Directeur de recherche CNRS, IEMN	Rapporteur & Examinateur
Blandine ALLOING Directeur de recherche CNRS, CRHEA	Examinatrice
François JULIEN Directeur de recherche CNRS, C2N	Examinateur
Maria TCHERNYCHEVA Directeur de recherche CNRS, C2N	Directrice de thèse

Thèse de doctorat

NNT: 2020UPASS123

-

ÉCOLE DOCTORALE
Physique et ingénierie : Electrons, Photons, Sciences du vivant (EOBE)

Titre : Caractérisation électrique des nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques.

Mots clés : Semiconducteur III/V, cellule photovoltaïque, caractérisation, EBIC, Nanotechnologie.

Résumé : Malgré le potentiel des nanofils (NFs) semi-conducteurs pour des applications photovoltaïques, la performance des cellules solaires à NFs reste toujours en deçà de celle des dispositifs à base de couches bidimensionnelles. Pour augmenter l'efficacité de conversion, l'analyse de leurs propriétés jusqu'à l'échelle nanométrique est nécessaire afin de comprendre l'origine des pertes de conversion et trouver des solutions adéquates pour les éliminer. Aujourd'hui avec l'arrivée massive des nanotechnologies il est devenu possible de caractériser des nanofils uniques avec une résolution nanométrique. Dans ce travail de thèse nous analysons des nanofils de semiconducteur III/V avec la microscopie EBIC dans la perspective d'extraire puis d'optimiser leurs paramètres électriques et ainsi améliorer le rendement photovoltaïque. Tout d'abord, des NFs de GaAsP élaborés par épitaxie par jets moléculaires (EJM) ont été caractérisés par des mesures EBIC. Sur des nanofils individuels, mais aussi sur des ensembles de NFs. Les études EBIC nous ont permis tout d'abord de déterminer le type de dopage dans les NFs ainsi que de quantifier la concentration des électrons et des trous. En second lieu, la diffusion des atomes de Be et l'existence d'une coquille parasite autour du coeur des NFs ont été mis en évidence. La seconde partie du travail a été consacré à l'étude de NFs de nitrures crus par EJM assisté par plasma. Les NFs de GaN et d'InGaN ont été étudiés par EBIC, photo- et cathodo-luminescence. La corrélation entre les résultats de ces trois mesures a permis d'extraire la concentration du dopage Mg et Si dans les NFs. L'analyse des NFs de GaN/InGaN a montré que ces nanostructures sont prometteuses pour des applications photovoltaïques.

Title : Electrical characterization of III-V semiconductor nanowires for photovoltaic applications.

Keywords : III/V Semiconductor, photovoltaic cell, characterization, EBIC, Nanotechnology.

Abstract : Despite the potential of semiconductor nanowires (NWs) for photovoltaic applications, the performance of NW solar cells remains far behind the present record efficiency for planar devices. To enhance their photovoltaic conversion efficiency, in-depth analyses of their properties down to the nanoscale are needed to understand the origin of losses and solve the issues. Today with the nanotechnology revolution it became possible to perform characterizations on single NWs with nanoscale resolution. In this PhD work we focus on the analysis of III/V semiconductor nanowires using EBIC microscopy. Two types of materials have been characterized in this thesis. First, GaAsP NWs were developed and characterized by EBIC. The EBIC studies first allowed to determine the doping type in the NWs as well as to quantify the carrier concentration. Secondly, the diffusion of Be atoms and the existence of an unintentional shell around the NW core was demonstrated. The second part of the work was dedicated to the study of nitride NWs. GaN and InGaN NWs were studied by EBIC, photo- and cathode-luminescence. The correlation of the results obtained by these three measurements made it possible to extract the Mg and Si doping concentrations in the NWs. The analysis of InGaN/GaN NWs showed that this type of nanostructures is promising for solar cells.

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

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu ma directrice de thèse, Dr. Maria Tchernycheva, directrice de recherche au centre de nanosciences et nanotechnologies (C2N) pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse mes remerciements également à notre chef d'équipe, M. François Julien, directrice de recherche au C2N, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse.

Un grand merci à tous les membres de notre équipe et en particulier Valerio Pizza, Martina Morassi, Charlermchai Himwas, Nuno Amador et Tiphaine Pennober pour leur aide et leur bonne humeur.

Je Voudrais remercier également le président de jury M. Jean-Christophe Harmand ainsi que tous les membres de jurys pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté d'évaluer cette thèse.

J'adresse aussi des vifs remerciements au personnel de la centrale technologique Universitaire dans laquelle j'ai passé énormément de temps pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques, et en particuliers Fabien Bayle pour l'aide qu'il m'a apporté sur les mesures EBIC.

Une mention particulière à Sophie Bouchoule et Laurence Stéphane de l'école doctorale pour m'avoir aidé dans les démarches administratives surtout pendant la première expérience avec ADUM.

Table des matières

Liste des figures **ix**

Liste des tableaux **xv**

1 Préface **1**

Préface **1**

2 Introduction générale **5**

2.1 Introduction 5
2.2 Notions fondamentales sur les cellules photovoltaïque 6
2.2.1 Principe de l'effet photovoltaïque 6
2.2.2 Différents types de recombinaisons 7
2.2.2.1 Recombinaison radiative 7
2.2.2.2 Recombinaison non-radiatif 8
2.2.2.3 Recombinaison de surface 8
2.2.3 Modèle électrique d'une cellules photovoltaïque 9
2.2.3.1 Circuit équivalent d'une cellule solaire 9
2.2.4 Spectre solaire 11
2.2.5 Limite de Shockley Queisser 12
2.3 État de l'art des cellules photovoltaïques 13
2.3.1 Filière silicium 13
2.3.2 Cellules multi-jonction 14
2.3.3 Cellule tandem à base de semi-conducteurs III-V/Si 15
2.4 Nanofils pour la nouvel génération des cellules solairs 17
2.4.1 Propriétés physiques des nanofils semi-conducteurs 18
2.5 État de l'art de cellules photovoltaïque à base des NFs 22
2.6 Croissance de nanofils par épitaxie par jets moléculaires 26
2.6.1 Croissance auto-assemblée des nanofils 27
2.6.2 Croissance sélective catalysée des nanofils arséniures-phosphures . . . 29
2.7 Technique de caractérisation avancée pour les nanofils 30
2.7.1 La photoluminescence 31
2.7.2 La microscopie électronique à balayage 32

2.7.3 La cathodoluminescence 34
2.8 Microscopie EBIC 35
2.8.1 Microscopie EBIC pour des jonctions p-n planairs 36
2.8.2 Microscopie EBIC pour des NFs individuels 39
2.9 Objectifs de la thèse 42

3 Étude des jonctions axiales dans des nanofils de GaAsP 43
3.1 Introduction 43
3.2 Croissance sélective des nanofils GaAsP par épitaxie par jets moléculaires . . . 46
3.3 Caractérisation structurale 48
3.4 Les analyses des nanofils individuels par microscopie EBIC 49
3.4.1 Analyse du type de dopage 49
3.4.2 Étude de la jonction p-n et estimation de la concentration du dopage . . 53
3.4.2.1 Étude EBIC en mode top contact 53
3.4.2.2 Étude EBIC en mode contact latéral 54
3.4.2.3 Étude EBIC à différentes tensions de polarisation 55
3.4.2.4 Estimation de la concentration du dopage 57
3.4.3 Étude des jonctions axiales p-i-n: diffusion des atomes du Be 60
3.4.3.1 Étude EBIC du profil de dopage effectif dans les p-i-n sur NFs de GaAsP 61
3.4.4 Étude des NF GaAsP après passivation de surface 63
3.4.4.1 Simulation de l'effet de la passivation de surface sur les profils EBIC 63
3.4.4.2 Analyses EBIC après passivation de surface 66
3.5 Fabrication et caractérisation du dispositif 69
3.5.1 Choix de l'échantillon 69
3.5.2 Fabrication du dispositif à partir de l'ensemble de nanofils 70
3.5.3 Microscopie EBIC en top view 72
3.5.4 Mesures électriques sous illumination 74
3.5.5 L'effet du recuit du contact ITO 77
3.6 Conclusion et perspectives 79

4 Étude électro-optique des jonctions axiales dans des nanofils de nitrure 81
4.1 Introduction 81
4.2 Croissance des NFs GaN 85
4.3 Caractérisation optique des nanofils par photoluminescence 88
4.3.1 Spectre de photoluminescence des NFs monodopés avec du Si et Mg . 88
4.3.2 Spectre de photoluminescence de deux jonctions p-n et n-p 92
4.4 Caractérisation des nanofils par cathodo-luminescence 93
4.5 Caractérisation des nanofils par microscopie EBIC 97
4.6 Estimation des longueurs des diffusions et de la concentration du dopage 103
4.7 Perspectives: propriétés photovoltaïques des nanofils de GaInN 105

4.8 Conclusion 111

5 Conclusion générale et perspectives **113**

Bibliographie **119**

Liste des figures

2.1 a) Principe de la formation de la tension de circuit ouvert; b) Schéma représentatif de la photo-génération et l'effet photovoltaïque. 7
2.2 Schéma représentatif des trois processus de recombinaison dans les semi-conducteurs. 9
2.3 Schéma représentatif du modèle électrique d'une cellule photovoltaïque. 10
2.4 Caractéristique courant-tension I(V) et courbe de puissance d'une cellule photovoltaïque. 11
2.5 Spectre solaire AM0, AM1.5G et AM1.5D [101]; 12
2.6 Limite de rendement de Shockley-Queisser en fonction du gap en considérant le rayonnement AM1.5G [5]. 13
2.7 a) Conversion spectrale pour une cellules GaAs; b) conversion spectrale pour une cellule tandem GaInP/GaAs; c) conversion spectrale pour une cellule triple jonction GaInP/GaAs/Ge [138]. 14
2.8 Spectre solaire et la partie de l'énergie convertie dans une cellule solaire tandem GaAs/Si [5]. 16
2.9 a) Schéma d'une cellule tandem GaAsP/Si fabriquée par l'approche de croissance monolithique; Schéma de deux cellules tandem GaInP/Si (b) et GaAs/Si (c) fabriquées par "wafer bonding" [25]. 17
2.10 Schéma montrant la relaxation des contraintes dans un NF semi-conducteur III-V sur le substrat Si. 18
2.11 a) Schéma représentatif de l'effet du diamètre sur le dopage résiduel (les inserts représentent le courant drain-source en fonction de la tension grille-source) [48]; b) Courbe de l'évolution de la courbure des bandes d'énergies à la surface en fonction du diamètre des NFs [108]. 20
2.12 a) Schéma représentatif de la jonction axiale avec le sens de collecte des charges; b) Schéma représentatif de la jonction radiale avec le sens de collecte des charges 21
2.13 Comparaison entre les NFs de GaAs contenant une jonction p-i-n avec deux diamètres différents 100 nm et 250 nm; a)Variation de V_{oc} pour 6 échantillons; b) Caractéristiques I(V) en obscurité et sous illumination de 1 soleil [147]. . . . 22

2.14 a) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par une approche ascendante ("bottom-up") reproduite de la référence [141]; b) Caractéristique I(V) correspondante aux NFs du panel(a) sous 1 soleil; c) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par l'approche descendante ("top-down") reproduite de la référence [23]; d) Caractéristique I(V) correspondante aux NFs du panel (c) sous 1 soleil 24
2.15 a) Schéma représentatif de la géométrie du NF utilisée dans le modèle [76]; b) Caractéristique J-V sous illumination (1 soleil, AM1,5 G) pour la cellule supérieure en NFs, pour la cellule inférieure en Si et pour les deux cellules connectées en série (NF + Si)[76]: Les courbes en pointillés sont pour une passivation imparfaite et les courbes pleines sont pour une passivation parfaite; c) Paramètres utilisés dans la simulation du modèle présenté dans le panel(a). . 25
2.16 Caractéristique J-V de la cellules tandem des NFs de GaAs/Si sous illumination de 1 soleil [146]. 26
2.17 Schéma de principe d'un réacteur EJM [139]. 28
2.18 Image MEB des deux couches de GaN élaborées sur substrat de Si (111) avec différentes rapport III/V: (a) riche en Ga (b) riche en N; les images sont reproduite de la référence [122]. 29
2.19 a) Schéma représentatif du mécanisme de croissance catalysée par Au [5]; b) Schéma représentatif des étapes de formation de la gouttelette de Ga et la croissance du NF de GaAs [5] 30
2.20 a) Schéma représentatif du processus de photoluminescence; b) Schéma représentatif du banc expérimental utilisé pour les mesure de la photoluminescence [98]. 31
2.21 a) Schéma représentatif des différents constituants d'un microscope électronique à balayage [99]; b)Différents signaux générés suite à l'interaction électrons/matière. 33
2.22 Schéma représentatif du système de mesure CL "Attolight" utilisé dans ce travail de thèse [114]. 35
2.23 a) Processus de collecte des porteurs de charges dans une jonction p-n (courant de dérive et courant de diffusion); Schéma représentatif du montage expérimental d'une mesure EBIC pour les deux configurations: b) montage pour une jonction p-n en configuration transverse; c) montage pour une jonction p-n en configuration planaire 37
2.24 Profils EBIC reproduits à partir de la réf [150] calculés (a) Pour différentes vitesses de recombinaison en coupe transversale (b) Pour différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons; (c) Signal EBIC en fonction de la vitesse de recombinaison de surface. 38
2.25 a) Contacts au nanofil unique réalisés à l'aide d'une lithographie électronique; b) Image de la station 4 pointes Kleindiek PS4 que j'utilise; c) Image du MEB Hitachi SU8000. 39
2.26 Simulation de la variation des valeurs de potentiel interne de la jonction à 1 nm sous la surface [15] 41

3.1 a) Image MEB inclinée à 45° du réseau des NFs GaAsP. L'insertion montre une image à fort grossissement du même échantillon ; b) Image TEM d'un NF GaAsP contenant une jonction p-i-n ; c) Image TEM à fort grossissement du même NF ; d) Cartes EDX de la concentration d'arsenic le long du NF ; e) Idem pour la concentration de phosphore. 49
3.2 a) Schéma de l'excitation par faisceau électronique d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type n; b) Schéma de l'excitation par faisceau électronique d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p 51
3.3 a) Simulation Nextnano[97] de la structure des bandes qui correspond à la structure du 3.2a) calculée pour une hauteur de barrière de 0.7V; b) Simulation Nextnano de la structure des bandes qui correspond à la structure du 3.2 b) calculée pour une hauteur de barrière de 0.7V. 51
3.4 a)Schéma, image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP homogènement dopé Si (barre d'échelle de couleur en A; b)Schéma, image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP homogènement dopé Be (barre d'échelle de couleur en A. 51
3.5 a) Image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP auto-assemblé homogènement dopé Be (barre d'échelle de couleur en Amps; b) Image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP auto-assemblé homogènement dopé Si (barre d'échelle de couleur en Amps). 52
3.6 a) Schéma, image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n en configuration top contact (barre d'échelle de couleur est en Ampères); b) Caractéristique I(V) d'un NF individuel sans irradiation. 54
3.7 a) Schéma, image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n contacté latéralement dans la partie supérieure dopée p; b) Schéma, image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n contacté latéralement dans la partie inférieure dopée n. 55
3.8 Image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n en configuration contact en haut; a) à Vapp=0V; b) à Vapp=-3V; à Vapp=-5V; c) Profils EBIC le long de l'axe du NF à différentes tensions de polarisation inverse; e) Longueur de diffusion des électrons et des trous en fonction de la polarisation inverse. 55
3.9 a) Dérivée du contraste des électrons secondaires (SE) (la ligne en pointillés bleus montre le cas idéal); b) Profil de contraste SE sous une polarisation externe de -4V (Wmax et Wmin sont respectivement le maximum et le minimum de la largeur estimée de la ZCR); c) Profil EBIC à Vapp=0V le long de l'axe du NF, la ligne rouge est l'ajustement exponentiel de la décroissance de courant. Pour réduire le bruit, tous les profils de ligne sont moyennés sur une région large de 20 nm dans la direction normale à l'axe du fil. 58
3.10 Schéma de l'algorithme de résolution du système d'extraction du taux du dopage. 59
3.11 Schéma, image MEB d'un NF individuel et la carte EBIC correspondante pour l'échantillon: a) S4 ; b) S5 ; c) S6. 61

3.12 Trois profils EBIC qui correspondent aux trois cartes EBIC présentées respectivement dans la figure 3.12 a) b) c). 63
3.13 a) Profil EBIC normalisé simulé avec $\tau_n = \tau_p = 4$ ps ; b) Profil EBIC normalisé simulé avec $\tau_n = \tau_p = 540$ ps. 65
3.14 a) Image MEB et carte EBIC (à V_{app}=-4V) d'un NF individuel de l'échantillon S7 contacté sur le sommet; b) Image MEB et carte EBIC (à V_{app}=-4V) d'un NF individuel de l'échantillon S8 contacté sur le sommet 66
3.15 a) Image MEB d'un NF GaAsP de l'échantillon S7 et la carte EBIC correspondante ; b) Profil EBIC d'un NF sans (échantillon S4) et avec (échantillon S7) passivation de surface ; c) Schéma des NFs passivés de l'échantillon S7 ; d) Identique au panneau a) pour l'échantillon S8 ; e) Profil EBIC d'un NF sans (échantillon S6) et avec (échantillon S8) passivation de la surface ; f) Schéma des NFs passivés de l'échantillon S8. 67
3.16 Caractéristique IV d'un NF individuel de l'échantillon S6. 70
3.17 a) Image MEB de l'ensemble des NFs après l'encapsulation avec BCB et gravure RIE; b) Image MEB de l'ensemble des NFs après le dépôt de l'ITO. 71
3.18 a) Image MEB en vue de dessus pour l'ensemble de NFs après le dépôt de l'ITO; b) carte du signal EBIC à Vapp=0 V; c) carte du signal EBIC à Vapp=-1 V; d) carte du signal EBIC à Vapp=-3 V; e) carte du signal EBIC à Vapp=-5 V; f) carte du signal EBIC à Vapp=+3 V. 72
3.19 a) Carte du signal EBIC à V_{app}=-5V; b) Profil EBIC sur une ligne extrait de la carte EBIC à V_{app}=-5V. 73
3.20 Caractéristique courant-tension sans faisceaux d'électrons 74
3.21 a) Caractéristique courant-tension avec et sans éclairage à l'échelle linéaire; b) Caractéristique courant-tension avec et sans éclairage à l'échelle logarithmique. 75
3.22 a) Caractéristique I(V) à différentes puissances d'éclairage (L'insert montre les cartes EBIC à différentes polarisations); b) Caractéristique I(V) sous éclairage et sous irradiation avec le faisceau d'électrons. 76
3.23 a) Image MEB de surface d'un motif rectangulaire d'ITO au-dessus des NFs; b) Carte EBIC correspondante à l'image du panneau a) prise à Vapp=0V; c) Carte EBIC correspondante à l'image du panneau a) prise à Vapp=-5V; d) Carte EBIC correspondante à l'image du panneau a) prise à Vapp=+5V. 77
3.24 Caractéristiques I(V) avant et après le recuit d'ITO : a) échelle linéaire ; b) échelle logarithmique. 78

4.1 Image MEB inclinée à 45° du réseau des NFs GaN dopés Si à T_{si}=1100°C (a), 1150°C (b) et 1200°C (c); Image MEB inclinée à 45° du réseau des NFs GaN dopé Mg à T_{Mg}=375°C (d), 425°C (e), 475°C (f). 86
4.2 a) Image MEB de NFs contenant des jonctions axiales p-n, b) Image MEB des NFs contenant des jonctions axiales n-p 87
4.3 a) Spectre de PL des NFs dopés Si à différente température de cellule de Si T_{Si}, b) Agrandissement sur les émissions de bord de bande entre 2.3 eV et 2.5 eV . 89

4.4 Spectre PL à basse température de NFs dopés Mg à différentes températures de la cellule de Mg T_{Mg} 90
4.5 a) rapport I_{NBE}/I_{Mg} en fonction de T_{Mg} de ce travail, b) rapport I_{NBE}/I_{Mg} en fonction de T_{Mg} reproduite à partir de la ref [63], c) Concentration du dopage en atomes de Mg en fonction de T_{Mg} reproduite à partir de la ref [63] 91
4.6 a) Spectre PL à basse température de l'ensemble de NFs contenant des jonctions p-n axiales, b) Emission NBE qui correspond au spectre du panel a); c) Spectre PL à basse température de l'ensemble de NFs contenant des jonctions n-p axiales, b) Emission NBE qui correspond au spectre du panel c) 93
4.7 a) Image MEB d'un NF dispersé contenant une jonction p-n; b) La carte panchromatique correspondante; d) spectre de CL à différentes positions (de 1 à 10) sur l'axe du NF (Inset: Schéma de la jonction p-n résultante); d) Image MEB d'un NF dispersé contenant une jonction n-p; e) La carte panchromatique correspondante; f) spectres de CL à différentes positions (de 1 à 10) sur l'axe du NF (Inset: Schéma de la jonction n-p résultante) 94
4.8 a) Image MEB d'un NF dispersé contenant une jonction n-p; b) La carte d'excitation correspondante; c) Spectre d'émission à différentes positions (de 1 à 10) sur l'axe du NF (Inset: Schéma de la jonction n-p résultante) 96
4.9 a) Schéma de la structure nominale p-n; b) Image MEB d'un NF individuel (NF1) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; c) Image MEB d'un NF individuel (NF2) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; d) Image MEB d'un NF individuel (NF3) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; e) Image MEB d'un NF individuel (NF4) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; f) Image MEB d'un NF individuel (NF2) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=+3V 97
4.10 Image MEB et cartes EBIC correspondantes pour deux NFs avec contact latéral:(a) EBIC avec contact en haut à V_{app}=-5V; (b) carte EBIC avec contact latéral (position 1) à V_{app}=+5V;(c) carte EBIC avec contact latéral (position 1) à V_{app}=+5V 98
4.11 a) Schéma de la structure nominale n-p; Image MEB d'un NF individuel et la carte EBIC correspondante: (b) NF1 à V_{app}=+3V; (c) NF2 à V_{app}=+3V; (d) NF3 à V_{app}=+3V; (e) NF4 à V_{app}=+3V; (f) NF5 à V_{app}=+3V. 100
4.12 a)Image MEB d'un nanofil individuel et la carte EBIC correspondante à V_{app}=-5V; b) Profil EBIC du NF3 à V_{app}=+3V; c) Profile EBIC du NF4 à V_{app}=+3V; . 101
4.13 a) Caractéristique I(V) du NF individuel contenant une jonction n-p; b) Caractéristique I(V) du NF individuel contenant une jonction n-p 102
4.14 a) Profil EBIC le long de l'axe du NF à V_{app}=+3V; b) Courbe de concentration des donneurs en fonction de celles des accepteurs calculé à partir de ZCE extraite du profil du panneau (a), c) Profils EBIC d'un NF individuel à différentes polarisations inverses. 104

4.15 a) Images MEB en vue de dessus (à gauche) et en vue longitudinale (à droite) des NFs GaN reproduites de la ref[63]: (a) non dopé, (b)T_{Mg}= 430°C; (c)T_{Mg}= 470°C; (d)T_{Mg}= 510°C; (e)T_{Mg}= 550°C; et (f)T_{Mg}= 590°C; Image MEB des NFs de ce travail: (g) NFs non dopé; (h) T_{Mg}= 425°C; (k) T_{Mg}= 475°C 105
4.16 a) Image MEB des NFs GaN avec une insertion InGaN de longueur de 50 nm sur le sommet; b) spectre PL de l'ensemble des NFs du panneau (a) 106
4.17 figure reproduite de la thèse de Dr.Martina Morassi: a) Image MEB des NFs dispersés contenant un segment GaN avec une insertion InGaN de 50 nm; b)) et La carte CL correspondante; c) Spectre CL de chaque de trois nanofils NW1, NW2 et NW3 107
4.18 Image MEB en section transverse de l'ensemble des NFs de GaInN. 108
4.19 a) Images MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF individuel contenant une jonction p-InGaN-n en (a) NF1 à V_{app}=+4V ; (b) NF2 à V_{app}=+2V; (c) NF3 à V_{app}=+3V; (d)NF2 à V_{app}=+4V; 109
4.20 Profil EBIC des NFs du la figure 4.20 a) Profil EBIC du NF1; b) Profile EBIC du NF2; c) Profil EBIC du NF3; d) Profil EBIC du NF4 110

Liste des tableaux

3.1 Tableau illustrant la liste des échantillons étudiés avec le temps de croissance de chaque segment (tc). 48
3.2 Tableau illustrant les paramètres de la gravure sèche. 71
3.3 Tableau illustrant les paramètres de dépôt de l'ITO. 72

1

Préface

Aujourd'hui, le déclin des ressources en combustibles fossiles a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles approches pour trouver des ressources pour l'énergie du futur. L'énergie solaire représente aujourd'hui la plus grande source d'énergie renouvelable. Pour convertir le flux de lumière en énergie électrique des dispositifs appelés cellules photovoltaïques sont utilisés. La recherche dans une telle filière s'avère d'une grande importance économique et écologique.

Plusieurs efforts ont été faits pour réduire le coût et augmenter la performance des cellules photovoltaïques. Aujourd'hui la technologie qui domine le marché est la technologie Si. Cependant, l'efficacité des cellules commerciales à base de Si reste de l'ordre de 24% [100][139], bien loin de la limite de Shockley Queisser. Pour cette raison d'autres approches devraient être explorées afin de réduire le rapport énergie/coût.

Plusieurs autres matériaux ont été explorés comme alternative pour remplacer le Si. Parmi ces matériaux on trouve par exemple le CiGS (alliage de Cuivre indium gallium sélénium), les matériaux organiques et pérovskites. Les matériaux qui ont le plus d'efficacité sont les matériaux inorganiques à base de semi-conducteurs III-V. En effet, les semi-conducteurs III/V ont émergé également comme une solution efficace pour dépasser l'efficacité des cellules Si. Ainsi, le GaAs permet aujourd'hui une efficacité d'environ 29% bien proche de la limite théorique. En revanche le plus grand inconvénient de ces matériaux est le coût élevé de leur fabrication en comparaison avec le Si.

Une nouvelle technologie est apparue cette dernière décade qui peut être une bonne alternative pour aller au-delà de la limite de Shockley-Queisser. Ce sont les nanofils (NFs) semi-conducteurs, qui sont des nanoobjets qui peuvent être élaborés sur un substrat de Si sans former de dislocations. Ainsi un dispositif tandem Si / NFs dépassant la limite de Shockley-Queisser pour une cellule à une simple jonction devient envisageable. Les propriétés optique et électrique de ces nouvelles nanostructures ont motivé la communauté scientifique à investir dans le développement de dispositifs photovoltaïques à base de NFs semi-conducteurs. Dans ce travail de thèse j'étudie les propriétés électrique et optique des NFs de GaN et GaAsP dans la perspective de fabriquer des dispositifs photovoltaïques. Les NFs ont été caractérisés principalement par des mesures sur des NFs individuels par la microscopie EBIC.

Le travail de cette thèse est résumé dans les paragraphes suivants:

Chapitre 1 : Dans ce chapitre je donne dans un premier temps une présentation générale des notions fondamentales régissant le principe des cellules photovoltaïques. Ensuite je discute les cellules multi-jonctions avec une attention particulière sur les cellules tandem. L'intégration des NFs de semi-conducteur III/V pour réaliser des structures tandem est aussi présentée ainsi que l'état de l'art de ce type de dispositifs. A la fin du chapitre je donne une description des outils de caractérisation utilisés dans ce travail et en particulier la microscopie EBIC.

Chapitre 2: Dans ce chapitre j'analyse les NFs de GaAsP. En premier lieu je décris les conditions de croissance des NFs et je donne la liste des échantillons étudiés. La microscopie EBIC a été utilisée pour la caractérisation de tous les NFs étudiés dans ce chapitre. Tout d'abord le type de dopage a été étudié dans les NFs de GaAsP homogènement dopés Si et Be. Dans le

but de faire des dispositifs photovoltaïques à base de ces NFs, deux jonctions p-n et p-i-n ont été élaborées avec différentes conditions de croissance. La caractérisation par microscopie EBIC de ces structures nous a permis d'extraire le dopage et de mettre en évidence la diffusion de Be dans les NFs de GaAsP. Dans le but d'élargir la région de collecte des charges, je présente les résultats de passivation des deux jonctions p-i-n par une coquille GaP autour du cœur du NF. Finalement un macro-dispositif a été fabriqué et étudié par EBIC en mode "vue de dessus" sur l'ensemble de NFs.

Chapitre 3: Dans cette partie j'étudie les propriétés optique et électrique des NFs de nitrure. Une description de la croissance des NFs est présentée au début de chapitre. Les NFs ont été étudiés par trois outils de caractérisation différents : la spectroscopie de photoluminiscence (PL), de cathodoluminiscence et la microscopie EBIC. Tout d'abord, j'ai étudié le dopage dans les NFs de GaN par l'analyse des spectres de photoluminescence. Cette étude a permis d'estimer la concentration des atomes de Mg et de Si. L'étude de la PL nous a permis de choisir les températures adéquates pour l'élaboration de deux jonctions p-n et n-p avec un ordre de dopage inversé. Les mesures sur ces structures nous a permis de mettre en évidence la formation d'une coquille dopé p autour de la partie inférieure des NFs lors de la croissance du segment supérieur dopé Mg. Pour la structure n-p l'analyse du profil EBIC m'a permis d'estimer la concentration des électrons et des trous.

La thèse se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats et dressant les perspectives de ces travaux.

2

Introduction générale

2.1 Introduction

Dans ce chapitre je présente les motivations pour étudier les nanofils de semi-conducteurs III-V et leurs avantages pour les applications photovoltaïques. Tous d'abord je commence par décrire des généralités et je pose les notions fondamentales essentielles pour comprendre le fonctionnement des cellules photovoltaïques. Je dresse ensuite l'état de l'art des cellules multijonctions tandem à base de NFs de matériaux III-V. Ensuite je présente la technique de croissance utilisée dans ce travail, notamment l'épitaxie par jets moléculaires. A la fin du chapitre je décris les techniques de caractérisation appliquées pour analyser les propriétés électro-optiques des NFs individuels. La microscopie de courant induit par faisceaux d'électrons (EBIC) étant la principale technique de caractérisation utilisée dans ce travail, elle sera détaillée dans la section finale

de ce chapitre.

2.2 Notions fondamentales sur les cellules photovoltaïque

2.2.1 Principe de l'effet photovoltaïque

Une cellule solaire est un dispositif opto-électronique capable de transformer les photons incidents en énergie électrique utilisable. Ce dispositif utilise généralement une jonction p-n. En effet, la mise en contact d'un semi-conducteur de type p avec un semi-conducteur de type n permet de créer une région de champ électrique interne à l'interface de la jonction qui aura tendance à séparer les porteurs photogénérés ainsi repoussant les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p. Le dispositif sera composé de trois régions principales : une zone desertée qui contient le champ électrique à l'interface de la jonction dite zone de charge d'espace et deux zones quasi-neutres de part et d'autre de la jonction (ZQN).

L'excitation de la jonction par une source de lumière externe provoque un excès de porteurs de charges le long de la jonction et par suite on a deux cas envisageables. Première-ment lorsque la jonction n'est pas connectée à un circuit externe, la densité de porteurs majoritaires augmente dans les deux ZQN et conduit à un décalage entre les deux niveaux de Fermi dans la région n(E_{fn}) et dans la région p (E_{fp}) qui étaient alignés à l'équilibre thermodynamique, ce décalage est appelé V_{oc} (voir figure 2.1 a)). Cependant, lorsque la jonction est connectée à un charge électrique d'impédance nulle, les porteurs générés dans la jonction vont circuler dans le circuit et les deux quasi-niveau de Fermi auront tendance à s'aligner de nouveau. Le courant obtenu dans ce cas est appelé le courant de court-circuit (I_{ph}) [114].

Le principe de la photo-génération est comme suit (voir figure 2.1 b)):

- les photons ayant une énergie égale à la bande interdite seront absorbés et provoquent ainsi la génération d'une paire électron-trou.

- les photons ayant une énergie supérieure à la bande interdite seront aussi absorbés, cependant dans ce cas ils vont générer une paire électron-trou dans des états d'énergie supérieure en bande de conduction et inférieure en bande de de valence. Ces porteurs auront tendance à perdre leur excès d'énergie par thermalisation (émission de phonons) pendant la phase de relaxation

pour revenir au minimum des bandes d'énergies. C'est la perte par thermalisation.

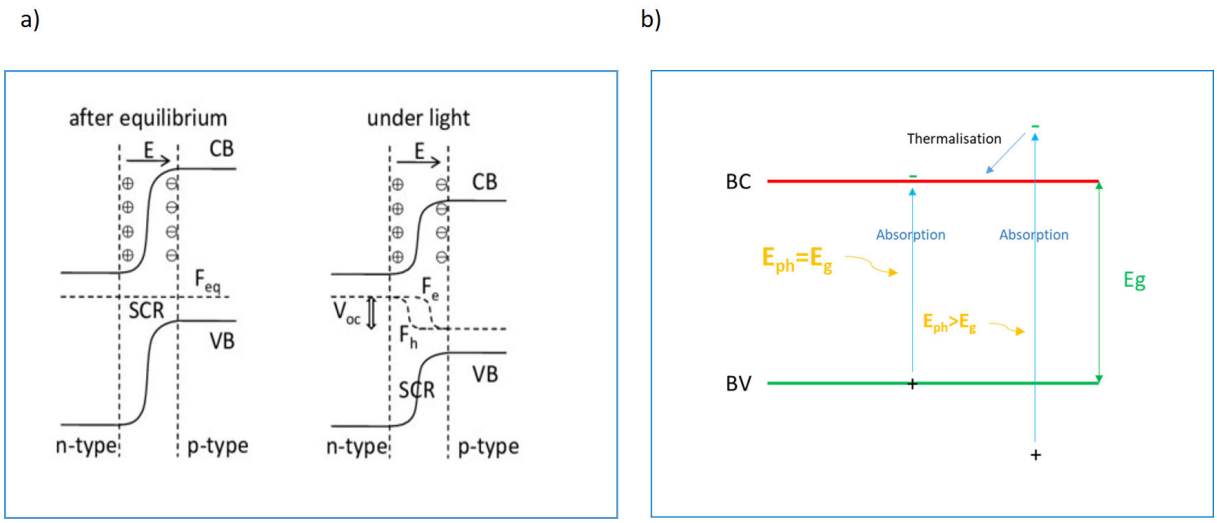


Figure 2.1: a) Principe de la formation de la tension de circuit ouvert; b) Schéma représentatif de la photo-génération et l'effet photovoltaïque.

Parmi les paramètres les plus critiques qui interviennent dans le rendement de la con-version photovoltaïque on trouve la durée de vie des porteurs minoritaires qui peut influencer directement la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et par suite l'efficacité de collecte. Ce paramètre reflète la qualité des matériaux, il est fortement affecté par la densité du dopage et la vitesse de recombinaison de surface.

2.2.2 Différents types de recombinaisons

Différents mécanismes de recombinaison peuvent avoir lieu dans un semi-conducteur et en particulier dans une cellule solaire. Les recombinaisons peuvent dégrader fortement le rendement photovoltaïque. Parmi ces mécanismes on distingue deux types: les recombinaisons radiatives et les recombinaisons non-radiatives (ces dernières comportent une classe de recombinaisons très importantes dans les NFs – les recombinaisons de surface).

2.2.2.1 Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est le processus inverse de la photo-génération : un électron passe de la bande de conduction vers la bande de valence d'un semi-conducteur, rencontre un trou, et les deux porteurs se recombinent en générant un photon avec une énergie égale à la largeur de la bande interdite. Ce phénomène est dominant dans le cas d'un semi-conducteur de bonne

qualité cristalline à bande interdite directe. Il est utilisé pour la fabrication des diodes électroluminescentes, cependant pour une cellule solaire ce processus induit des pertes. Ce phénomène est illustré dans la figure 2.2.

2.2.2.2 Recombinaison non-radiatif

On distingue deux types de recombinaisons non-radiatives: la recombinaison Auger et la recombinaison de Shockley-Read-Hall. La recombinaison Auger est un peu similaire à la recombinaison radiative exceptée que le processus ne mène pas à la génération d'un photon, mais au transfert non-radiatif d'énergie. En effet, le mécanisme implique trois particules, un électron qui se recombine avec un trou dans la bande de valence et donne après son énergie à un troisième électron 2.2).

La deuxième type de recombinaison est la recombinaison assistée par niveau de défaut dite aussi recombinaion SRH (Shockley-Read-Hall), la processus se fait en deux étapes. Tout d'abord, un électron passe de la bande de conduction vers un niveau de piège introduit par des défauts dans le cristal situé entre la bande de conduction et la bande de valence, ensuite si ce dernier rencontre un trou sur le même niveau d'énergie on aura une processus de recombinaison dite recombinaison SRH 2.2).

En général pour les faibles dopages la recombinaison est dominée par le mécanisme SRH, cependant pour les dopages élevés la recombinaison Auger prédomine et la durée de vie des porteurs minoritaire varie proportionnellement à l'inverse du carré du dopage [1].

2.2.2.3 Recombinaison de surface

La recombinaion de surface est liée au défaut introduit par la coupure brutale de la périodicité du réseau cristallin à la surface de semi-conducteur. En effet, en absence de passivation, les atomes à la surface n'ont pas de liaisons covalentes complètes. Les liaisons pendantes introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite qui forment un canal de recombinaison non-radiative efficace. Ce phénomène représente un problème majeur pour les applications photovoltaïques. En pratique, une passivation de surface permet de limiter les effets néfastes des états de surfaces.

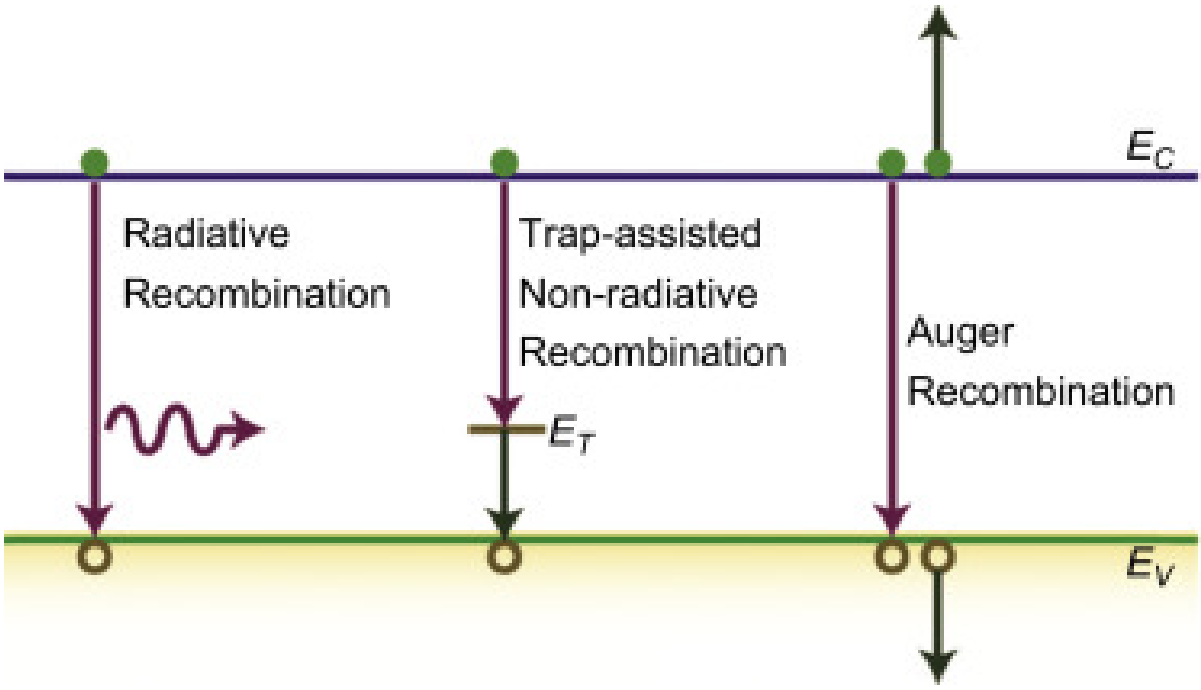


Figure 2.2: Schéma représentatif des trois processus de recombinaison dans les semi-conducteurs.

2.2.3 Modèle électrique d'une cellules photovoltaïque

2.2.3.1 Circuit équivalent d'une cellule solaire

Le modèle d'une cellule solaire idéale consiste en une diode en parallèle avec un générateur de courant. Néanmoins ce modèle ne décrit pas bien le cas réel. Pour pouvoir se rapprocher du cas réel, deux résistances sont ajoutées : une résistance série (Rs) et une résistance parallèle (Rsh) comme présenté dans la figure 2.3.

L'expression de la caractéristique courant-tension d'une jonction sous illumination est donnée par l'expression 2.1. Dans le cas idéal la résistance de série Rs=0 et la résistance parallèle Rsh est infinie.

$$I(V) = I_L - I_0 exp(\frac{q(V + I * Rs)}{K_B T}) - \frac{V + I * Rs}{Rsh} = I_L - I_0(exp(\frac{qV}{K_B T}) - 1). \tag{2.1}$$

Où I_L est le courant photo-généré, I_0 est le courant de saturation et K_B est la constante de Boltzmann.

A partir de cette relation on peut extraire l'expression de la tension de circuit ouvert V_{oc} décrite dans l'expression 3.8.

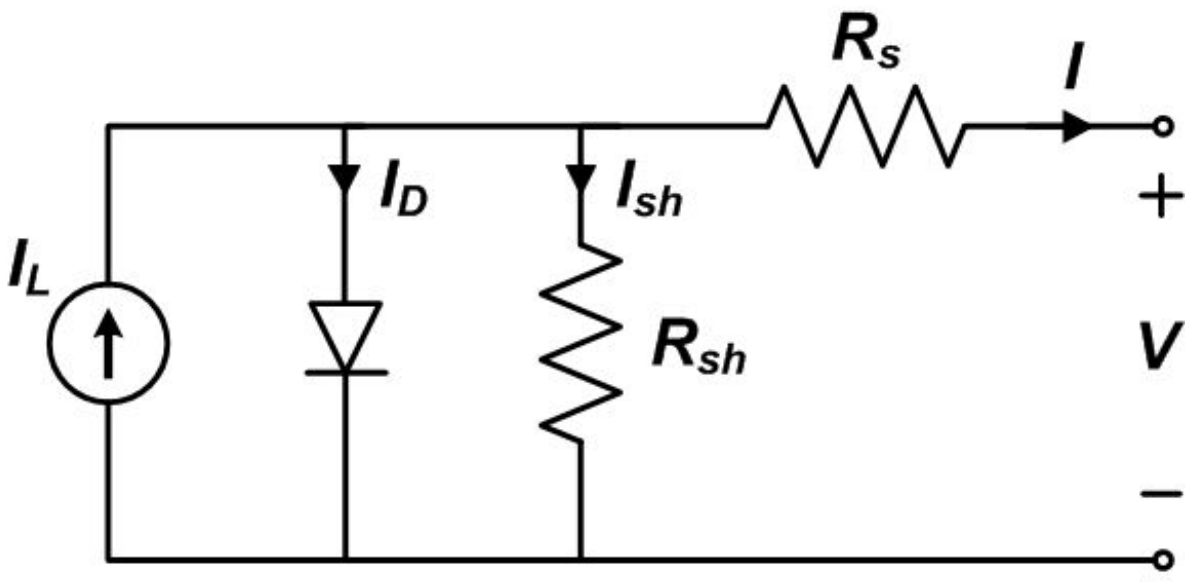


Figure 2.3: Schéma représentatif du modèle électrique d'une cellule photovoltaïque.

$$V_{oc} = ln(\frac{I_L}{I_0}) * \frac{K_B T}{q}. \tag{2.2}$$

Cette équation montre que la tension de circuit ouvert est d'autant plus grande que I_0 est faible.

Une cellule solaire est caractérisée par sa caractéristique I(V) sous illumination et dans l'obscurité. Afin d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque, plusieurs paramètres ont été définis qui peuvent être extraits à partir d'une courbe I(V) sous illumination.

I_{sc} est le courant de court-circuit qui correspond au courant produit à tension de polarisation V_{app}=0V.

V_{oc} est comme décrit avant la tension de circuit ouvert qui correspond à un courant I=0A.

MPP est le point de puissance maximal défini par le produit entre I_{MPP} et V_{MPP}.

En utilisant ces paramètres, on peut calculer les facteurs de mérite suivants:

FF le facteur de forme défini par:

$FF = \frac{V_{MPP} * I_{MPP}}{V_{oc} * I_{sc}}$.

Pour une cellule idéale, FF est égale à l'unité, cependant pour une cellule solaire réelle cette grandeur est toujours inférieure à 1.

Le rendement η est défini comme le rapport entre la puissance de flux lumineux incident et

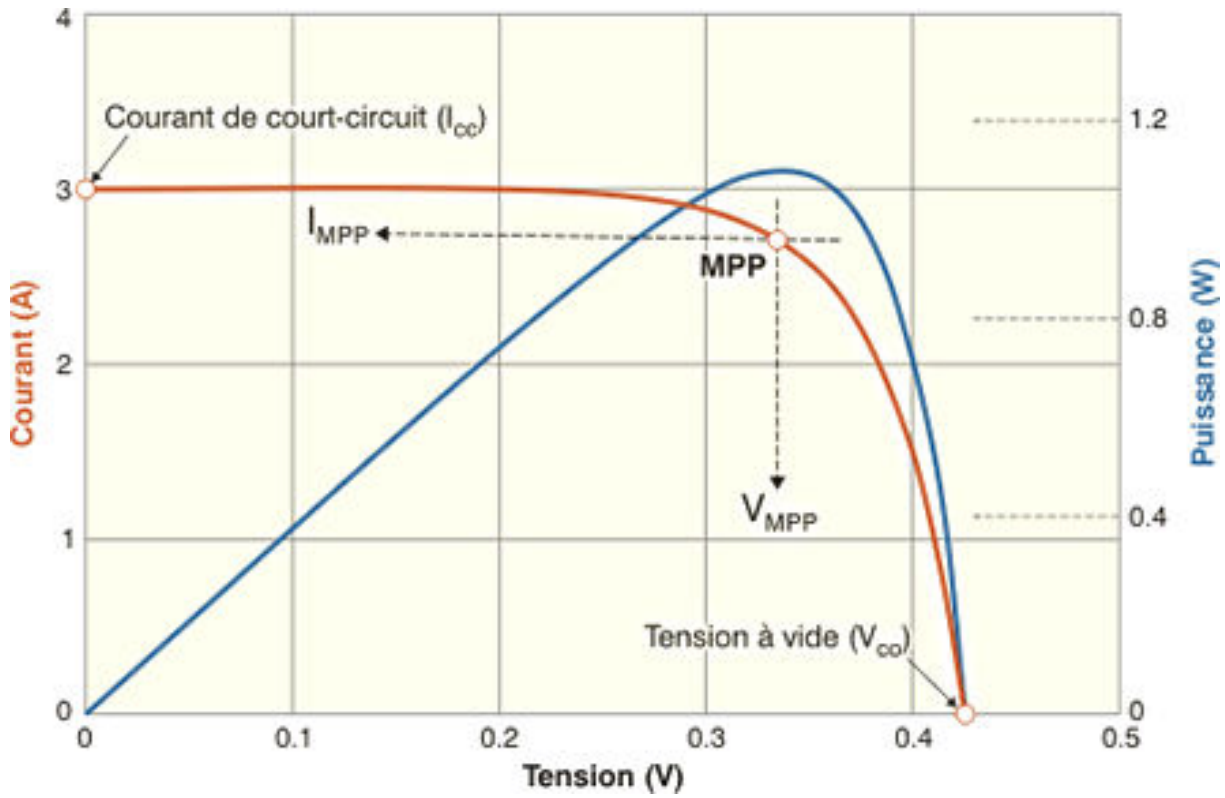


Figure 2.4: Caractéristique courant-tension I(V) et courbe de puissance d'une cellule photovoltaïque.

la puissance maximal au point de fonctionnement maximale MPP.

$$\eta = \frac{MPP}{P_{incident}} = \frac{FF*V_{oc}*I_{sc}}{P_{incident}}.$$

2.2.4 Spectre solaire

Le rayonnement solaire qui arrive sur Terre est composé des photons ayant une distribution large d'énergie dite spectre solaire. L'énergie d'un photon est donnée par $E_{ph} = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence. Pour développer et évaluer le rendement photovoltaïque des cellules solaires, différents types de spectre ont été définis. Tout d'abord, le spectre AM0 a été mis en place pour représenter le rayonnement solaire hors l'atmosphère, ce spectre est utilisé en générale pour l'étude des cellules photovoltaïques dans l'espace. Sur terre, le rayonnement solaire a un spectre très différent de AM0 car la lumière subit une grande atténuation en traversant les couches de l'atmosphère. Pour cette raison, un spectre nommé AM1.5G a été introduit pour définir la répartition de l'énergie des photons solaires en fonction de longueur d'onde sur la surface de la terre. La lettre G désigne "global", parce qu'il inclut la lumière aussi

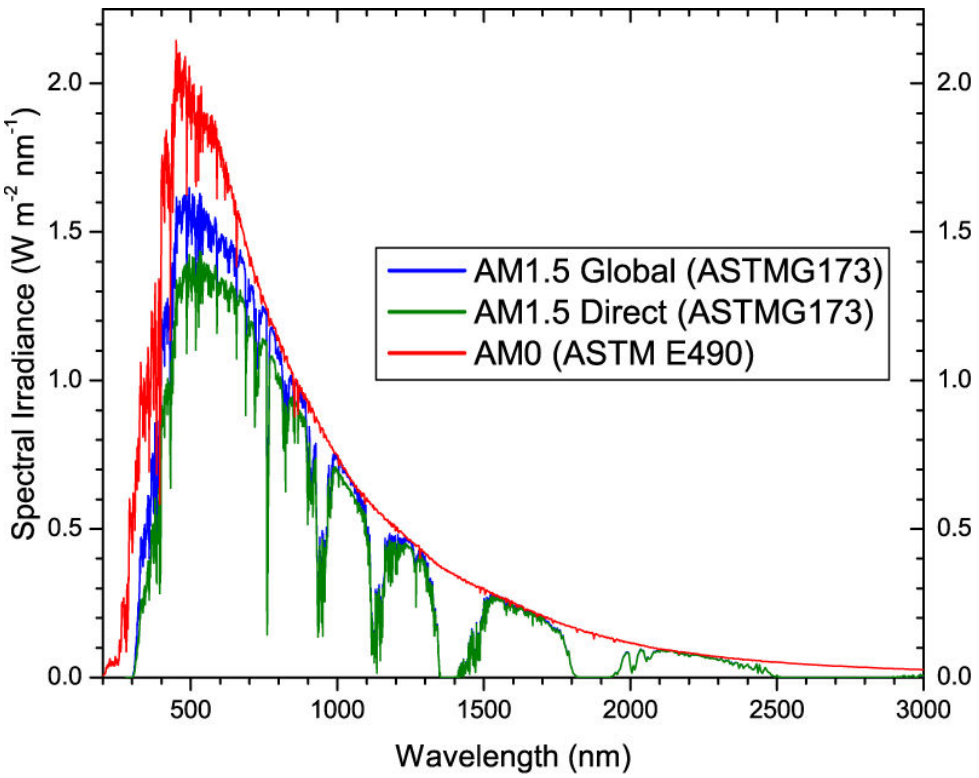


Figure 2.5: Spectre solaire AM0, AM1.5G et AM1.5D [101];

bien directe que diffusée [94]. Il représente le spectre pour un angle de 42.3° par rapport au zénith. AM1.5G est devenu le spectre standard utilisé pour l'étude des cellules fonctionnant sur Terre. On note également le spectre 1.5D qui est similaire à 1.5G mais dans ce cas on ne tient compte que de la lumière directe. Les trois spectres sont représentés dans la figure 2.5.

2.2.5 Limite de Shockley Queisser

La limite de Shockley-Queisser a été définie en 1961 par W. Shockley et H. J. Queisser comme la limite maximale théorique de l'efficacité de conversion photovoltaïque pour une cellule solaire à une seule jonction p-n [5]. Cette étude montre un maximum d'efficacité d'environ 33.7% pour une cellule ayant une bande interdite de 1.34 eV. Parmi les matériaux utilisés pour réaliser des cellules solaires, aujourd'hui le Si et le GaAs se rapprochent de limite théorique avec un rendement de 26.7% et 29.1% respectivement pour le Si et le GaAs [44].

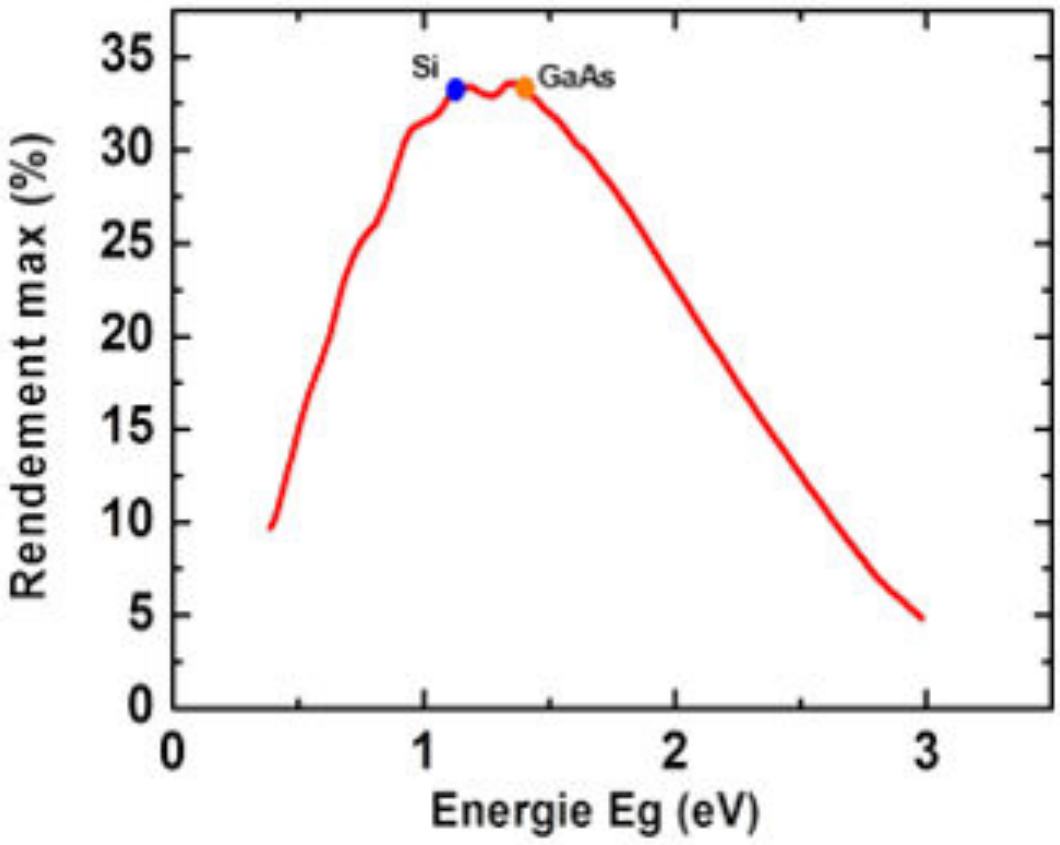


Figure 2.6: Limite de rendement de Shockley-Queisser en fonction du gap en considérant le rayonnement AM1.5G [5].

2.3 État de l'art des cellules photovoltaïques

2.3.1 Filière silicium

Jusqu'à aujourd'hui le silicium reste le matériau le plus maîtrisé et le plus fiable utilisé dans l'industrie micro-électronique en général et pour les applications photovoltaïques en particulier. Grâce à ses propriétés électrooptiques et son faible coût de fabrication ce matériau domine la production industrielle mondiale des cellules photovoltaïques. Cependant, le rendement des modules commerciaux reste assez faible avec des valeurs inférieures 20% [100][139]. Pour atteindre des rendements élevés, le silicium monocristallin de haute qualité "Si de grade solaire" doit être utilisé ce qui est relativement cher. Afin de pouvoir réduire le coût des dispositifs, plusieurs types de cellules solaires à base de silicium ont été développés tel que le silicium amorphe, le silicium multi-cristallin et la technologie des couches minces. Mais, la réduction du coût s'accompagne souvent d'une dégradation du rendement et le record actuel d'efficacité

est détenu par les cellules en Si cristallin avec un rendement de 26.7% [44].

Il faut noter que les rendements relativement élevés des cellules Si commencent à se rapprocher de la limite maximale théorique de Shockley-Queisser qui est de l'ordre de 33.3% [5]. Pour pouvoir dépasser la limite de Schokley-Qqueiser, les recherches se sont focalisés sur d'autres architectures telle que l'architecture tandem multijonction. Les cellules solaires multijonctions établissent actuellement le record de l'efficacité de conversion avec un rendement de 38.8% à 1 soleil pour une cellule à 5 jonctions [44]. Une étude détaillée de ce type de cellules est donnée dans le paragraphe suivant.

2.3.2 Cellules multi-jonction

Les cellules multijonctions (MJ) ont été introduites pour augmenter l'efficacité photo-voltaïque par l'intermédiaire de la connections de plusieurs cellules solaires de différentes bandes interdites. L'utilisation des matériaux différents permet de couvrir une plage beau-coup plus grande du spectre solaire tout en réduisant les pertes. Le rendement théorique maximal qui peut être atteint par une cellule à un nombre infini de jonctions est de l'ordre de 87% [139]. La figure montre l'évolution de la portion convertie du spectre solaire avec les différentes parties constituant une cellule triple jonction GaInP/GaAs/Ge GaInP/GaAs/Ge [138].

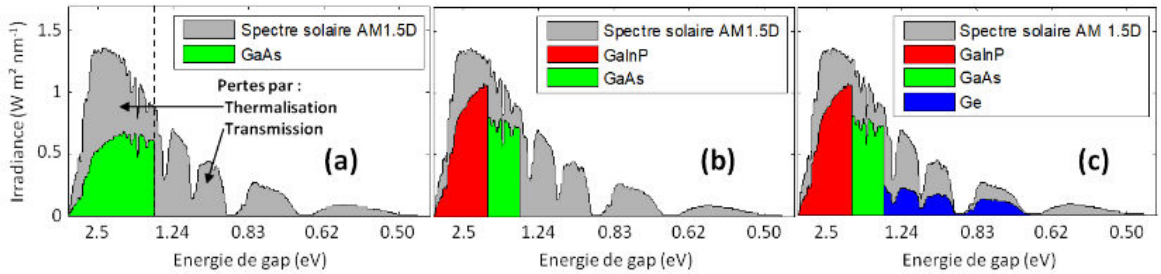


Figure 2.7: a) Conversion spectrale pour une cellules GaAs; b) conversion spectrale pour une cellule tandem GaInP/GaAs; c) conversion spectrale pour une cellule triple jonction GaInP/GaAs/Ge [138].

Comme illustré dans la figure 2.7 l'architecture MJ a principalement pour but minimiser les pertes par transmission. En effet les jonctions sont superposées dans l'ordre décroissant en termes de largeur de bande interdite. La cellule qui a une énergie de gap la plus importante est exposée en premier à la lumière, les photons ayant une $E_{ph} \geq E_g$ seront absorbés et le reste sera transmis pour être ensuite capté et absorbé par la cellule suivante et ainsi de suite. On

note également que ce concept permet aussi de réduire les pertes par thermalisation car l'excès d'énergie des photons par rapport à la largeur de la bande interdite est minimisé. Cependant, malgré la haute performance qu'on pourrait avoir avec des cellules MJ, cette technologie reste très coûteuse et compliquée à mettre en œuvre. En effet, la fabrication des cellules MJ à haut rendement implique l'optimisation du photo-courant de chaque cellule pour obtenir une adaptation de courant ainsi que les connections électriques entre elles. Également, l'élaboration des matériaux III-V pour faire des cellules MJ est assez complexe et coûteuse. Tout cela rend difficile la commercialisation de ces cellules pour des applications grand public, cependant elles sont largement utilisées comme cellules solaires sous concentration ou pour les applications spatiales [139].

2.3.3 Cellule tandem à base de semi-conducteurs III-V/Si

Afin de faire le compromis entre le coût et l'efficacité, des efforts ont été faits pour développer des cellules tandem à base de semi-conducteurs III-V/Si. Cette approche consiste à bénéficier de la maturité de la technologie silicium en y rajoutant une cellule à base de semi-conducteur III-V connectée en série à travers une jonction tunnel. Le rendement théorique maximal pour une telle cellule tandem peut dépasser largement la limite de Shockley-Queisser pour une cellule à simple jonction. En effet, les calculs prévoient un rendement maximal supérieur à 37% [74] sous 1 soleil. Également, l'énergie de bande interdite optimale pour pouvoir arriver à cette efficacité a été théoriquement prédite pour être aux alentours de 1.7 eV[74]. Une telle énergie de bande interdite peut être obtenue avec différentes classes de matériaux, par exemple les perovskites, nanocristaux de Si, semiconducteurs III-V. Les alliages III-V sont aujourd'hui les plus matures. Plusieurs compositions ternaires ou quaternaires sont actuellement étudiées telles que GaAsP, AlGaAs, InGaN...[139].

Vu le faible coût du substrat silicium par rapport à un substrat III-V, l'utilisation d'une telle architecture permet de fabriquer des cellules solaires à coût modéré avec un rendement élevé qui peuvent potentiellement être commercialisées pour des applications terrestres sans concentration.

La Figure 2.8 présente un exemple d'une cellule solaire tandem à base d'une jonction en

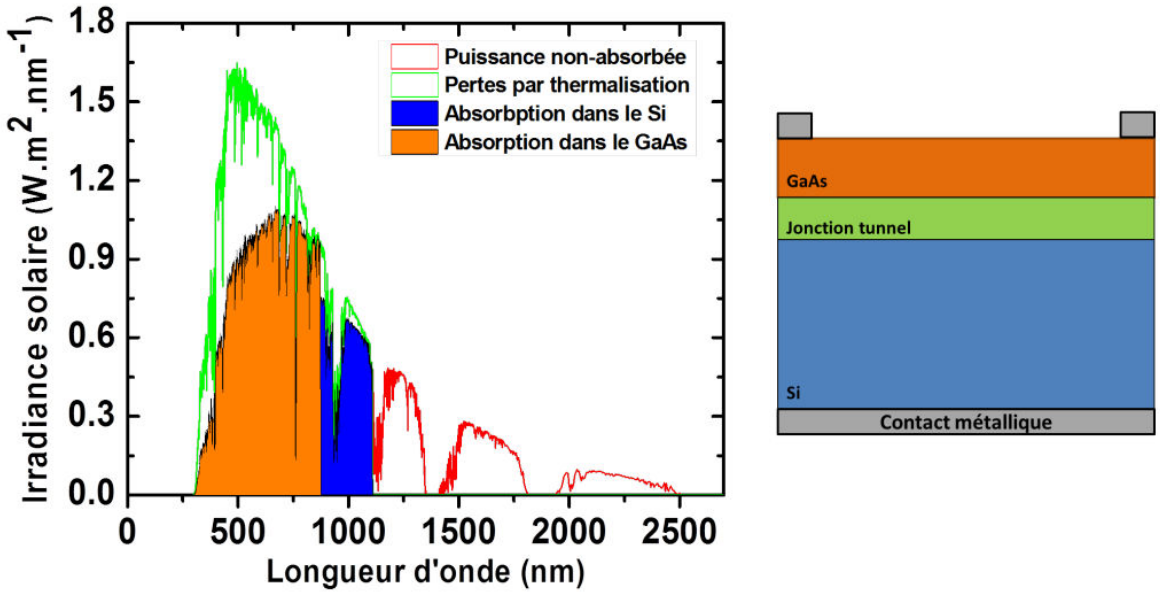


Figure 2.8: Spectre solaire et la partie de l'énergie convertie dans une cellule solaire tandem GaAs/Si [5].

GaAs sur silicium cristallin. On note sur le spectre que les énergies les plus élevées sont absorbées par le GaAs et les photons ayant une énergie plus faible que le gap du GaAs sont transmis et absorbés par le Si [5].

Mais il reste le plus grand défi à relever pour ces dispositifs qui est la qualité de matériau. En effet, le grand désaccord de maille entre l'alliage III-V et le Si engendre des dislocations qui agissent comme des centres de recombinaisons dégradant le rendement des cellules. Pour améliorer la qualité du matériau III-V cru sur Si, la solution qui est largement exploitée consiste à ajouter une fine couche tampon entre les deux semi-conducteurs afin de limiter l'impact de désaccord de paramètres de maille. Récemment en 2016 cette méthode a permis la démonstration d'un rendement de 11% pour une cellule à base de GaAsP/Si [137] avec une couche tampon en GaP (voir figure 2.9 a)). Néanmoins les rendements expérimentaux utilisant l'approche de croissance monolithique restent trop loin de la limite théorique maximale. Dans ce contexte, une autre solution a été proposée dite « collage des couches » (ou en anglais "wafer bonding") qui consiste à réaliser la croissance de la cellule III-V sur un substrat III-V qui a le paramètre de maille le plus adapté pour éviter les dislocations. Après la cellule est séparée de son substrat par une étape de gravure humide pour être transférée sur la cellule Si [139]. Cette technique a montré une grande efficacité comme rapporté dans [25]:

L'efficacité a été augmenté de 16.4% pour la méthode de croissance monolithique avec une

couche tampon à 26% pour la technique de "wafer bonding". Grâce à cette technique, des records de rendements de 32.4% et 32.8% ont été obtenus respectivement pour les deux cellules de GaInP/Si et GaAs/Si présenté dans la figure 2.9 b) et c).

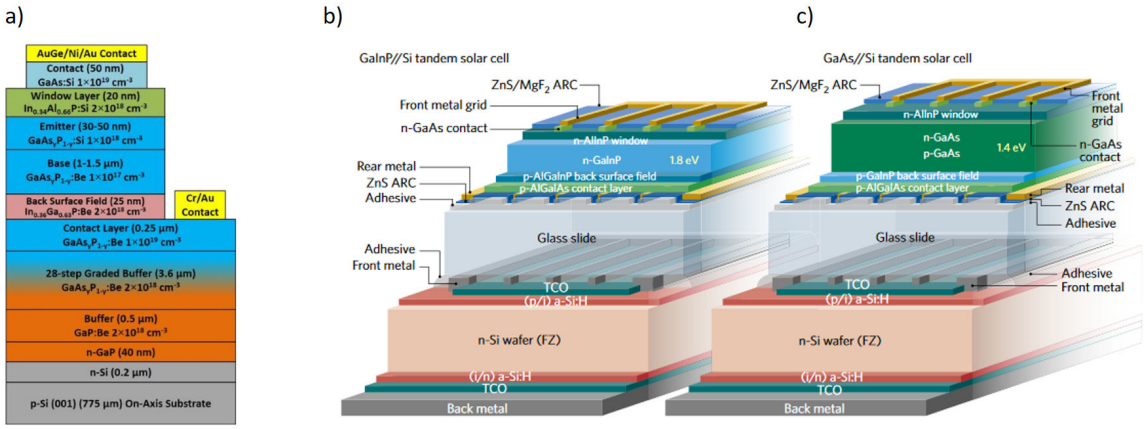


Figure 2.9: a) Schéma d'une cellule tandem GaAsP/Si fabriquée par l'approche de croissance monolithique; Schéma de deux cellules tandem GaInP/Si (b) et GaAs/Si (c) fabriquées par "wafer bonding" [25].

Malheureusement, malgré les rendements importants qui ont été obtenus, le processus de fabrication des cellules III-V/Si avec "wafer bonding" est très compliqué à mettre en œuvre et à industrialiser en masse. Dans ce contexte, la technologie nanofils a émergé comme une bonne alternative pour résoudre le problème des dislocations venant du désaccord de maille entre le III-V et le Si.

2.4 Nanofils pour la nouvel génération des cellules solairs

Les nanofils semi-conducteurs sont des nano-objets caractérisés par un diamètre d'une dizaine ou centaine de nanomètres et une longueur de quelques micromètres. C'est en 1964 que Wagner et Ellis ont rapporté la première étude de la croissance de nanofils de Si (aussi appelés "whiskers" à l'époque) [140]. Dans leur publication, ils ont introduit le mécanisme « vapeur-liquide-solide » (VSL) pour expliquer la croissance unidimensionnelle des nanofils. Ce mécanisme a été après largement étudié dans la communauté scientifique jusqu'à aujourd'hui [114].

Grâce à leur forme particulière, les NFs présentent des propriétés électronique, op-tique et mécanique différentes de celles des couches 2D. Cela fait de ces nano-structures un sujet de grand intérêt dans différentes disciplines et notamment dans le domaine de photovoltaïque.

Dans les deux dernières décades les NFs semi-conducteurs étaient largement étudiés pour des applications photovoltaïques, ainsi plusieurs dispositifs ont été développés qui sont discutés dans les paragraphes suivants.

2.4.1 Propriétés physiques des nanofils semi-conducteurs

Comme discuté précédemment, le plus grand problème des cellules tandem III-V/Si est le grand désaccord de maille entre les deux semi-conducteurs qui induit des dislocations et dégrade largement le rendement du module. Les NFs offrent une solution à ce problème. En effet, il a été montré dans la réf [38] qu'en dessous d'un certain diamètre critique les NFs peuvent être crus sur le substrat de Si sans former de dislocations grâce à la relaxation des contraintes par la surface latérale libre. Ceci est schématisé dans la figure 2.10.

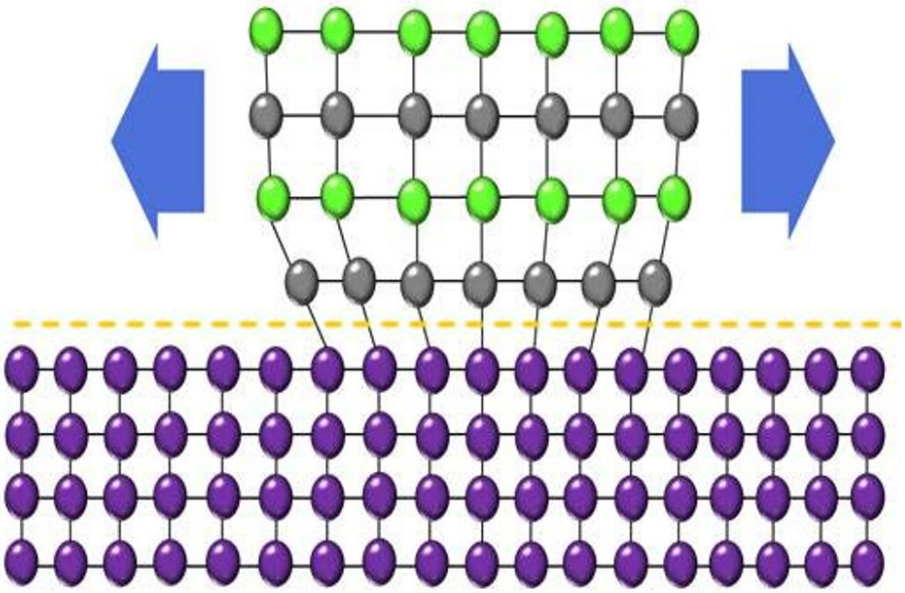


Figure 2.10: Schéma montrant la relaxation des contraintes dans un NF semi-conducteur III-V sur le substrat Si.

A part la réduction des défauts cristallins, les NFs présentent aussi des propriétés optiques avantageuses qui permettent de réduire les pertes par réflexion pour les applications photovoltaïques. En effet, les pertes par réflexion représentent un problème majeur dans les cellules PV vu que la plupart des semi-conducteurs reflète de 10 à 50% de la lumière incidente [43][139]. La solution la plus utilisée pour minimiser ces pertes pour les cellules planaires est l'ajout d'une

couche anti-reflet nano-structurée [72][16]. Dans ce contexte un réseau des NFs peut jouer le rôle d'une couche anti-reflet limitant largement les pertes par réflexion comme le montre un grand nombre des travaux rapportés dans la littérature [139][33][151]. De plus, les photons peuvent entre piégés dans la couche de NFs. Ce propriété représente un grand avantage pour les applications photovoltaïques car le piégeage de lumière permet de maintenir une forte absorption tout en réduisant largement la quantité de matière utilisé. Un autre avantage de la technologie NF réside dans leur géométrie particulière qui permet de synthétiser des jonctions radiales pour collecter plus efficacement les porteurs de charge dans le cas des semi-conducteurs à faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires et ainsi minimiser les pertes par recombinaison.

Le plus grand inconvénient des NFs réside aussi dans leur géométrie qui est très sensible aux états de surface, ceux-ci exaltant la vitesse de recombinaison non-radiative mais aussi modifiant les propriétés électriques. En effet, vu leur dimension nanométrique, les propriétés électriques des NFs peuvent être largement affectées par l'encrage de niveau de Fermi (souvent dit "pinning de niveau de Fermi") à la surface des NFs [48][132][84]. Des études rapportées dans la littérature ont montré que l'effet des états de surface dépend fortement du diamètre des NFs. Par exemple, selon le travail de Han et al [48] le diamètre du NF peut influencer le dopage résiduel des NFs : à partir d'un diamètre critique le comportement électrique bascule d'un dopage type p vers un dopage type n dans les NFs de GaAs (voir figure 2.11 a)). Dans le même contexte Parida et al [108] ont montré que la courbure des bandes d'énergie à la surface diminue largement avec l'augmentation de diamètre du NF (voir figure 2.11 b)).

Pour les applications photovoltaïques ces états de surface représentent le principal désavantage des NFs vue qu'ils actent en tant que centres de recombinaison non-radiative provoquant une dégradation de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et par suite une dégradation de l'efficacité de collecte [126].

La recombinaison surfacique peut être réduite par une passivation de surface. Il existe différentes méthodes de passivation. Par exemple, un traitement chimique peut être appliqué aux NFs pour changer leur surface et remplir les liaisons pendantes [34]. Une autre approche efficace consiste à déposer une couche de semi-conducteur de plus grande bande interdite à la surface du NF [85][54] pour introduire une barrière de potentiel et ainsi éloigner les porteurs de

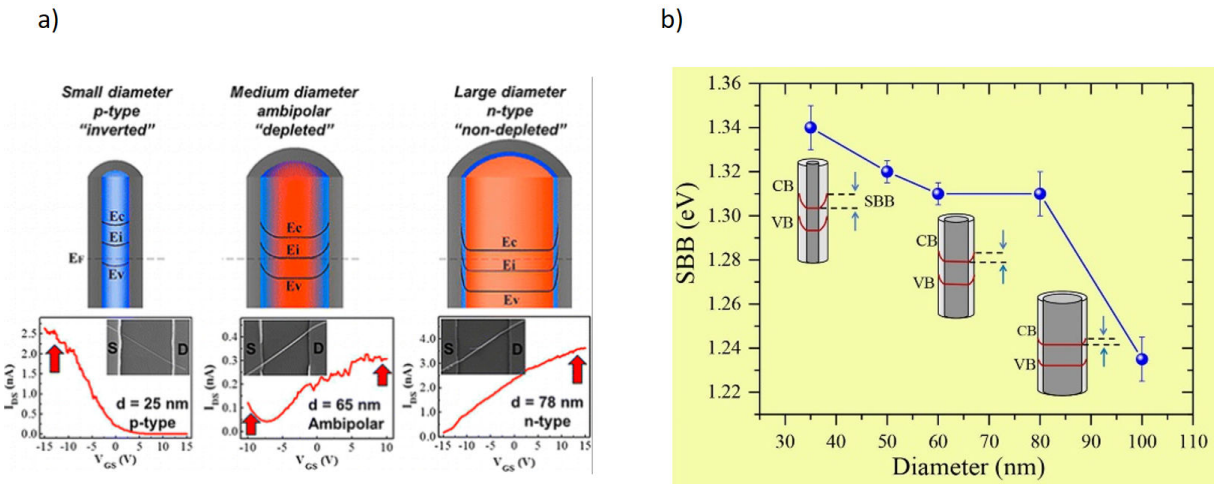


Figure 2.11: a) Schéma représentatif de l'effet du diamètre sur le dopage résiduel (les inserts représentent le courant drain-source en fonction de la tension grille-source) [48]; b) Courbe de l'évolution de la courbure des bandes d'énergies à la surface en fonction du diamètre des NFs [108].

la surface.

Pour les applications photovoltaïques, on distingue deux types d'architectures pour les NFs : l'architecture radiale et l'architecture axiale. Les deux configurations ont été largement étudiées, cependant bien que les jonctions radiales sont mieux adaptées pour l'efficacité de collecte de charges, les meilleurs rendements jusqu'aujourd'hui sont obtenus avec des jonctions axiales [6][23]. Un schéma de la structure radiale est présenté dans la figure 2.12 b) . La configuration radiale est réputée pour sa grande efficacité de collecte vu qu'elle bénéficie de la séparation des charges dans la direction radiale. Ainsi la distance parcourue par les porteurs de charges est petite et comparable à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires même dans des matériaux ayant une mauvaise qualité cristalline [64] (voir figure 2.12 b)). En plus, les jonctions radiales sont moins sensibles aux états de surface [139] en comparaison avec les jonctions axiales.

En contrepartie, les jonctions axiales (voir figure 2.12 a)) ne bénéficient pas de ces avantages. Cependant, elles ont un autre intérêt qui motive l'optimisation de ces structures pour les applications photovoltaïques. En effet, selon les simulations de Yao et al [6], les jonctions axiales montrent une grande flexibilité par rapport à la concentration de dopants. En effet, les simulations prédisent que les NFs peuvent être dopés avec des valeurs élevées comme 1.10^{18} cm^{-3}), mais également avec des concentrations relativement faibles sans beaucoup changer la performance de la cellule [147][139]. Ainsi nous pouvons réduire les effets du dopage sur la

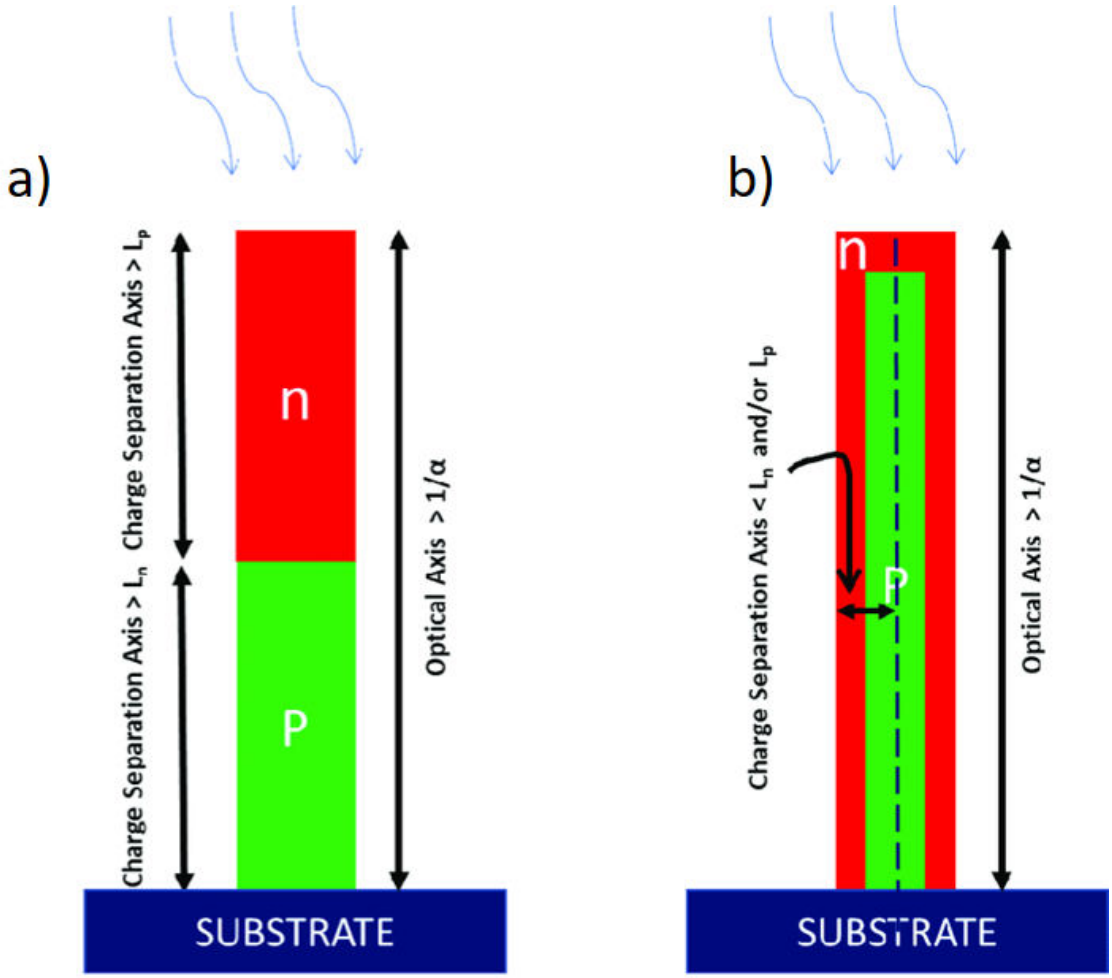


Figure 2.12: a) Schéma représentatif de la jonction axiale avec le sens de collecte des charges; b) Schéma représentatif de la jonction radiale avec le sens de collecte des charges

durée de vie des porteurs minoritaires.

Dans le même contexte, cette étude montre que les jonctions axiales peuvent également fournir une tension de circuit ouvert plus élevée que celle des jonctions radiales. En revanche, comme discuté précédemment, il reste l'inconvénient majeur pour ces nano-structures lié aux états de surface. Leur impact dépend fortement du diamètre du NF. Une comparaison expérimentale entre deux jonctions p-i-n axiales de GaAs ayant deux diamètres différents (100 nm et 250 nm) a montré que l'augmentation de ce dernier permet d'augmenter la tension de circuit ouvert V_{oc} d'environ un facteur 2 [147] (voir figure 2.13 a)). Également, l'auteur a montré que le rendement a été amélioré de 0.68% à 3.3% respectivement pour un diamètre du NF de 100 nm et 250 nm. J'illustre cette dépendance dans la figure 2.13 b).

Dans cette thèse, seules les structures axiales contenant des jonctions p-n et p-i-n ont été analysées. L'élaboration et la caractérisation de ces structures sont décrites dans les chapitres 2

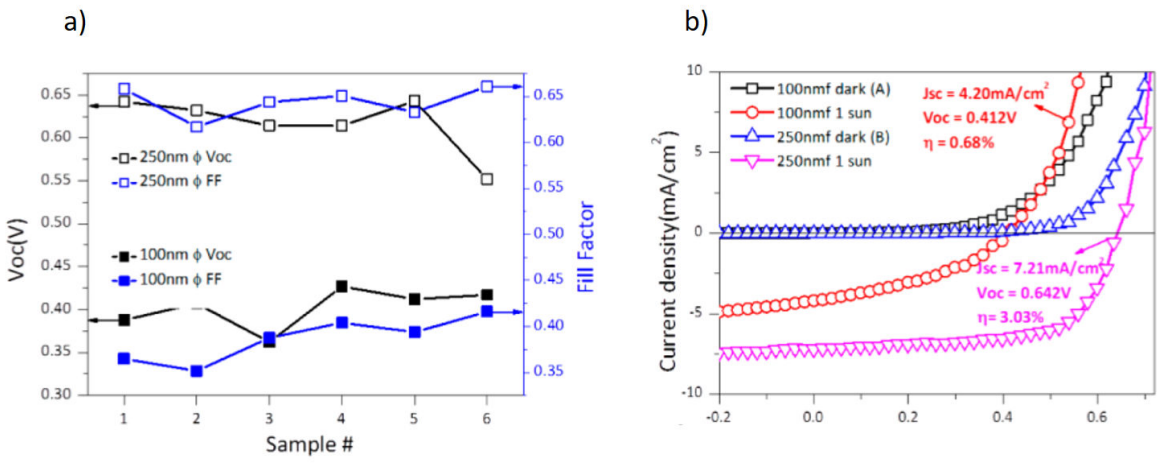


Figure 2.13: Comparaison entre les NFs de GaAs contenant une jonction p-i-n avec deux diamètres différents 100 nm et 250 nm; a)Variation de V_{oc} pour 6 échantillons; b) Caractéristiques I(V) en obscurité et sous illumination de 1 soleil [147].

et 3.

2.5 État de l'art de cellules photovoltaïque à base des NFs

Dans la dernière décade beaucoup d'efforts ont été menés pour démontrer des cellules solaires à base de NFs semi-conducteurs que ce soit avec des jonctions radiales ou axiales, tandem ou simple jonction. C'était en 2007 que l'université de Harvard a démontré une cellule solaire à base d'un NF individuel contenant une jonction p-i-n en Si avec un rendement de 3.4% [135]. Pour les matériaux III-V, la première cellule solaire à base de NF unique coeur/coquille en GaAs a montré un rendement de 4.5%[20]. En 2009, l'équipe de Ray Lapierre a réussi à fabriquer une cellule solaire à base d'un ensemble de NFs auto-assemblés contenant des jonctions p-n radiales en GaAs [22]. Bien que les performances de la cellule étaient limitées avec un rendement de 0.83% sous 2.6 soleils [135]. Cette réalisation a démontré la faisabilité des cellules solaires à base d'ensemble de NFs et a constitué le début d'une nouvelle piste de recherches pour les énergies renouvelables. L'apparition de la croissance organisée a permis ensuite de franchir pour la première fois en 2009 la barrière de 1 % de rendement avec un dispositif à jonction radiale en InP élaboré par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) qui a démontré une efficacité de 3.37% [40].

Le résultat qui a constitué une contribution majeure dans ce domaine a été obtenu en 2013, Wallentin et al de l'université de Lund ont démontré un rendement qui a dépassé le 10% avec

une cellule de 1 mm² à base de NFs organisés d'InP contenant cette fois des jonctions p-i-n axiales crues sur un substrat d'InP. Pour réduire la réflexion, les gouttelettes de catalyseur Au ont été éliminées par une étape de gravure humide. Le contact a été pris par le dépôt d'une couche d'oxyde transparent sur toute la surface des NFs après avoir isolé la région active par un film de SiOx. Ainsi un rendement de 13.8% sous 1 soleil [141] a été obtenu(voir figure 2.14 a-b)). Dans le même contexte, le même groupe de Samuelson de l'université de Lund a réussi en 2018 à établir le nouveau record pour ce même type de cellules avec un rendement de 15% [106], dans ce travail la technique de caractérisation de courant induit par le faisceau d'électrons (EBIC) a été utilisée pour optimiser le dopage et augmenter le rendement de la cellule. Un autre record de rendement a été obtenue par Van Dam et al en 2016 [23] utilisant des NFs d'InP fabriqués par une approche descendante (dite "top-down") à partir d'une cellule planaire utilisant une étape de gravure humide [23], cette cellule a démontré un rendement de 17.8% (voir figure 2.14 c-d)).

A part l'InP qui a montré une grande efficacité pour ce type de dispositif, d'autres matériaux semi-conducteurs ont été aussi largement étudiés tels que le GaAs et le Si. Récemment en 2015 Misra et al [89] ont démontré un rendement d'environ 9.2% sur une cellule de 0.26 cm² de surface à base de NFs de Si amorphe. Le dispositif contient des NFs avec des jonctions radiales p-i-n synthétisées par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat de verre (Corning glass) couvert d'une couche de AZO [89]. Pour les NFs de GaAs, le record de rendement a été obtenu en 2016 dans le travail de Aberg et al. qui ont démontré une efficacité de 15.3% à 1 soleil [6]. Dans cette étude, les NFs de GaAs contenant des jonctions p-n axiales ont été synthétisées par MOCVD et après passivés par une couche d'AlGaAs pour réduire les effets de recombinaison de surface [6].

Comme discuté précédemment, l'approche des cellules tandem qui associe des semi-conducteurs III-V et Si permets de réduire largement le coût de fabrication des cellules solaires tout en gardant un bon rendement de conversion. En utilisant la technologie NFs, le cout peut être réduit encore plus en économisant la quantité de matière. Dans ce contexte Ray LaPièrre a proposé en 2011 une étude théorique d'un dispositif tandem NFs sur Si qui représente jusqu'aujourd'hui l'une des plus significatives contributions dans ce domaine [76].

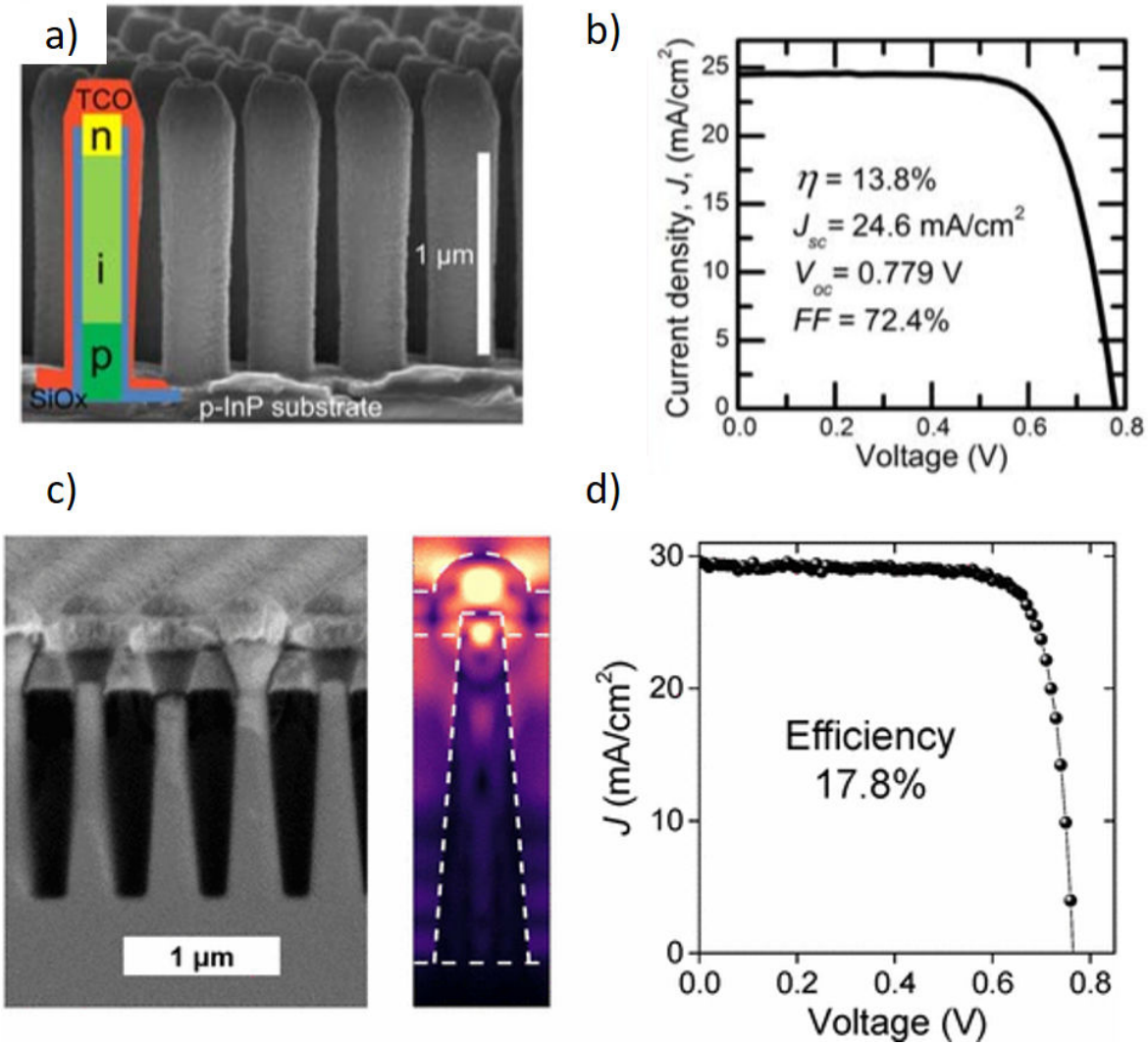
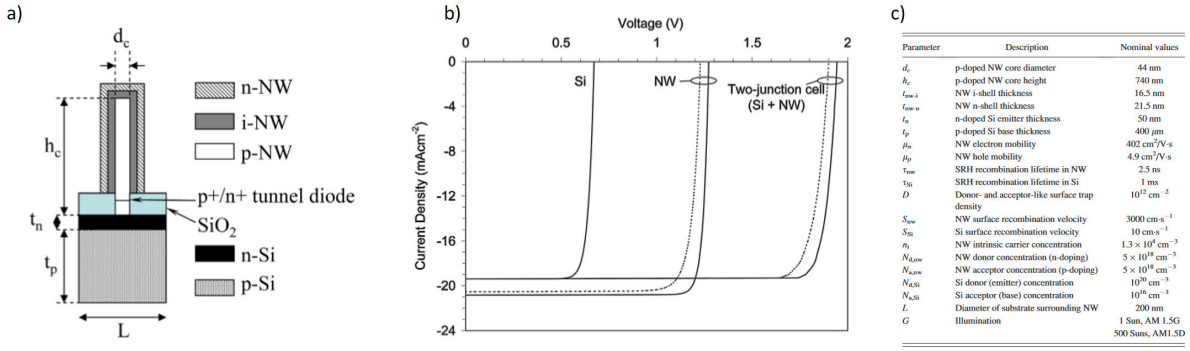


Figure 2.14: a) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par une approche ascendante ("bottom-up") reproduite de la référence [141]; b) Caractéristique I(V) correspondante aux NFs du panel(a) sous 1 soleil; c) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par l'approche descendante ("top-down") reproduite de la référence [23]; d) Caractéristique I(V) correspondante aux NFs du panel (c) sous 1 soleil

Dans ce travail, une simulation numérique avec le modèle de dérive-diffusion a été utilisée pour générer les caractéristiques I(V) et calculer le rendement de conversion d'une cellule solaire constituée des NFs III-V contenant des jonctions p-i-n radiales connectée à une cellule planaire en Si à travers une jonctions tunnel (voir figure 2.15[76]). Cette étude a montré que la largeur de bande interdite optimale pour la cellule supérieure à base de NFs est de 1.7 eV. Le rendement maximal de conversion a été calculé d'être de 33.8% à 1 soleil à condition d'une passivation parfaite. Dans la figure 2.15 c) j'illustre les paramètres utilisés dans la simulation de ce modèle. On note que les simulations ont été effectuées avec une concentration des donneurs et des accepteurs d'environ 5.10^{18} cm^{-3} et une durée de vie des porteurs minoritaires (τ_{np}) de

l'ordre de ns.



Parameter	Description	Nominal values
d_c	p-doped NW core diameter	44 nm
h_c	p-doped NW core height	740 nm
$t_{nw\text{-}i}$	NW i-shell thickness	16.5 nm
$t_{nw\text{-}n}$	NW n-shell thickness	21.5 nm
t_n	n-doped Si emitter thickness	50 nm
t_p	p-doped Si base thickness	400 μm
μ_n	NW electron mobility	402 cm^2/V·s
μ_p	NW hole mobility	4.9 cm^2/V·s
τ_{nw}	SRH recombination lifetime in NW	2.5 ns
τ_{Si}	SRH recombination lifetime in Si	1 ms
D	Donor- and acceptor-like surface trap density	10^{12} cm^{-2}
S_{nw}	NW surface recombination velocity	3000 cm·s^{-1}
S_{Si}	Si surface recombination velocity	10 cm·s^{-1}
n_i	NW intrinsic carrier concentration	1.3×10^4 cm^{-3}
$N_{d,nw}$	NW donor concentration (n-doping)	5×10^{18} cm^{-3}
$N_{a,nw}$	NW acceptor concentration (p-doping)	5×10^{18} cm^{-3}
$N_{d,Si}$	Si donor (emitter) concentration	10^{20} cm^{-3}
$N_{a,Si}$	Si acceptor (base) concentration	10^{16} cm^{-3}
L	Diameter of substrate surrounding NW	200 nm
G	Illumination	1 Sun, AM 1.5G 500 Suns, AM1.5D

Figure 2.15: a) Schéma représentatif de la géométrie du NF utilisée dans le modèle [76]; b) Caractéristique J-V sous illumination (1 soleil, AM1,5 G) pour la cellule supérieure en NFs, pour la cellule inférieure en Si et pour les deux cellules connectées en série (NF + Si)[76]: Les courbes en pointillés sont pour une passivation imparfaite et les courbes pleines sont pour une passivation parfaite; c) Paramètres utilisés dans la simulation du modèle présenté dans le panel(a).

En analysant les caractéristiques J-V dans la figure 2.15 b) on observe que dans les deux cas "passivation parfaite et imparfaite", la tension de circuit ouvert de la cellule tandem correspond à la somme des deux V_{oc} de la cellule supérieure et inférieure, cependant le photocourant est réduit au courant le plus faible qui correspond au courant généré par la jonction planaire du Si. Pour modéliser la passivation, les paramètres suivant ont été introduits [139]:

- Densité des états d'énergie de piège donneur-accepteur (D);

- Vitesse de recombinaison de surface dans les NFs (S_{nw}).

Pour le cas de la passivation parfaite, les paramètres D et S_{nw} sont réglés à zéro. Dans le cas contraire (passivation imparfaite) la simulation a été faite avec D=10^{12} cm^{-2} et S_{nw}=3000 cm s^{-1}.

Après cette étude de grand intérêt, beaucoup d'efforts ont été investis pour mettre en pratique cette théorie. Contrairement au cas de dispositifs à base de NFs à simple jonction, il n'y a pas encore beaucoup de travaux rapportés dans la littérature sur les cellules tandem en NFs/Si. Dans ce contexte, la meilleure réalisation a été publiée par le groupe de Povinelli qui ont réussi à synthétiser une cellule à base de NFs GaAs mise en série avec une jonction Si planaire avec un rendement de 11.4% [146]. Cette cellule était fabriquée sur une surface de 1 mm² contenant un réseau de NFs de GaAs organisé crû sur un substrat de Si par MOCVD. Les nanofils présentent des jonctions axiales p-i-n avec un diamètre de 300 nm et une longueur de 900 nm [146]. Comme prévue dans la simulation, en analysant les courbes J-V présentées dans la figure 2.16 on observe que la tension V_{OC}=0.95 V est égale à la somme des deux V_{OC} de deux cellules

élémentaires, tandis que le photocourant est limité par le courant de la jonction GaAs. Une autre cellule tandem à base des NFs de GaAsP sur Si à été reporté en 2017 dans [144]. Les NFs de GaAsP sont constitués par des jonctions radiales p-i-n et ils ont été élaborés sur une cellule planaire en Si par épitaxie par jets moléculaires. Cette étude a démontré une efficacité de 3.51%.

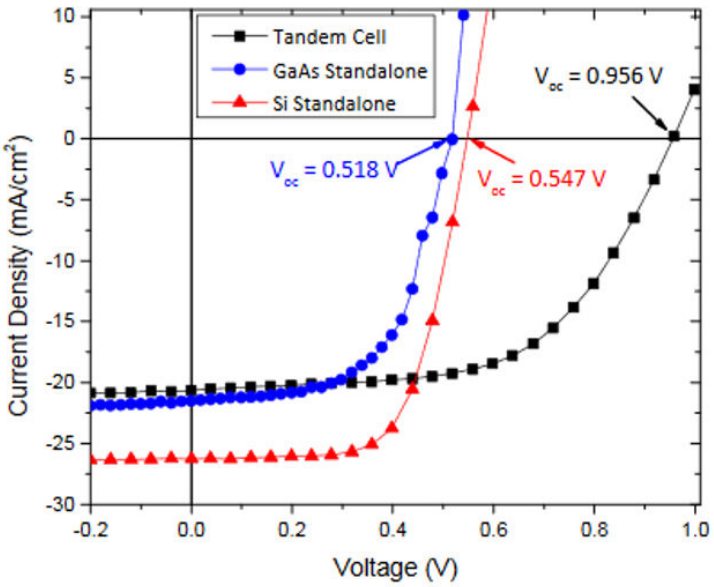


Figure 2.16: Caractéristique J-V de la cellules tandem des NFs de GaAs/Si sous illumination de 1 soleil [146].

2.6 Croissance de nanofils par épitaxie par jets moléculaires

Les NFs analysés dans ce travail de thèse ont été crus par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Cette méthode consiste à utilise un faisceau d'atomes ou de molécules dans une chambre sous ultra vide. La technique EJM a montré son efficacité dans la croissance des couches planaire et des nano-structures de différents matériaux tels que les semi-conducteurs, les métaux mais aussi les oxydes. Le principe de croissance EJM est expliqué dans la figure 1.17 qui montre un schéma représentatif du réacteur. La chambre de croissance est composée de plusieurs parties. Les conditions d'ultra vide sont obtenues avec une pompe ionique pour donner une pression de l'ordre de 10^{-10} Torr. La chambre est équipée de plusieurs cellules d'effusion. Pour avoir

le flux des atomes qui vont constituer l'alliage III-V, des espèces contenues dans les cellules sont chauffées et évaporées. Chaque cellule est équipée d'un volet qui permet d'activer ou de désactiver le passage des atomes dans la chambre. L'une des avantages de l'EJM est l'utilisation d'un système de caractérisation in-situ dite RHEED (pour « Reflexion High Energy Electron Diffraction » ou en français « Diffraction d'Electrons de Haute Energie en Incidence Rasante »). Le RHEED permet de contrôler en temps réel la surface de la couche, la vitesse de croissance et l'épaisseur de la couche. La surface de la couche en croissance est irradiée par un faisceau d'électrons accélérés par une haute tension avec un angle d'incidence entre 1° et 3°, les électrons diffractés seront après observés en direct sur une caméra numérique durant toute les phases du processus de croissance [139].

Le substrat est fixé sur un disque en molybdène au centre de l'enceinte de la machine, le support est relié à un moteur externe qui permet de faire tourner le substrat durant la croissance. Également, ce support est équipé d'une jauge ionique dite "Byart-Alpert gauge" qui est utilisée pour mesurer le flux exprimé par la pression équivalente du faisceau (BEP) [139]. Un des importants paramètres de la croissance EJM est la température de substrat qui peut être chauffé à des températures jusqu'à peu près 800°C. Elle est souvent mesurée et contrôlée par un pyromètre optique. La température doit être optimisée pour permettre la croissance des NFs avec la morphologie et les propriétés optimales.

Deux modes de croissance ont été utilisés pour élaborer les NFs étudiés dans ma thèse. Le mode auto-assemblé utilisé pour élaborer les NFs de GaN et GaInN et le mode de croissance organisée ou sélective utilisée pour synthétiser les NFs de GaAsP. Je décris dans les deux paragraphes suivants les particularités de chaque technique.

2.6.1 Croissance auto-assemblée des nanofils

On parle d'une croissance auto-assemblée quand les NFs sont élaborés sur un substrat non nano-structuré. Les NFs de GaN étudiés dans ce travail sont crus sans catalyseur en mode auto-assemblé par la méthode EJM assistée par plasma. Le terme « assisté par plasma » vient du fait que le flux d'azote (N) actif utilisé est obtenu à travers une cellule plasma. Une onde électromagnétique radio-fréquence (RF) permet d'exciter les molécules de N2 inerte dans un

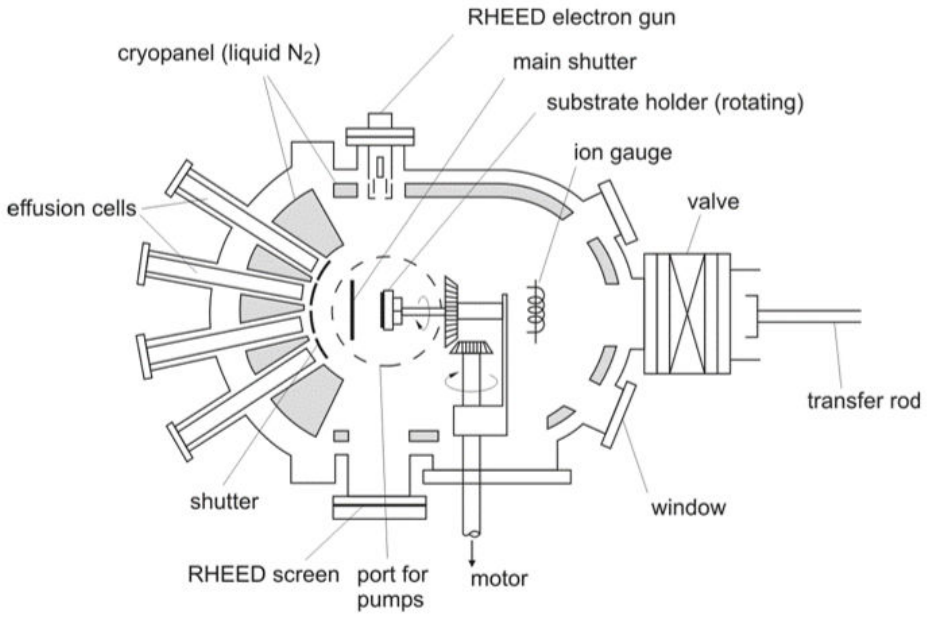


Figure 2.17: Schéma de principe d'un réacteur EJM [139].

état métastable ou de les dissocier à des atomes d'azote [68][136].

Les premiers résultats sur la croissance auto-assemblée de NFs GaN ont été rapportés en 1997 par K. Kishino et al. Les auteurs ont obtenu la formation spontanée de nano-colonnes de GaN auto-organisés sur Al2O3 (0001) [148]. Le paramètre le plus important dans la croissance auto-assemblée des NFs de GaN est le rapport des flux III/V. Pour aboutir à la formation des NFs de GaN un rapport V/III élevé est indispensable (environnement riche en azote), cependant un faible rapport V/III (environnement riche en gallium) est en faveur de la croissance d'une couche planaire [122][21]. Dans la figure 2.18 je montre la transition d'une couche mince de GaN vers un ensemble de NFs en faisant varier le rapport III/V. L'avantage de la croissance auto-assemblée de NFs GaN réside dans l'absence de catalyseur ce qui permet d'éviter toute sorte de contamination ou d'impureté qui peuvent être des centres de recombinaison non radiative [19]. Cependant, dans ce mode de croissance il est difficile de contrôler la densité, l'homogénéité et la morphologie des NFs: les NFs présentent toujours une grande variation de diamètre et de longueur ce qui influe directement sur leurs propriétés éléctro-optiques.

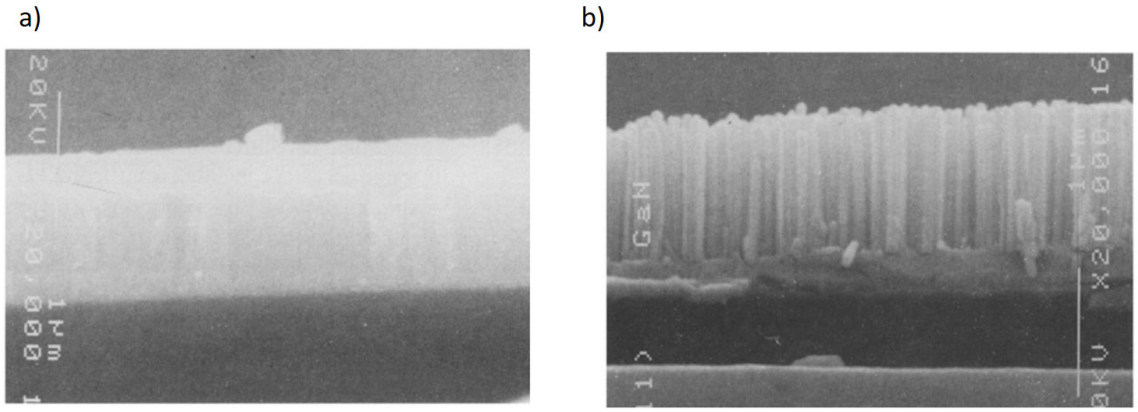


Figure 2.18: Image MEB des deux couches de GaN élaborées sur substrat de Si (111) avec différentes rapport III/V: (a) riche en Ga (b) riche en N; les images sont reproduite de la référence [122].

2.6.2 Croissance sélective catalysée des nanofils arséniures-phosphures

Contrairement aux NFs de nitrures, la plupart des NFs d'autres matériaux est synthétisée par une croissance catalysée. Ce mode de croissance a été découvert en 1964 par Wagner et Ellis quand ils ont démontré la possibilité de croitre un NF de Si sur un substrat de Si à travers un catalyseur en or (Au) [140]. Cette découverte était un point de départ pour des recherches sur la croissance des NFs III/V en mode "vapeur-liquide-solide". En 2005 V. Dubrovskii et al. ont proposé un modèle pour décrire le mécanisme de croissance des NFs III/V catalysé par l'Au [29][30]. Le processus de croissance catalysée par Au est illustré dans la figure 2.19 a). Les atomes III en phase vapeur (V) vont se mettre soit directement sur le catalyseur, soit ils vont diffuser sur le substrat (S) puis sur les facettes du NF jusqu'à ce qu'ils arrivent sur la gouttelette. La sursaturation du catalyseur par les atomes d'élément III va engendrer la précipitation sous forme d'une mono-couche de semi-conducteur III-V à l'interface liquide-solide [5].

La croissance est dite auto-catalysée quand on utilise un catalyseur composé de l'élément III constituant le NF au lieu d'une gouttelette d'un métal étranger (e.g. la croissance des NFs GaAs est catalysée par Ga à la place d'Au). Le mécanisme de croissance reste similaire au cas décrit plus haut.

Cependant, contrairement à l'utilisation d'or, ce mode de croissance nécessite une couche d'oxyde SiO sur le substrat (qui peut être native ou déposée de façon contrôlée). Par exemple pour la croissance spontanée des NFs de GaAs sur le substrat de Si, pendant la première phase de croissance la surface d'oxyde est réduit partiellement par le flux de Ga pour conduire à la

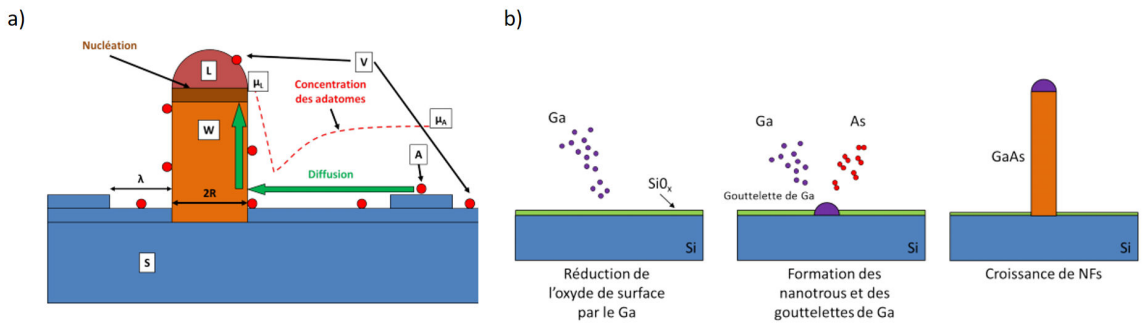


Figure 2.19: a) Schéma représentatif du mécanisme de croissance catalysée par Au [5]; b) Schéma représentatif des étapes de formation de la gouttelette de Ga et la croissance du NF de GaAs [5]

formation des nano-trous dans lesquels les atomes de Ga vont s'accumuler et donner naissance à une gouttelette de catalyseur [5]. J'illustre dans la figure 2.19 b) les étapes de croissance d'un NF de GaAs catalysé avec du Ga. On note que la croissance auto-catalysée peut améliorer largement les propriété électro-optiques des NFs par rapport à la croissance catalysée par Au [10].

Pour définir les positions et les dimensions des NFs, la couche d'oxyde peut être nanostructurée. Les NFs de GaAsP étudiés dans cette thèse ont été élaborés utilisant un masque de SiO avec des nano-ouvertures définies par lithographie électronique. La croissance commence par un dépôt de Ga qui migre dans les ouvertures pour y former des gouttelettes de catalyseur qui donnent par la suite naissance aux NFs. Cette technique sera détaillée plus dans loin le chapitre 2.

2.7 Technique de caractérisation avancée pour les nanofils

Beaucoup de techniques sont utilisées pour la caractérisation des propriétés physiques des NFs semi-conducteurs ; ces méthodes peuvent être divisées en méthode électrique, optique ou opto-électronique. Dans ma thèse, j'utilise principalement la caractérisation par microscopie de courant induit par le faisceau d'électrons (EBIC) qui sera décrite en détail dans la section 1.8. D'autres techniques aussi ont été utilisées telles que la microscopie électronique à balayage, la cathodoluminescence et la photoluminescence qui seront décrites dans les paragraphes suivants.

2.7.1 La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique sans contact, non destructive qui permet de caractériser les propriétés optiques d'un semi-conducteur [128]. La technique consiste à exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction par une source de photons, un laser notamment, avec une énergie supérieure à la bande interdite. Les photons incidents seront absorbés pour contribuer à la génération des paires électrons trous qui se thermalisent vers le minimum d'énergie dans les bandes de conduction et de valence et peuvent former des excitons (en particulier, pour des mesures à basse température). La durée de vie des excitons dépend de plusieurs paramètres tels que la qualité cristalline, la concentration et le type d'impuretés ou la présence de dislocations [128]. Après thermalisation, les paires électrons-trous (ou les excitons) vont se recombiner et donner naissance à l'émission d'un photon, ce processus s'appelle luminescence (voir figure 2.20 a)). La collecte des photons émis par l'échantillon nous permet d'établir un spectre d'émission. Ce spectre donne des informations caractéristiques sur le matériau. Tout d'abord, l'énergie qui correspond au pic d'émission du spectre nous renseigne sur l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. L'analyse plus poussée du spectre peut nous fournir d'autres informations sur le matériau telles que la concentration du dopage [4]

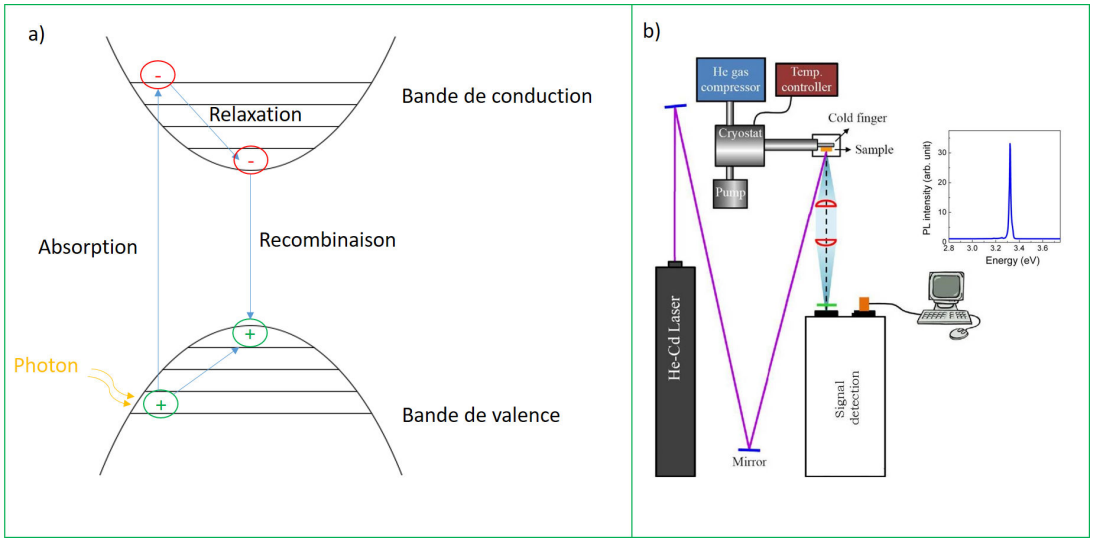


Figure 2.20: a) Schéma représentatif du processus de photoluminescence; b) Schéma représentatif du banc expérimental utilisé pour les mesure de la photoluminescence [98].

Pour mesurer la PL d'un semi-conducteur, l'échantillon est placé dans un cryostat sous un flux d'hélium pour faire des mesures à basse température comme indiqué dans la figure 2.20 b).

Ensuite le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon. Le signal émis par l'échantillon suite à l'excitation est collecté avec des lentilles et envoyé dans un spectromètre pour être analysé. Un spectre d'émission idéal serait composé d'un seul pic d'émission qui correspondrait à l'énergie de l'exciton dans le semi-conducteur. Cependant en pratique les spectres sont plus complexes contenants des pics additionnels qui peuvent indiquer la présence des défauts ou d'impuretés [98] telles que les transitions donneur-accepteur connus dans le GaN [117][90].

En se basant sur cette technique standard de la PL, une autre technique a été développée utilisant une excitation pulsée. Il s'agit de la photoluminescence résolue en temps connue sous l'acronyme TRPL (pour "time-resolved PL"). Cette technique permet de mesurer la durée de vie des excitons générés dans le semi-conducteur. L'échantillon dans ce cas est excité avec une courte impulsion de laser, ensuite l'émission PL est mesurée en fonction de temps utilisant une caméra à balayage de fente (en anglais, "Streak camera"). Après la coupure de l'impulsion, l'intensité PL décroit avec un paramètre caractéristique dite durée de vie des excitons [109].

2.7.2 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique aujourd'hui représente l'une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation des nano-structures semi-conductrices. La technique consiste à ex-citer la surface d'un semi-conducteur par un faisceau d'électrons à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Ce dernier est composé de plusieurs parties (voir figure 2.21 a)):

– Une colonne opto-électronique.

– Un système de pompage pour maintenir le vide dans la chambre.

– Des détecteurs pour récupérer les différents signaux émis suite à l'interaction électrons/matières.

– Un système électronique pour gérer le balayage et les autres fonctionnalités.

– Un système d'affichage pour l'observation des images.

Le faisceau d'électrons est généré grâce à une pointe tungstène, les électrons sont par la suite accélérés par une tension d'accélération entre 1 et 30 kV et finalement focalisés sur l'échantillon à travers une succession de trois lentilles électro-magnétiques [99]. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon donne naissance à plusieurs signaux émis par l'échantillon tels que les électrons secondaires (connus sous l'acronyme anglais SE pour "sec-

ondary electrons"), les rayons X, les photons, les paires électrons-trous générées dans le semi-conducteur et collectées dans le circuit extérieur sous forme d'un signal EBIC, et aussi les électrons transmis. Dans la figure 2.21 b) je présente les différents signaux émis suite à l'interaction électrons/matière. Ces signaux pourront être captés par des détecteurs pour être ensuite traités et conditionnés afin de faire des analyses quantitatives et semi-quantitatives des propriétés du matériau.

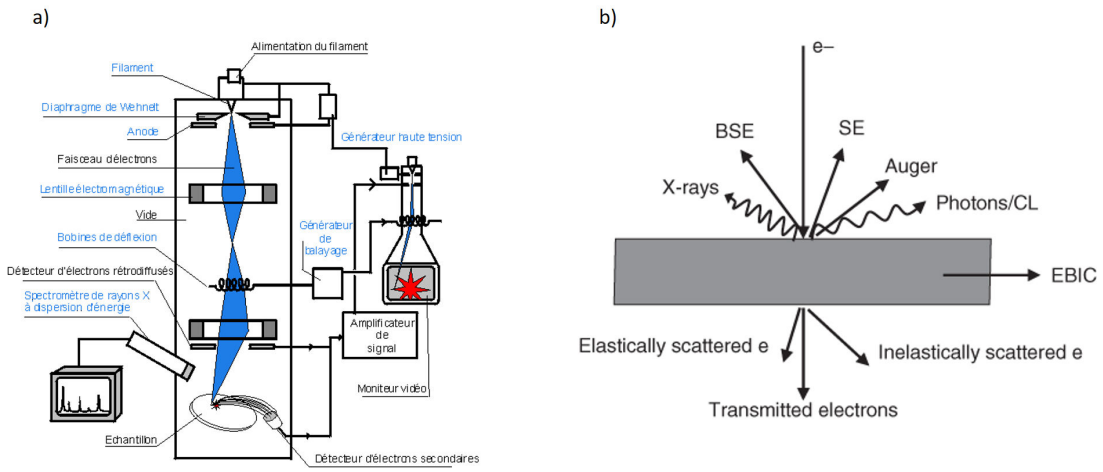


Figure 2.21: a) Schéma représentatif des différents constituants d'un microscope électronique à balayage [99]; b)Différents signaux générés suite à l'interaction électrons/matière.

La microscopie électronique à balayage est basée sur la détection des électrons secondaires de faible énergie émis par l'échantillon, ils seront par la suite amplifiés et convertis en un signal électrique. Ce processus est répété à chaque point du balayage de faisceau, ce qui permet de reconstruire une image caractérisant la morphologie de la surface de l'échantillon. Cette technique nous permet d'avoir une image de la surface des nano-objets avec une haute qualité et résolution spatiale. Cependant, la qualité de l'image dépend souvent du volume d'interaction électrons/matière qui est défini par trois facteurs essentiels [96]:

- Le voltage d'accélération: plus V_{acc} est élevé plus que le volume d'interaction est grand.
- Le poids des atomes dans l'échantillon: le volume d'interaction varie inversement proportionnellement à la masse.
- Le volume d'interaction est relativement plus petit et déformé pour une incidence oblique.

Cependant, la relation entre le volume d'interaction et la tension d'accélération n'est pas valable pour les NFs. En effet, vu leurs dimensions nano-métriques le faisceau d'électrons à haute tension d'accélération va être en grande partie transmis, ce qui permet de réduire le

volume d'interaction et d'améliorer largement la résolution.

2.7.3 La cathodoluminescence

En plus des électrons secondaires qui donnent l'information sur la morphologie de surface, d'autre signaux émis suite à l'interaction électrons/matière sont à la base de plusieurs autres techniques de caractérisation. Parmi ces techniques nous citons la microscopie de courant induit par faisceaux d'électron (EBIC) et la cathodoluminescence (CL). Ces deux techniques sont complémentaires : l'une traite la collecte des électrons sous forme d'un courant et l'autre mesure la recombinaison radiative. En effet, les électrons incidents sur l'échantillon perdent une partie de leur énergie cinétique en générant des paires électrons-trous, qui peuvent être détectés sous différentes formes:
-Si l'échantillon est connecté à un circuit externe et présente un champ électrique interne (jonction p-n, par exemple) ces paires électrons-trous peuvent être séparées, collectées et amplifiées pour construire un courant électrique dit courant induit par faisceau d'électrons connus sous l'acronyme anglais EBIC. Cette technique sera décrite avec plus de détails dans la section suivant.
-Les paires électrons-trous générés peuvent se recombiner radiativement entre eux et émettre des photons. La détection de ces photons représente le principe de base de la technique de la CL.

La spectroscopie CL est la technique analogue à la photoluminescence (PL), excepté que dans ce cas on excite le semi-conducteur localement avec un faisceau d'électrons au lieu d'un faisceaux de photons (laser). Cela nous permet de mesurer les propriétés optiques du semi-conducteur avec une grande résolution spatiale. La technique consiste à détecter les photons émis suite à la recombinaison radiative des paires électrons trous générées par le faisceau d'électrons. Dans ce travail, la spectroscopie CL a été utilisée pour mesurer les propriétés optiques des jonctions p-n dans des NFs de nitrure de gallium (chapitre 3). Les mesures CL ont été faites avec le système Attolight Allalin 4027 Chronos quantitative [17], ce système est décrit dans le schéma de la figure 2.22

Les photons sont collectés à l'aide d'un miroir parabolique, puis guidés en dehors du mi-

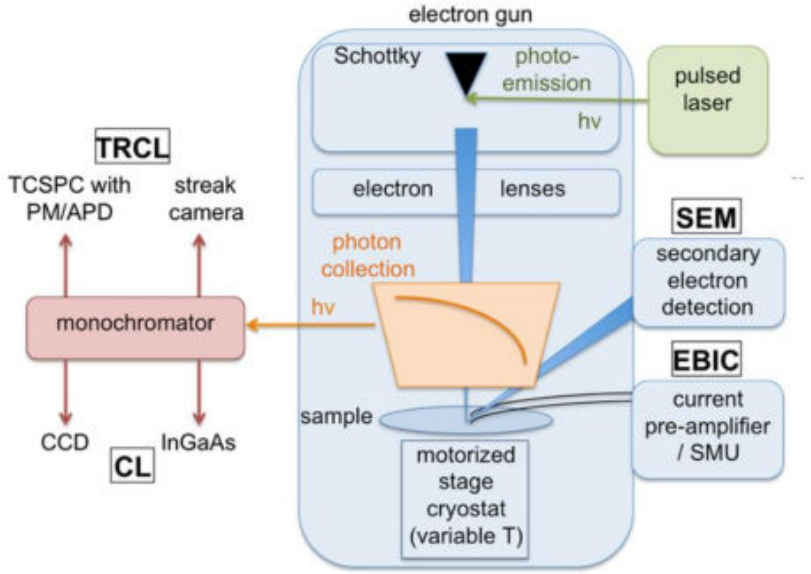


Figure 2.22: Schéma représentatif du système de mesure CL "Attolight" utilisé dans ce travail de thèse [114].

croscope pour être collectés par un détecter et analysés. Deux détecteurs sont utilisés : un détecteur CCD en Si pour détecter les photons ayant une longueur d'onde dans le visible et proche infrarouge (au delà de λ=1.1μm), et un détecteur en InGaAs, pour les plus courtes longueurs d'onde jusqu'à λ=1.7μm. Les mesures peuvent être aussi réalisées à basse température jusqu'au 5 K utilisant un cryostat sous flux d'hélium. A travers un balayage du faisceau d'électrons sur la surface des NFs, une carte CL est construite pixel par pixel, à chaque pixel est attribué un spectre de luminescence. Ainsi nous pouvons tracer et analyser les spectres de la CL le long du NF

2.8 Microscopie EBIC

La microscopie de courant induit par le faisceau d'électrons est une technique de sonde à balayage qui permet de visualiser les zones de champ interne dans un matériau semiconducteur. Cette technique a été introduite pour la première fois en 1954 par Rappaport [116], et depuis elle a été activement utilisée pour évaluer les propriétés électriques des composantes électroniques et optoélectroniques. Plusieurs paramètres clés des dispositifs peuvent être révélés grâce

au développement de la technique de caractérisation EBIC. Notamment cette technique donne accès à l'étude des défauts, la mesure des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et la vérification de la présence d'un champ électrique.Vu la résolution nanométrique qu'elle peut fournir, une attention supplémentaire a été consacrée à la microscopie EBIC durant les deux dernières décennies avec le développement rapide des nanosciences et nanotechnologies. En particulier, l'EBIC a été largement appliqué récemment pour sonder les propriétés électriques des NFs semi-conducteurs contenant des jonctions p-n axiales ou radiales [120][115].

2.8.1 Microscopie EBIC pour des jonctions p-n planairs

La microscopie EBIC [27][79] consiste à bombarder la jonction par un faisceau d'électrons dans un microscope électronique à balayage. Les électrons incidents accélérés avec une haute tension V_{acc} interagissent avec le semi-conducteur dans un volume dit volume d'interaction. Ce processus engendre la création des paires électrons trous dans le semi-conducteur. Prenons l'exemple d'un dispositif contenant une jonction p-n ayant le champ interne dirigé perpendiculairement à la surface irradiée. Dans le cas où l'excitation est en dehors de la ZCR, c'est-à-dire dans l'un des deux régions quasi-neutres, les électrons et les trous minoritaires générés peuvent soit se recombiner avec des porteurs majoritaires, soit diffuser vers la ZCR où ils seront captés par le champ électrique et accélérés vers l'autre côté de la jonction devenant ainsi des porteurs majoritaires. Dans le cas où l'excitation est dans la région de déplétion, les pairs électrons trous crées vont être séparées sous l'effet du champ électrique et transportée également vers les deux régions quasi-neutres de part et d'autre de la jonction.

Si la jonction est connectée à un circuit électrique externe, l'excès de porteurs sera collecté pour contribuer à un courant induit (d'où le nom de la technique "courant induit par le faisceau d'électrons"). Ce processus est illustré dans la figure 2.23 a). En balayant le faisceau d'électrons sur toute la surface de la jonction, nous pouvons construire une carte EBIC contenant la valeur de courant généré pour chaque point d'excitation par le faisceau. Ainsi l'analyse des profils EBIC nous permettra d'évaluer la longueur de diffusion et la durée de vie des porteurs minoritairs [60][28][143][59], les frontières de la ZCR [143]. Les paramètres qui peuvent être extraits de l'analyse EBIC dépendent de la configuration des mesures. On peut définir deux principales

configurations : la configuration transverse et la configuration planaire (voir figure 2.23 a) et b).

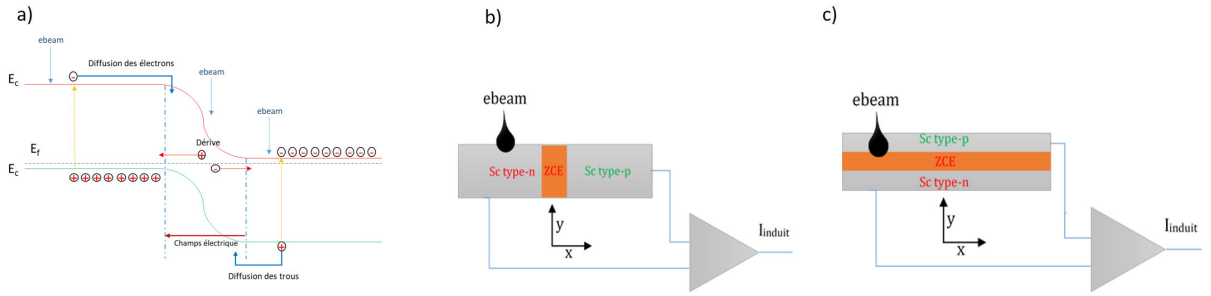


Figure 2.23: a) Processus de collecte des porteurs de charges dans une jonction p-n (courant de dérive et courant de diffusion); Schéma représentatif du montage expérimental d'une mesure EBIC pour les deux configurations: b) montage pour une jonction p-n en configuration transverse; c) montage pour une jonction p-n en configuration planaire

La configuration de mesures en section transverse est la configuration traditionnelle la plus utilisée [79][143][55]. La surface dans ce cas est excitée par un faisceau d'électrons dont la direction est parallèle au plan de la jonction (figure 2.23 b)). Le plus grand inconvénient de cette configuration c'est qu'elle est destructive, un clivage de l'échantillon est nécessaire afin de pouvoir exposer la section transverse au faisceau d'électrons. Ce clivage augmente la recombinaison de surface sur la section nouvellement créée ce qui influence la valeur de la longueur de diffusion mesurée. En effet, une étude rapportée dans [86] a montré que pour différentes conditions d'excitation électronique, la longueur de diffusion trouvées en configuration transverse est toujours plus courte que celles mesurée en configuration planaire. L'effet de la recombinaison de surface et du voltage d'accélération a été étudié par des simulations dans [150] (voir figure 2.24 a) et b)). La figure 2.24 a) montre des profils EBIC pour une jonction p-n (configuration transverse) pour 4 différentes vitesses de recombinaison surfacique sur la surface transverse allant de 10^4 cm/s jusqu'au 10^7 cm/s, la valeur de V_{acc} a été fixée à 5kV. Dans le panneau b de la même figure l'auteur présente aussi 4 profils EBIC calculés pour différentes tensions d'accélération V_{acc} (2kV, 5kV, 10kV et 15kV) et une recombinaison de surface égale à 10^5 cm/s. Je note que dans les deux cas le courant injecté est égale à 0.02 fA. En analysant maintenant les deux figures, il a été observé que la diminution de la vitesse de recombinaison surfacique permet d'augmenter l'efficacité de collecte dans les deux régions quasi-neutre de la jonction (voir 2.24 a)). Cependant l'augmentation de la vitesse de recombinaison de surface permet d'augmenter la résolution avec laquelle la jonction peut être localisée à partir du maximum de signal du profil EBIC (voir 2.24 a)). Également il a été montré par des simulations que

la position de la jonction extraite des profils EBIC peut varier en fonction de la courbure des bandes qui apparait à cause de l'ancrage du niveau de Fermi à la surface [150](voir figure 2.24 c)). En ce qui concerne la figure 2.24 b) on observe que le signal EBIC augmente fortement avec le voltage, cette augmentation est attribuée à la taille et la position du volume d'interaction. Pour les faibles tensions d'accélération ce volume est petit localisé à la surface là où on a plus de recombinaison dûe aux états de surface. Par suite la probabilité de recombinaison non-radiative des paires électrons trous est relativement élevée. En revanche pour les tensions élevées, les porteurs sont générés plus profondément dans le matériau ce qui augmente la probabilité d'être collectés [150].

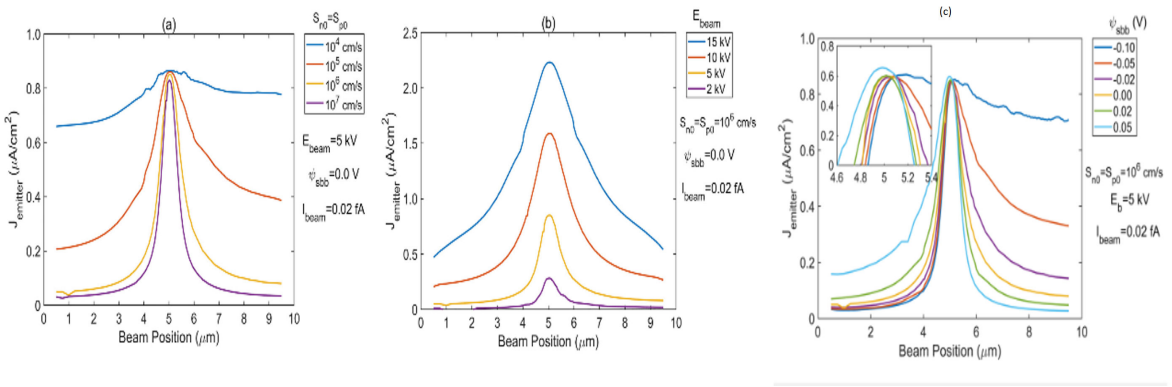


Figure 2.24: Profils EBIC reproduits à partir de la réf [150] calculés (a) Pour différentes vitesses de recombinaison en coupe transversale (b) Pour différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons; (c) Signal EBIC en fonction de la vitesse de recombinaison de surface.

La deuxième configuration utilisée pour faire des mesures EBIC est la configuration planaire [79][12][62] représentée dans la figure 2.23 c). La direction de faisceau d'électrons dans ce cas est perpendiculaire au plan de la jonction. Les deux méthodes de la réf [79] ont été définies pour un contact Schottky, cependant la méthode a été appliquée également pour des jonctions p-n planaires relativement profondes [53][131]. La configuration planaire a été introduite pour la première fois au début des années 80 pour déterminer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les contacts Schottky. Le principal avantage de la méthode est qu'elle est une méthode non destructive qui permets d'imager les défauts dans les semi-conducteurs et d'obtenir une corrélation directe avec les propriétés électriques [13].

2.8.2 Microscopie EBIC pour des NFs individuels

La microscopie EBIC appliquée aux NFs individuels nécessite un contact à l'échelle nanométrique. Pour ce faire, la méthode conventionnelle consiste à séparer le NF de son substrat et le disperser sur un autre substrat isolant (e.g. un substrat Si couvert d'une couche isolante de SiO). Ensuite, la lithographie électronique est utilisée afin de mettre en place des contacts ohmiques bien adaptés au matériau du NF utilisé. Des configurations avancées des contacts peuvent être ainsi réalisées. A titre d'exemple, la figure 2.25 a) illustre des contacts déposés sur un NF pour étudier son dopage par l'effet Hall. Bien que cette méthode permette d'avoir une très bonne qualité de contact, elle présente quelques inconvénients. En effet, premièrement la fabrication des contacts nécessite des outils de nanotechnologie lourds, beaucoup de temps, d'énergie et de matériaux qui seront gaspillés. Deuxièmement, le nombre de NFs qui peuvent être ainsi contactés est limité ne permettant pas de faire une statistique large. Beaucoup de travaux ont été rapportés dans la dernière décennie sur les techniques alternatives pour l'analyses électrique des nanofil individuels. Parmi ces méthodes nous citerons la microscopie CAFM [57] et la microscopie KPFM [87]. Ces techniques offrent la possibilité de faire des études sur un grand nombre de NFs dans différentes régions sur l'échantillon. L'outil de contactage que j'ai utilisé durant ma thèse de doctorat rentre dans cette logique.

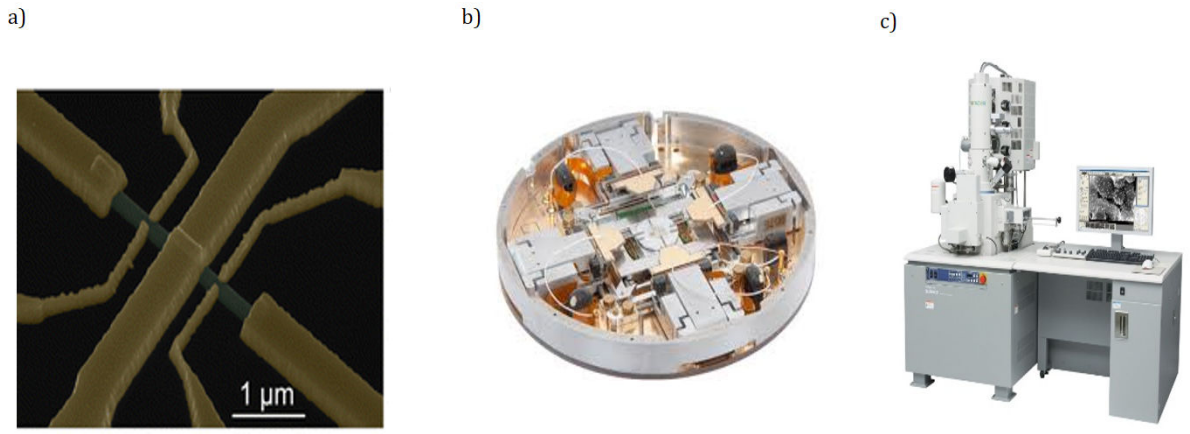


Figure 2.25: a) Contacts au nanofil unique réalisés à l'aide d'une lithographie électronique; b) Image de la station 4 pointes Kleindiek PS4 que j'utilise; c) Image du MEB Hitachi SU8000.

Dans ce travail, j'ai utilisé le set-up EBIC optimisé par F. Bayle, ingénieur au C2N. Les les nano-contacts sont réalisés à travers des nano-pointes métalliques mobiles. Le système est présenté dans la figure 2.25 b). C'est un outil analogue à une station sous pointes habituelle

excepté que les pointes sont à l'échelle nanométriques. Le système est équipé de 4 pointes en tungstène avec un diamètre de 100 nm qui sont contrôlées par des moteurs piézoélectriques permettant de les déplacer dans les 3 directions de l'espace. L'utilisation d'un tel système permet de mesurer plusieurs NFs dans un intervalle de temps relativement court. Cependant, le plus grand inconvénient de cette technique réside dans la qualité de contact réalisé sur le NF. En effet, c'est très difficile d'avoir un contact ohmique. Une barrière Schottky est toujours présente à l'interface du nano- manipulateur avec le NF. Cette barrière dépend de plusieurs paramètres tels que le travail de sortie de Tungstène, le travail du sortie du matériau et le dopage au sommet du NF [114].

Pour faire des mesures EBIC, l'échantillon fixé sur le PS4 est introduit dans la chambre d'un MEB Hitachi SU8000. Les carte EBIC sont mesurées à température ambiante. À l'aide de l'image MEB, les pointes peuvent être déplacées grâce à une manette PS4, et positionnées exactement sur le nanofil d'intérêt. Une fois les deux pointes posées sur les deux extrémités du nanofil, elles seront électriquement connectées à un pré-amplificateur de courant SR570 qui permet de mesurer le courant dans le circuit. Un système d'acquisition des données, Gatan microscopie suite, permet ensuite de numériser et enregistrer les valeurs de courant mesurées. Finalement, une carte EBIC est construite point par point en synchronisation avec le balayage du faisceau d'électrons. Également, une différence de potentiel entre -5V et +5V peut être appliquée à travers le pré-amplificateur SR570 [78]. L'application d'une telle polarisation externe permet d'augmenter ou de diminuer la valeur de champ électrique interne présent dans la structure. En fonction de la direction de cette polarisation on peut soit agrandir la barrière Schottky et augmenter le courant induit dans la jonction p-n, soit aplatir le potentiel interne de la jonction et augmenter le courant induit provenant du contact Schottky.

En plus des cartes EBIC, la variation de contraste des électrons secondaires qui peut être mieux révélée sous une polarisation externe peut fournir des informations supplémentaires. Pour les semi-conducteurs, le contraste des électrons secondaires dépend du dopage mais aussi des états de surface qui représentent un facteur très important dans les nanofils. Cette affirmation a été démontrée par des études théoriques et expérimentales rapportées dans le travail de Chee et al [15] sur une jonction p-n en silicium. L'auteur a prouvé que pour différentes

valeurs de dopage n et p, le potentiel ($V_{bi-surface}$) de la jonction à la surface est largement réduit en augmentant la densité des états de surface (N_s), par exemple, pour une concentration des donneurs et accepteurs de $N_D = N_A = 5.0.10^{18}\text{cm}^{-3}$ la valeur de $V_{bi-surface}$ chute de $\sim 1V$ à $\sim 0.3V$ respectivement pour $N_s = 10^{11}\text{cm}^{-3}$ et $N_s = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ (voir figure 2.26). Chee et al [15] ont également montré que le contraste des électrons secondaires peut être utilisé pour calculer la concentration du dopage dans la condition où on connait le taux de recombinaison de surface. En pratique, cette valeur est rarement bien connue, mais le profil du contraste SE peut être utilisé pour déterminer la position de la jonction p-n.

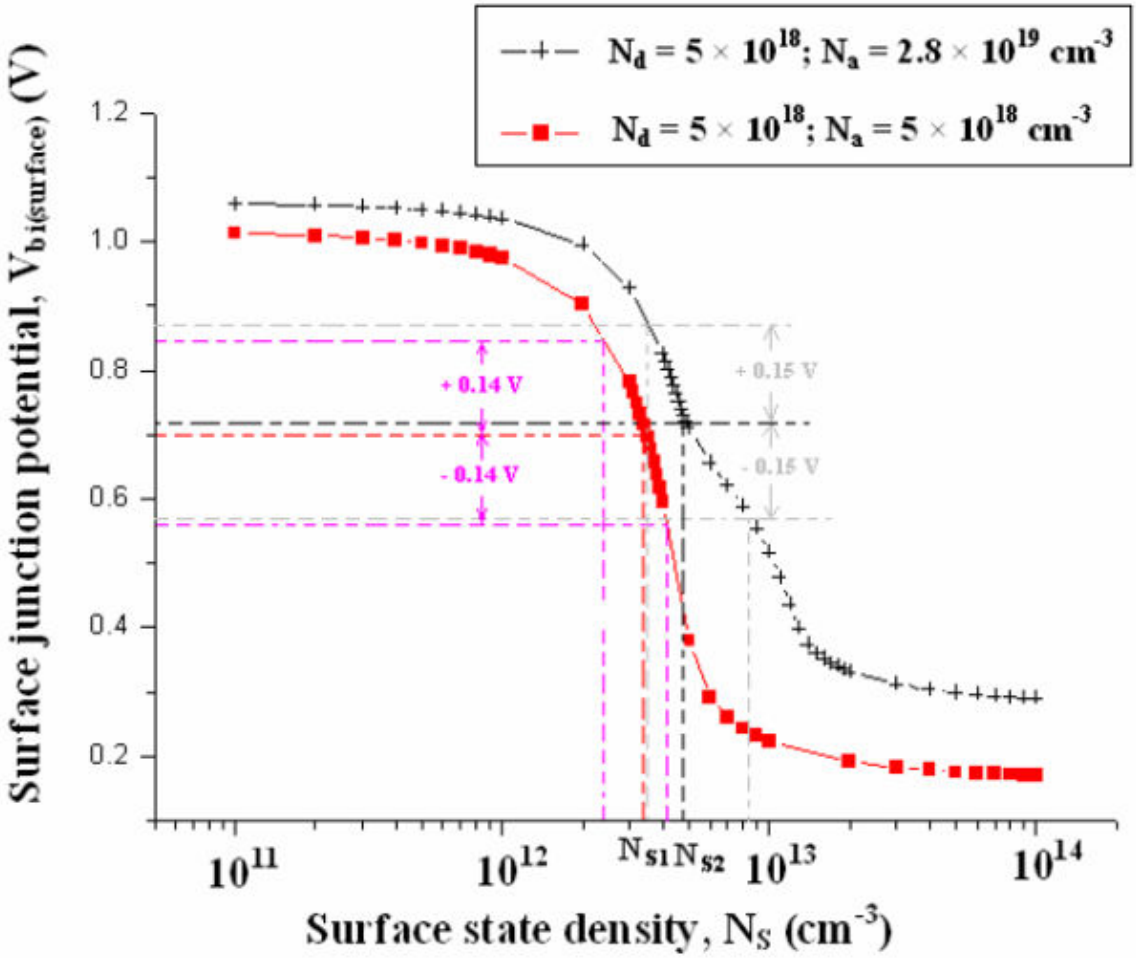


Figure 2.26: Simulation de la variation des valeurs de potentiel interne de la jonction à 1 nm sous la surface [15]

2.9 Objectifs de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse réalisé à l'Université Paris Saclay, était de concevoir et réaliser des cellules solaires à base de NFs GaAsP et InGaN crus sur substrat de Si. Mon travail a été surtout centré sur l'analyse des NFs uniques afin de déterminer leurs propriétés. Ces informations était fourni à l'équipe en charge d'épitaxie pour optimiser la croissance des NFs et obtenir des structures avec les propriétés optimales pour la conversion photovoltaïque. La croissance a été faite dans la salle blanche du C2N par épitaxie par jets moléculaires. En particulier, j'ai étudié les propriétés électriques et optiques de deux familles de NFs : les NFs de GaN/InGaN crus en mode auto-assemblé et les NFs de GaAsP réalisés en mode de croissance sélective auto-catalysée. La croissance des NFs a été optimisée en se basant essentiellement sur mes résultats de caractérisation par microscopie EBIC. D'autres techniques ont été utilisées également dans ce travail telles que la spectroscopie de photoluminiscence et de cathodoluminiscence. Ces outils nous ont permis d'analyser le type de dopage, la concentration de dopage ainsi que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les NFs. J'ai également entamé la réalisation et caractérisation de dispositifs macroscopiques à base des ensembles de NFs. En particulier, j'ai fabriqué et tester une cellule solaire à NFs GaAsP à jonction axiale. Malheureusement le déménagement du laboratoire C2N en 2018 et ses répercussions (notamment, l'inaccessibilité des salles blanches en 2019) ne nous ont pas permis d'optimiser la performance de ces cellules solaires, ce qui sera l'objet du travail de l'équipe dans les années à venir.

3

Étude des jonctions axiales dans des nanofils de GaAsP

3.1 Introduction

Récemment le GaAsP est apparu comme un candidat potentiel pour la réalisation de cellules solaires tandem sur Si. Le rendement théorique maximal pour cette architecture à été étudié par Onno et al. [105]. Il a été démontré dans ce travail que pour un taux de dislocations de $10^5 cm^{-2}$ l'efficacité est estimée d'être aux alentours de 35%. Cependant, avec l'approche de la croissance monolithique, le rendement des dispositifs tandems GaAsP/Si reste limité à environ 20% [42][32], ce qui est dû aux défauts cristallins provenant du désaccord de maille entre le Si et le GaAsP. Comme discuté dans le premier chapitre, ce problème peut être résolu en

remplaçant des couches 2D par des NFs. Jusqu'aujourd'hui peu d'études ont été rapportées dans la littérature pour les cellules tandems à base de NFs GaAsP/Si. Le premier essai a été réalisé en 2014 dans le travail de Holm et al. [86], où des NFs de GaAsP cœur-coquille contenant des jonctions p-i-n radiales ont été crus sur une cellule planaire en Si. Trois ans plus tard le groupe de Ray R. LaPierre a démontré un rendement de 3.51% pour une cellule tandem à base de NFs GaAsP cœur-coquille crus sur une cellule de Si [144]. En revanche ce rendement reste trop faible par rapport à l'efficacité de la cellule inférieure de Si. Pour comprendre l'origine de ce faible rendement, il est nécessaire d'optimiser les propriétés électroptiques des NFs notamment les paramètres géométriques (longueur, diamètre), le dopage, les longueurs de diffusion et la durée de vie des porteurs minoritaires.

Le contrôle de la composition et du dopage dans les NFs reposant sur un alliage ternaire reste un défi majeur. Dans certains cas, l'incorporation du dopage peut affecter la structure cristalline et la composition des matériaux [107]. Pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques à NFs avec une composition ternaire, il est nécessaire d'évaluer à la fois la composition et les propriétés électriques des NFs à l'échelle nanométrique.

Le profil du dopage joue un rôle très important pour optimiser le rendement photo-voltaïque des cellules solaires. Dans le cas des dispositifs planaires, il est facile de mesurer la concentration du dopage par des méthodes efficaces à bas coût et faciles à mettre en œuvre [45][3][61]. Néanmoins, ces méthodes ne sont pas directement applicables aux NFs. Puisque le mécanisme d'incorporation des atomes dans les NFs est complètement différent de celui des couches 2D, il est impossible d'établir une analogie entre les deux types de structures en ce qui concerne la concentration ou le type de dopage. Par exemple, le Si qui est utilisé comme un dopant type n dans les couches minces GaAs orientées (001) donne un dopage type p dans des NFs de GaAs synthétisés en mode vapeur-liquide-solide (VLS) [31].

Pour les NFs, la quantification du dopage n'est pas facile à établir vu leur géométrie et leur dimension nanométrique. Différentes méthodes d'analyse du dopage ont été rapportées dans la littérature. Par exemple, une grande précision et fiabilité a été obtenue pour la mesure du dopage dans les NFs par l'effet Hall [58] et par la méthode des mesures de mobilité par effet de champ [47]. Cependant, ces méthodes nécessitent la réalisation de contacts électriques

ce qui implique des étapes de lithographie électronique et métallisation complexes. D'autres techniques pour la quantification du dopage basées sur des spectroscopies optiques ont été aussi démontrées telles que la cathodo-luminescence [18], la spectroscopie Raman [66][65] et la photoluminescence [39]. Ces approches ont montré leur fiabilité pour des NFs composés de semiconducteurs binaires. Par contre, la mesure du dopage dans des alliages ternaires par des méthodes optiques reste difficile, car les modifications spectrales induites par le dopage et les variations d'alliage ne peuvent pas être discernées sans ambiguïté.

La microscopie EBIC [79][27] a récemment émergé comme une alternative efficace pour la mesure du dopage dans les NFs [134][46]. Comme discuté dans le chapitre I, cette technique repose sur la génération de paires électrons/trous dans un semi-conducteur sous exposition à un faisceau d'électrons. La présence d'un champ électrique dans la région d'interaction électrons/matière permet de séparer les porteurs de charge pour qu'ils soient collectés dans un circuit externe sous forme d'un courant induit. Le dopage peut être évalué à partir de la largeur de la zone de charge d'espace mesurée [**?**]. Dans mon travail de thèse j'applique cette technique pour estimer le dopage dans des NFs qui sera détaillée par la suit.

Dans ce chapitre, je présente une étude des propriétés électriques de NFs $GaAs_{07}P_{0.3}$ crus sur un substrat de Si par une méthode VLS auto-catalytique. Les NFs ont été élaborés par épitaxie par jets moléculaires par le post-doc Dr. Chalermchai Himwas au sein du C2N. J'ai analysé deux types d'échantillons : des NFs auto-assemblés et des NFs organisés en réseau à l'aide d'un masque de SiO nanopatterné. Tout d'abord je discute la méthode de détermination du type de dopage dans les NFs par l'analyse de la direction du courant induit dans la ZCR induite par un contact Schottky. Cette méthode a été appliquée pour les NFs GaAsP dopés homogènement avec du Be ou Si. Je montre que pour les conditions de croissance utilisées le Si est un dopant de type n contrairement à ce qui a été rapporté pour des NFs de GaAs auto-catalytiques [31], [91]. Le Be quant à lui reste un dopant type p.

Des jonctions axiales p-n et p-i-n ont été crues et caractérisées. Les analyses EBIC prouvent une activité électrique de la jonction p-n axiale et permettent d'estimer la concentration du dopage. Les jonctions p-i-n montrent également un courant induit. Cependant leurs caractéristiques EBIC ne correspondent pas aux prédictions théoriques pour une jonction p-i-n,

mais montrent un comportement typique d'une jonction p-n. Les profils EBIC nous indiquent un dopage résiduel type n de la partie nominalement intrinsèque. En analysant des structures avec une longueur du segment dopé p variable, je montre que ce dopage résiduel peut être compensé par la diffusion des atomes de Be quand le temps de croissance du segment p supérieur augmente.

Par la suite, je me concentre sur l'influence de la recombinaison de surface sur le comportement des fils et surtout sur l'effet de passivation de surface par une coquille ayant une plus grande bande interdite. Deux jonctions p-i-n ayant une différente longueur de la partie p ont été élaborées et passivées par une coquille en GaP de 5 nm d'épaisseur. L'analyse par microscopie EBIC de ses structures montrent un profil différent de celui attendu à partir des simulations : le signal de la jonction s'étale jusqu'à la base du NF. Ces résultats sont expliqués par la présence d'une coquille non intentionnelle dopée type p formée par la croissance radiale parasite durant la croissance du segment dopé Be.

Finalement, je termine le chapitre par une description de réalisation d'un dispositif photovoltaïque à partir de l'ensemble des NFs. Celui-ci a été caractérisé à la fois par des mesures I(V) sous illumination et par microscopie EBIC en configuration de vue de dessus. La corrélation entre ces mesures met en évidence la présence d'une barrière Schottky à l'interface NFs/ITO qui dégrade l'efficacité de collecte des charges.

3.2 Croissance sélective des nanofils GaAsP par épitaxie par jets moléculaires

Une croissance sélective des NFs GaAsP a été effectuée sur un substrat de Si(111) dopé n++ avec un masque nanostructuré. Le substrat est d'abord couvert d'une couche d'oxyde de silicium (SiO) de 30 nm déposée par voie chimique en phase vapeur (CVD). Ensuite, l'oxyde est nano-structuré en utilisant la lithographie électronique pour créer un réseau hexagonal de 500 nm de côté des nano-trous dans la couche de SiO. Pour préserver le Si, deux étapes de gravure sont appliquées : une première gravure ionique réactive suivie d'une deuxième gravure humide. Avant la croissance de NFs, le substrat contenant les motifs est recuit sous ultravide à 450°C

pendant une heure pour le dégazer [110]. La croissance des NFs GaAsP a été réalisée à 610°C en suivant le mécanisme VLS en mode auto-catalysé par des gouttelettes de Ga. La croissance débute dans une première étape par un court dépôt de Ga afin de créer les gouttelettes de catalyseur dans les ouvertures de masque selon la procédure décrite dans [101]. En seconde étape, les flux d'atomes d'Arsenic (As) et de Phosphore (P) ont été ouverts simultanément pour amorcer la croissance des NFs GaAsP. Le flux de Ga utilisé pour la croissance de NFs correspond au taux de dépôt bidimensionnel sur le GaAs (001) de $0.2\,\mathrm{nm\,s^{-1}}$(ce flux a été calibré à partir des oscillations de diffraction par réflexion d'électrons de grande énergie sur un échantillon témoin). Les matériaux du groupe V (As et P) sont fournis par des cellules à source solide sous la forme d'As4 et de P2. Les deux cellules sont équipées de vannes et de caches individuels. Le rapport des pressions équivalentes (BEP pour "Beam Equivalent Pressure") des éléments V et III a été fixé à 9, tandis que le rapport de BEP P2/(P2+As4) a été ajusté à 0.2. La teneur en P résultante dans l'alliage GaAsP déduite des analyses de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX pour "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy") était proche de 30%. La vitesse de croissance axiale des NFs était dans la gamme de $1.45\,\mathrm{nm\,s^{-1}}$ à $1.8\,\mathrm{nm\,s^{-1}}$.

Pour doper les NFs, le Béryllium (Be) et le Silicium (Si) ont été utilisés comme source de dopage. La température de la cellule de Si (Be) a été réglée à 1150°C (700°C). Ces températures ont été inspirées par les conditions typiques de croissance des couches dopées planaires GaAs (001) crues à une vitesse de croissance de $0.2\,\mathrm{nm\,s^{-1}}$. Selon les mesures par effet Hall, ces températures de cellules donnent respectivement des couches de GaAs dopées type-n (dopées type-p) avec une concentration de dopage de 6.10^{18} $\mathrm{cm^{-3}}$ (2.10^{18} $\mathrm{cm^{-3}}$). En ouvrant et en fermant les caches des cellules de dopage pendant la croissance des NFs GaAsP, des NFs monodopés (S1, S2) et des NFs contenant des jonctions axiales p-n (S3) ou p-i-n (S4, S5, S6) ont été synthétisés.

En plus des trois échantillons (S4, S5, S6) contenant des jonctions p-i-n non passivées, deux autres structures p-i-n S7 et S8 ont été crues avec une coquille de passivation qui entoure le NF. Cette coquille est composée d'un semi-conducteur à bande interdite élevée, notamment le GaP. Les deux échantillons S7, S8 ont respectivement la même structure de coeur que les échantillons S4, S6. La coquille a été élaborée en deux étapes : en premier lieu, les gouttelettes

de Ga ont été cristallisées sous flux d'élément V. Après, une couche de GaP de 5 nm a été crue in-situ radialement autour des NFs à une température du substrat de 500°C. La formation de la coquille est faite en ouvrant simultanément les flux de Ga et P pendant 2 min.

Dans le tableau 3.1 j'illustre la liste des structures étudiées dans ce chapitre. Tout d'abord, des caractérisations structurales ont été effectuées sur ces NFs et elles sont rapportées dans le paragraphe suivant.

Table 3.1: Tableau illustrant la liste des échantillons étudiés avec le temps de croissance de chaque segment (tc).

référence	tc segment p	tc segment i	tc segment n	coquille	longueur totale
S1	6.5 min	0	0	No	∽ 0.55 µm
S2	0	0	6.5 min	No	∽ 0.55 µm
S3	6.5 min	0	6.5 min	No	∽ 1.40 µm
S4	8 min	8 min	8 min	No	∽ 1.95 µm
S5	6 min	6 min	6 min	No	∽ 1.70 µm
S6	2 min	6 min	10 min	No	∽ 1.85 µm
S7	8 min	8 min	8 min	2 min	∽ 2 µm
S8	2 min	6 min	10 min	2 min	∽ 2 µm

3.3 Caractérisation structurale

La figure 3.1 a) présente une image MEB du réseau de NFs GaAsP contenant des jonctions p-i-n. L'image montre une grande homogénéité des NFs ainsi qu'une bonne verticalité avec une faible densité de défauts dans les motifs (environ 80% des NFs sont verticaux). Les autres échantillons présentent une morphologie similaire.

Des études rapportées dans la littérature ont démontré que la structure cristalline des alliages ternaires peut être fortement affectée par l'incorporation des dopants (par exemple, c'est le cas du dopage type-p avec Zn dans des NFs InGaP crus par MOVPE [107]). Pour évaluer la structure et la composition de nos NFs, des NFs individuels ont été analysés dans un microscope FEI Titan Themis fonctionnant en mode TEM à balayage (STEM) et équipé d'un outil EDX. Cette étude a été réalisée par Gilles Patriarche au C2N.

Les figures 3.1 b) et c) montrent des images STEM d'un NF GaAsP contenant une jonction p-i-n. La structure cristalline a été analysée en haute résolution dans les parties dopées type-n, non dopées et dopées type-p du NF (un exemple d'image à haute résolution est présenté dans

le panneau 1.c). Tous les segments montrent une structure blende de zinc avec peu de défauts cristallins. Aucune modification significative de la densité des défauts dans les trois segments n'a été observée. De plus, des cartes de composition EDX ont été acquises. Les figures 3.1 d) et e) montrent les concentrations de P et d'As mesurées. La composition est homogène le long de l'axe du NF; elle est égale à $GaAs_{0.7}P_{0.3}$ (on note que cette valeur est mesurée sur les parois du NF, elle donne donc une moyenne de composition sur les éventuelles variations radiales, qui peuvent apparaître dans les NFs ternaires [50][83]). Ces résultats nous amènent à conclure que dans les NFs GaAsP crus en mode VLS, l'incorporation des atomes de dopant Be et Si n'affecte pas la composition ni la structure cristalline du NF.

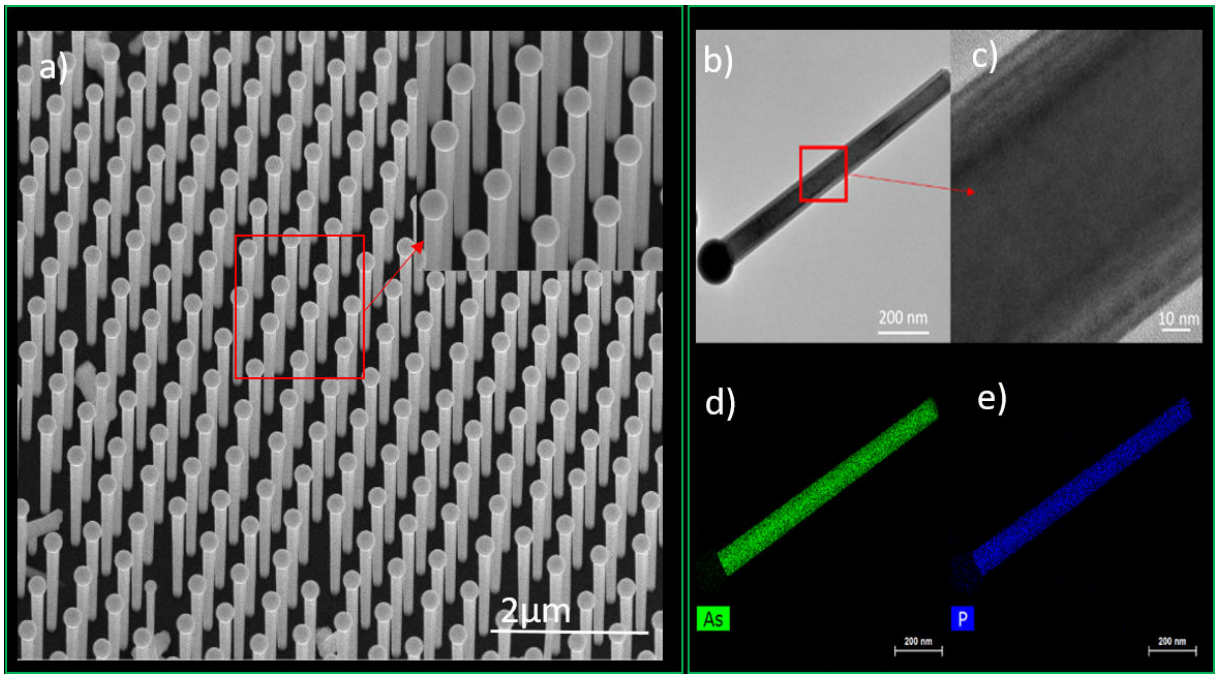


Figure 3.1: a) Image MEB inclinée à 45° du réseau des NFs GaAsP. L'insertion montre une image à fort grossissement du même échantillon ; b) Image TEM d'un NF GaAsP contenant une jonction p-i-n ; c) Image TEM à fort grossissement du même NF ; d) Cartes EDX de la concentration d'arsenic le long du NF ; e) Idem pour la concentration de phosphore.

3.4 Les analyses des nanofils individuels par microscopie EBIC

3.4.1 Analyse du type de dopage

Puisque Si est connu pour produire des dopages différents en fonction des conditions de croissance, une étape de détermination du type de dopage était nécessaire dans cette étude. Pour les structures en couches minces à base de GaAsP orienté (001), les deux dopants Be et Si

donnent respectivement un dopage type-p et un dopage type-n [41]. Cependant, le mécanisme de croissance des NFs est totalement différent de celui des couches minces. Pour une croissance VLS les atomes sont récoltés à travers la gouttelette de catalyseur liquide. Dans ce cas, l'incorporation d'impuretés de dopage peut être très différente de celle d'une croissance en couche mince qui se passe généralement en condition riche en élément V. De plus, Si est un dopant amphotère, c'est-à-dire que son comportement électrique dépend de son site d'incorporation. Suivant les conditions de croissance le Si peut soit substituer l'élément V soit l'élément III. Dans ce contexte, il a été rapporté par exemple que le Si donne un dopage type-p dans les NFs de GaAs auto-catalysés par Ga [31]. Pour éviter ce problème avec le Si, d'autres impuretés dopantes ont été explorées telles que le Tellure pour le dopage n des NFs GaAs [39]. Cependant, aucune étude du type de dopage Si dans des NFs GaAsP auto-catalysés n'a été rapportée jusqu'à présent. Par conséquent, j'ai focalisé mes premières études sur l'analyse du type de dopage des NFs homogénement dopés afin de sélectionner les impuretés de dopage appropriées pour la formation de la jonction p-n.

Récemment, quelques méthodes d'analyse du type de dopage dans les NFs ont été rapportées dans la littérature telles que la cathodoluminescence [94] et la microscopie à force de sonde Kelvin (KPFM) [18]. Pour les couches 2D, la microscopie EBIC a été démontrée comme étant un outil efficace pour la détermination du type de dopage même pour de faibles concentrations [67], cependant jusqu'à maintenant cette méthode n'a pas été appliquée aux NFs. Dans mon travail, j'utilise la microscopie EBIC pour étudier le dopage pour les NFs GaAsP. En effet, le type de dopage est déterminé à partir de la direction du courant induit proche d'un contact Schottky qui est créé spontanément en contactant nano-manipulateur au somment du NF. Les figures 3.2 a) et b) montrent des représentations schématiques du faisceau d'électrons excitant un contact Schottky respectivement sur un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p. La différence entre les deux cas est la direction du champ électrique interne.
Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les bandes s'incurvent vers le haut (figure 3.3 a)) ce qui devrait donner un courant induit de signe positif, tandis que pour le semi-conducteur de type p, les bandes s'incurvent vers le bas (figure 3.3 b)), les électrons dans ce cas vont circuler dans l'autre sens et donneront par suite un courant induit négatif.

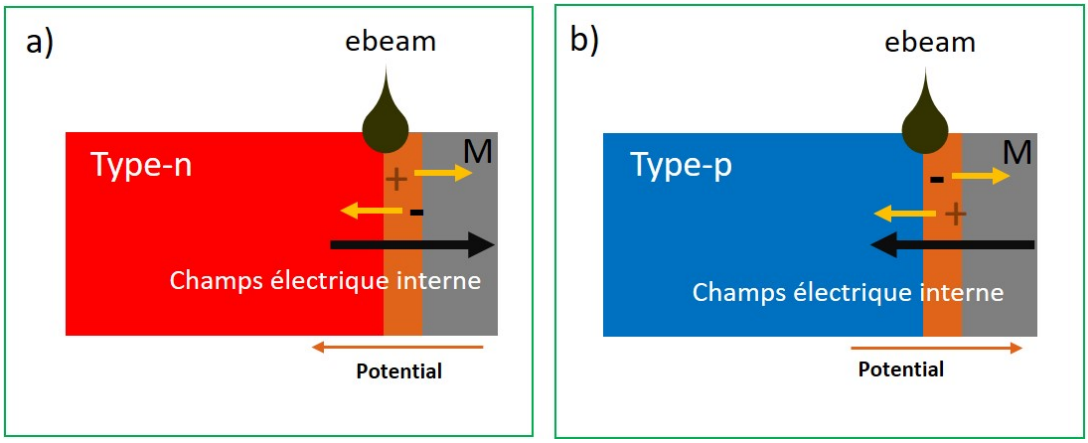


Figure 3.2: a) Schéma de l'excitation par faisceau électronique d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type n; b) Schéma de l'excitation par faisceau électronique d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p

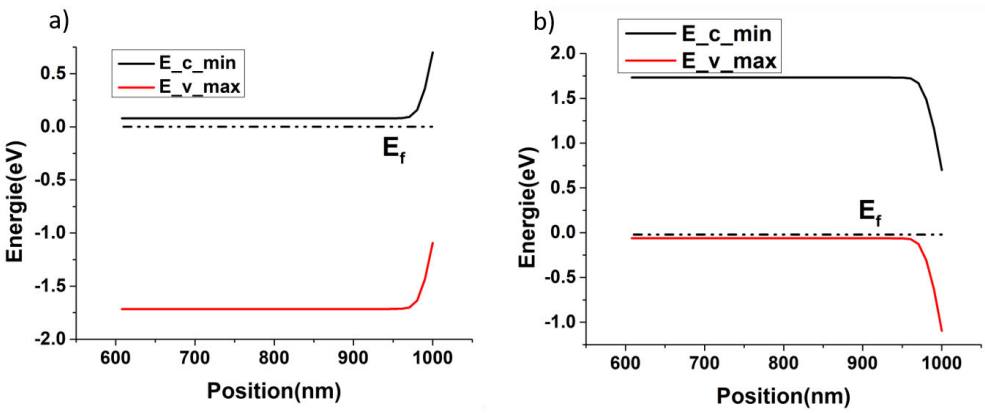


Figure 3.3: a) Simulation Nextnano[97] de la structure des bandes qui correspond à la structure du 3.2a) calculée pour une hauteur de barrière de 0.7V; b) Simulation Nextnano de la structure des bandes qui correspond à la structure du 3.2 b) calculée pour une hauteur de barrière de 0.7V.

Pour faire cette étude, des mesures sur NF unique en mode section transverse ont été réalisées sur les deux échantillons S1 et S2 (voir le Tableau 3.1). La tension d'accélération a été fixée à 7 kV. Le courant injecté, mesuré par la cage de Faraday, était de l'ordre de 55 pA. J'ai fait les mesures sans polarisation, mais aussi à différentes tensions de polarisation externe.

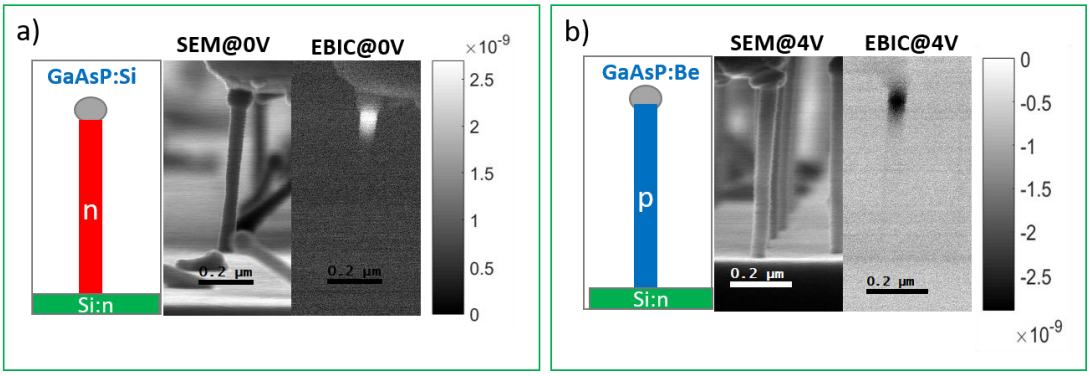


Figure 3.4: a)Schéma, image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP homogènement dopé Si (barre d'échelle de couleur en A; b)Schéma, image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP homogènement dopé Be (barre d'échelle de couleur en A.

Dans les cartes EBIC (figure 3.4 a) et b)), la direction du courant est codée par le contraste de couleur: le contraste sombre correspond à un courant négatif tandis que le contraste clair indique un courant positif. Dans la figure 3.4 a), je montre les résultats des mesures EBIC faites sur un NF individuel de GaAsP dopé Si (échantillon S1). La figure montre une image MEB d'un NF contacté avec la pointe tungstène à travers la gouttelette de Ga, ainsi que la carte EBIC correspondante mesurée à une tension de polarisation nulle. On observe un fort contraste à l'interface entre la gouttelette de catalyseur et le NF, qui est la signature d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type n. Ceci prouve que contrairement au cas des NFs GaAs [31], le dopage Si dans les NFs GaAsP ternaires auto-catalysés par Ga peut donner une conductivité de type n.

La même méthode a été appliquée aux NFs dopés Be, comme l'illustre la figure 3.4 b). Dans ce cas, le signal EBIC à polarisation externe nulle était inférieur au niveau de bruit. Pour améliorer le contraste, une polarisation externe a été appliquée. Sous polarisation négative, aucun courant induit n'a été observé. Cependant, sous une polarisation positive, un contraste EBIC noir a été enregistré, localisé à l'interface entre le catalyseur et le NF. Un exemple de la carte EBIC sous une polarisation externe de V_{app}=+4V est présenté dans la figure 3.4 b). On s'attend à ce que la tension externe positive amplifie la courbure de la bande descendante à l'interface semi-conducteur/catalyseur. Le signe positif de la tension de polarisation et le contraste EBIC sombre observé dans ce cas est la signature d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p (en accord avec le comportement habituel du dopage Be [39]).

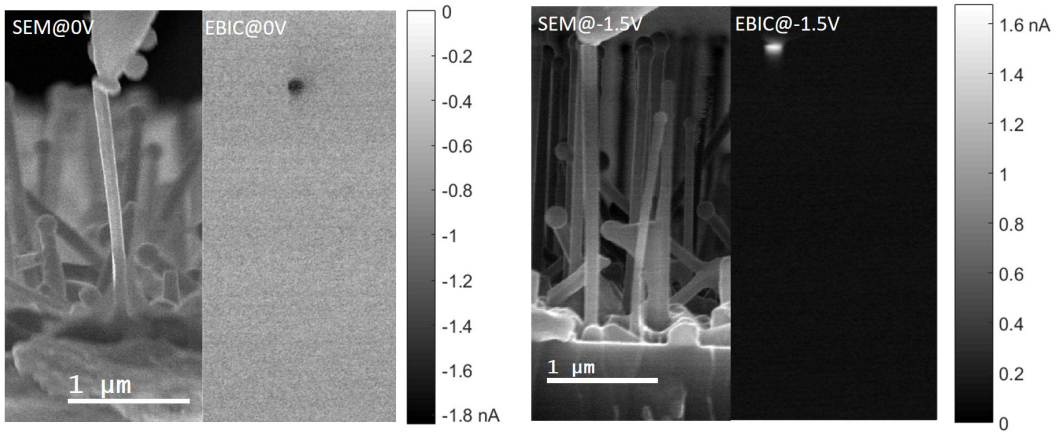


Figure 3.5: a) Image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP auto-assemblé homogènement dopé Be (barre d'échelle de couleur en Amps; b) Image MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF GaAsP auto-assemblé homogènement dopé Si (barre d'échelle de couleur en Amps).

Ces analyses ont été répétées sur des NFs GaAsP auto-assemblés. Deux échantillons S1' et S2' (dopés de façon homogène Be et Si) homologues à S1 et S2 ont été crus en mode auto-assemblée et analysés par EBIC. Un exemple typique des cartes EBIC présenté dans la figure 3.5 montre un courant induit négatif à la fois sans polarisation (V_{app}=0V) et en polarisation positive pour les NFs dopés Be, cependant pour les NFs dopés Si la carte EBIC présente un signal EBIC positif pour des tensions de polarisation négatives notamment à V_{app}=-1.5V. Ces résultats confirment encore que le Be et Si produisent respectivement un dopage de type p et type n dans les NFs de GaAsP catalysés Ga qu'ils soient élaborés avec un masque nanopatterné ou par une croissance spontanée. On note également que contrairement au échantillon S1 et S2, les échantillons S1' et S2' présentent un signal Schottky à des polarisations différentes. Cette différence vient probablement de l'état de l'échantillon, l'existence d'une couche d'oxyde sur la surface de substrat et de NFs permet de modifier la structure des bandes d'énergie du dispositif.

3.4.2 Étude de la jonction p-n et estimation de la concentration du dopage

3.4.2.1 Étude EBIC en mode top contact

Après la démonstration du dopage n et p dans les NFs homogènement dopés, maintenant on a les deux briques de base pour former une jonction p-n. L'échantillon S3 a été crû contenant des jonctions p-n axiales en GaAsP. Les temps de croissance de deux segments p et n sont décrits dans le tableau 3.1. Des mesures EBIC sur des NFs individuels ont été effectuées comme illustré dans la figure 3.6. Dans cette figure je présente un schéma, une image MEB d'un NF individuel contacté avec la pointe en Tungstène à travers la gouttelette de Ga et la carte EBIC correspondante.

La carte EBIC à V_{app}=0V montre un signal de contraste blanc marquant l'activité électrique de la jonction. Le changement de contraste des électrons secondaires dans l'image MEB indique la position de l'interface de la jonction. Cette différence de contraste vient de la différence de niveau d'énergie des électrons secondaires provenant des deux régions n et p [134]. Ce contraste est à peine discernable sans polarisation externe, mais peut être amélioré sous une tension inverse [93] (il est clairement visible dans l'image MEB de la figure 3.6 a) acquise avec une polarisation externe de V_{app}=-4V).

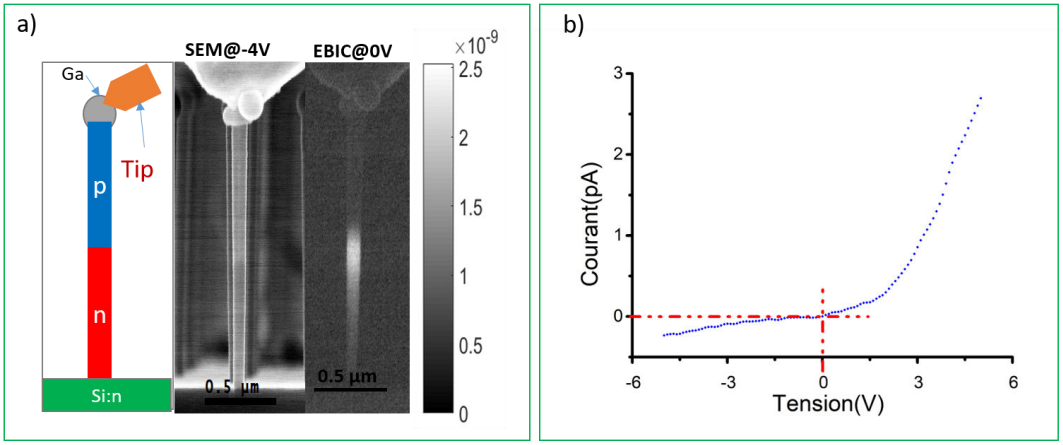


Figure 3.6: a) Schéma, image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n en configuration top contact (barre d'échelle de couleur est en Ampères); b) Caractéristique I(V) d'un NF individuel sans irradiation.

Le même nanofil a été caractérisé par des mesures I(V) avec une configuration de contact identique (top contact). La courbe de la figure 3.6 b) montre une caractéristique typique d'un I(V) d'une jonction p-n. On note aussi un courant de fuite qui augmente avec la polarisation inverse, qui peut provenir de la conductivité de surface.

3.4.2.2 Étude EBIC en mode contact latéral

Dans la figure 3.7 je présente les mesures EBIC sur un NF individuel en configuration de contact latéral. Ce mode de contact a été utilisé pour confirmer le type de dopage des segments supérieur et inférieur du NF selon la méthode d'analyse par contact Schottky décrite dans la section précédente. Le NF a été contacté en deux positions, tout d'abord un premier contact a été pris en plaçant la pointe latéralement sur le segment supérieur au-dessus de la jonction. Une polarisation positive a été appliquée dans ce cas. Comme résultat, on observe la disparition du contraste blanc dû à la jonction p-n et un contraste noir est apparu au voisinage du contact avec la pointe en tungstène. Ce contraste sombre est l'indication d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p en accord avec la structure nominale. En second lieu, la pointe a été placée sur le coté latéral du segment inférieur près de la base du NF. Une polarisation négative a été appliquée et un contraste EBIC clair a été observé, ce qui confirme que la partie de la base est dopée n. Ces mesures permettent de valider la structure nominale de la jonction p-n axiale.

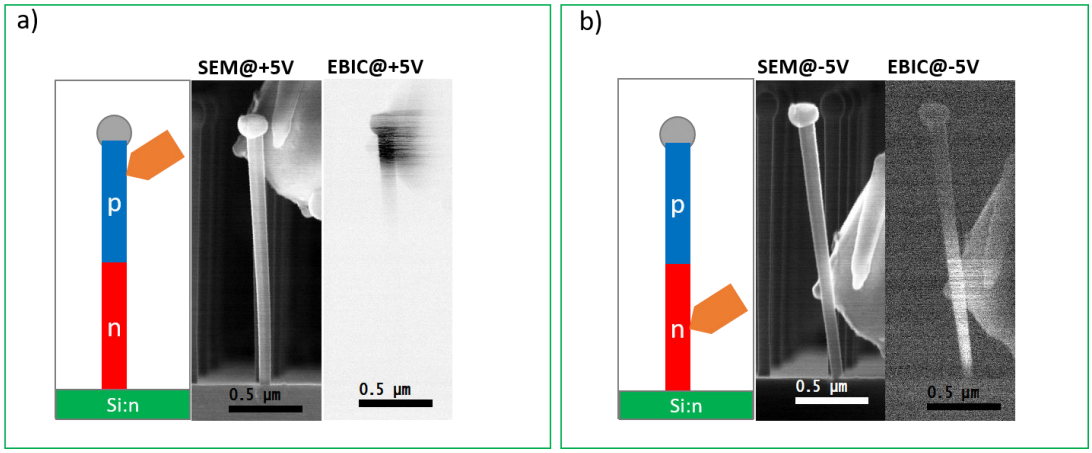


Figure 3.7: a) Schéma, image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n contacté latéralement dans la partie supérieure dopée p; b) Schéma, image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n contacté latéralement dans la partie inférieure dopée n.

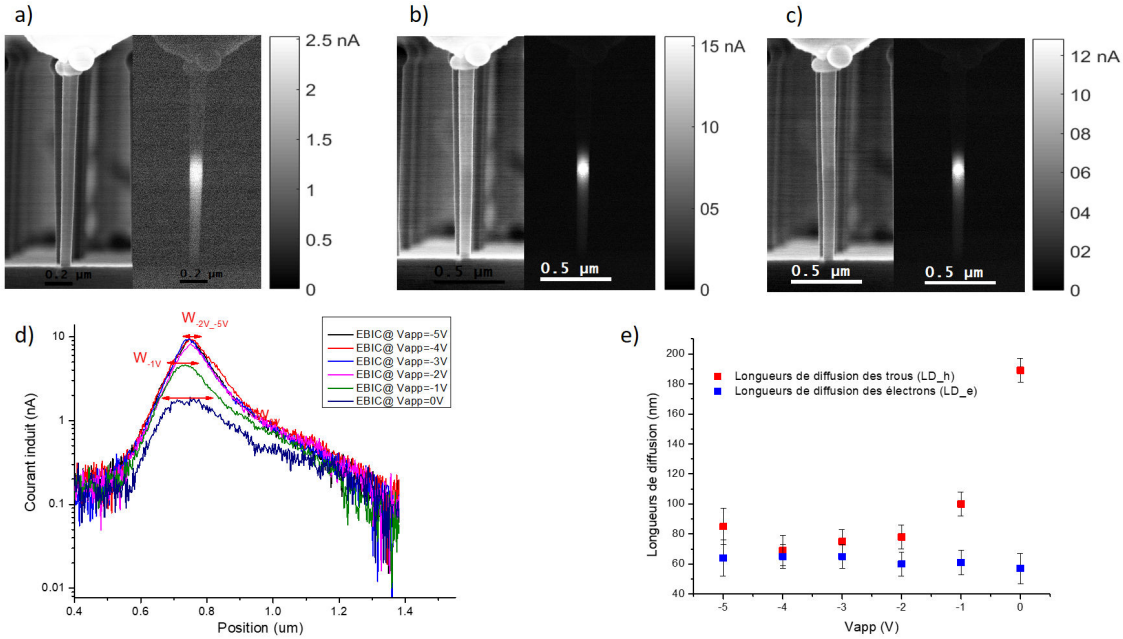


Figure 3.8: Image MEB et carte EBIC d'un NF individuel contenant une jonction p-n en configuration contact en haut; a) à Vapp=0V; b) à Vapp=-3V; à Vapp=-5V; c) Profils EBIC le long de l'axe du NF à différentes tensions de polarisation inverse; e) Longueur de diffusion des électrons et des trous en fonction de la polarisation inverse.

3.4.2.3 Étude EBIC à différentes tensions de polarisation

Les cartes EBIC changent avec la tension appliquée, en particulier on observe une augmentation du courant induit pour polarisations inverses. Pour analyser quantitativement ce changement, je trace les profils EBIC le long de l'axe du NF pour différentes tensions de polarisation dans la figure 3.8. Contrairement à ce qui est attendu, les courbes de courant induit révèlent une réduction et non pas élargissement de la largeur de la zone de charge d'espace W avec l'augmentation de la tension de polarisation inverse: W est pratiquement égale à 95 ∓ 38 nm à V_{app}=0V, 60 ∓ 38

nm à V_{app}=-1V et au alentours de 25 ∓ 310 nm pour les tension de polarisation -3, -4 et -5V. Ici la zone de charge espace est définie comme la partie du profil où la loi de variation du courant se dévie d'une fonction exponentielle. Cette définition sous-entend l'hypothèse que le transport des charges suit le mécanisame de dérive dans la zone de charge d'espace et de diffusion dans les régions sans champ électrique. Il faut noter que toutes les cartes EBIC sont collectées utilisant les mêmes paramètres expérimentaux, donc les valeurs du courant induit dans la figure 3.8 d) peuvent être directement comparées. On constate que la variation du profil s'accompagne d'une forte augmentation du courant au voisinage de la jonction (qui augmente d'un ordre de grandeur), c'est-à-dire dans la région du champ électrique maximal, tandis que les valeurs du courant dans les régions n et p changent peu. Ainsi, le profil EBIC à V_{app}=0V présente une partie plate, ensuite il devient piqué à V_{app}=-2V et sa forme reste inchangée pour des polarisations inverses plus fortes. Le changement observé pourrait avoir deux origines différentes. (i) La récombinaison dans la zone de charge d'espace induit une perte de porteurs et réduit le courant collecté à faible tension de polarisation. Quand le champ interne augmente, le temps de transit diminue et la probabilité pour les porteurs d'être collectés augmente. (ii) L'augmentation du courant dans la région de champ maximal est due à un phénomène d'avalanche. Le fait que le profil EBIC reste inchangé pour des polarisations fortes serait en faveur de la première hypothèse : l'efficacité de collecte dans la zone de charge d'espace est inférieure à l'unité sans polarisation externe à cause d'une forte récombinaison de surface. La polarisation inverse appliquée améliore la collecte qui tend vers l'unité pour des valeurs de polarisations au délà de -2 V. Une étude des profils EBIC sous polarisation externe pour des NFs ayant différentes vitesses de récombinaison de surface pourrait permettre de mieux comprendre ce phénomène.

Un autre impact de la polarisation externe sur les profils EBIC consiste en une diminution de la longueur de diffusion des trous dans la région dopée Si (extraite des ajustements exponentiels des profils). Dans la figure 3.8 e) j'illustre la variation de la longueur de diffusion des électrons et des trous en fonction de Vapp. On note tout d'abord que la longueur de diffusion des électrons reste constante aux alentours de LD_e=$62nm \pm 35$ nm pour toutes valeurs de la tension de polarisation. Cependant, la longueur de diffusion des trous diminue d'un facteur de 2,5 entre 0 V et -2 V. Cette variation pourrait indiquer une modification de la récombinaison de surface

dans le segment dopé Si sous polarisation externe. Je note que ces valeurs sont indicatives vu que la décroissance du signal EBIC dans la région dopée n est pas tout à fait exponentielle.

Cet effet de modification du profil EBIC en fonction de la polarisation inverse a été rapporté dans la thèse de Valerio Piazza dans le cas des NFs InGaP et GaAs [115].

3.4.2.4 Estimation de la concentration du dopage

Pour éviter l'influence de la polarisation externe sur la forme du profil, je me focalise par la suite sur l'analyse des cartes EBIC à V_{app}=0V. L'analyse du profil EBIC à l'intérieur et à proximité de la frontière de la zone de déplétion est complexe. En effet, le profil EBIC dépend fortement de la distribution spatiale de la fonction de génération et de son recouvrement avec la ZCR [73][104][103]. Pour une excitation proche de la limite de la zone de déplétion, il est difficile de discerner les composantes de dérive et de diffusion du courant [73][104]. Donc afin de localiser les bords de la région de charge d'espace avec une grande précision, il faut calculer la déconvolution du profil EBIC avec la distribution spatiale de la génération des charges. Dans ce cas, il est nécessaire de cal-culer la fonction de génération (par exemple, en utilisant une simulation Monte-Carlo de l'interaction faisceau-matière, ce qui n'est pas simple pour la géométrie 3D complexe des NFs). Pour éviter la complexité des calculs, nous avons adopté une autre méthode pour déterminer l'extension de la ZCR proposée par Kurniawan [73], qui consiste à calculer la dérivée seconde du logarithme naturel du courant induit à proximité du bord de la région de déplétion et à localiser le point minimum. Malheureusement, les profils EBIC expérimentaux sont toujours relativement bruités, le bruit de mesure compromet la précision des deux méthodes puisque ce bruit est amplifié en effectuant la déconvolution ou en prenant la dérivée seconde. Cette imprécision se traduit par des barres d'erreur importantes pour les valeurs extraites des bords de la zone de charge d'espace, comme on le voit dans la figure 3.9.

En combinant les analyses des profils SE et EBIC, l'extension de la zone de charge d'espace dans les parties p et n est mesurée. Pour le NF représentatif analysé dans la figure 3.9, la largeur totale de la région de déplétion W est estimée à environ 95 ∓ 38 nm. Compte tenu de l'erreur sur la position du bord de la ZCR et sur la position de l'interface de jonction, l'extension de la région de déplétion est estimée à 39 ∓ 14 nm dans la partie p (W_p) et à 52 ∓ 16nm dans la partie n (W_n).

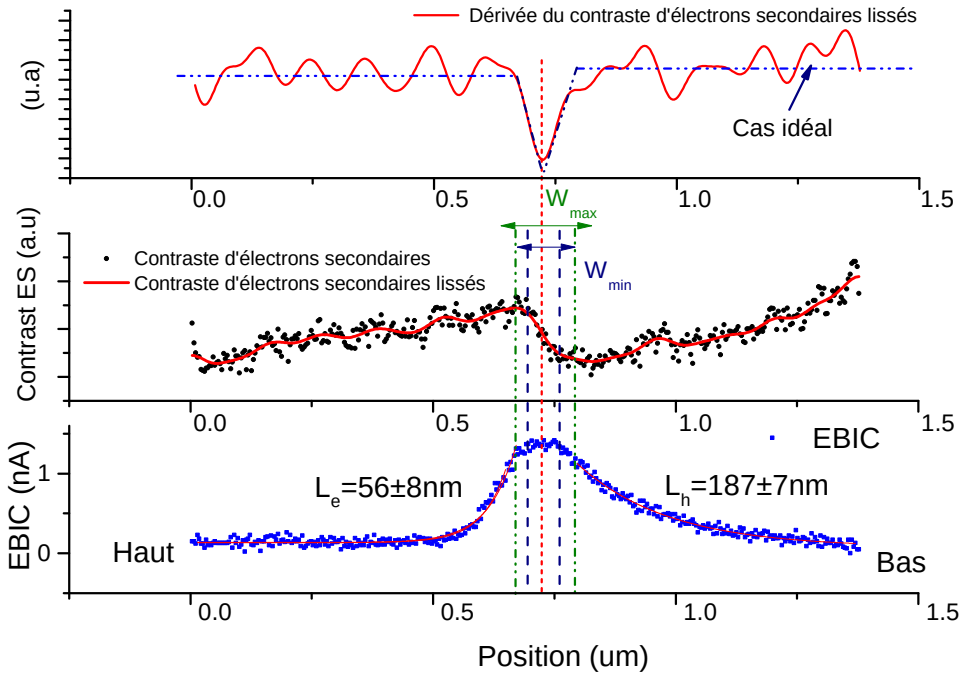


Figure 3.9: a) Dérivée du contraste des électrons secondaires (SE) (la ligne en pointillés bleus montre le cas idéal); b) Profil de contraste SE sous une polarisation externe de -4V (Wmax et Wmin sont respectivement le maximum et le minimum de la largeur estimée de la ZCR); c) Profil EBIC à Vapp=0V le long de l'axe du NF, la ligne rouge est l'ajustement exponentiel de la décroissance de courant. Pour réduire le bruit, tous les profils de ligne sont moyennés sur une région large de 20 nm dans la direction normale à l'axe du fil.

Ces valeurs ont été utilisées pour estimer la concentration de dopage selon l'approche décrite dans [134]. La méthode consiste à résoudre itérativement un système non linéaire composé de trois équations provenant du modèle électrostatique fondamental d'une jonction p-n. Les trois équations sont décrites ci-dessous:

$$Vb_i = \frac{K_B T}{q} ln(\frac{N_D N_A}{n_i^2}) \tag{3.1}$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{q}(\frac{1}{N_A}\frac{1}{N_D})Vb_i} \tag{3.2}$$

$$N_A W_p = N_D W_n \tag{3.3}$$

où K_B est la constante de Boltzman,

T est la température,

q est la charge d'un électron,

n_i est la concentration intrinsèque de porteurs dans le semiconducteur,

ε_s est la permittivité,

N_A est la concentration des accepteurs,

N_D est la concentration des donneurs,

et Vb_i est le potentiel interne de la diode.

Ainsi, on a trois équations qui forment un système non linéaire à trois inconnues N_A, N_D et Vb_i. L'approche consiste à initialiser N_A et N_D à une constante donnée, puis à calculer le potentiel interne Vb_i à partir de l'équation 3.1. Connaissant maintenant W qui a été déjà extraite à partir du profil EBIC, on peut calculer la valeur de $N_{eff} = \frac{1}{N_A}\frac{1}{N_D}$ dans l'équation 3.2. En dernière étape les valeurs de N_A et N_D sont mises à jour en utilisant l'équation 3.3 et N_{eff}. Ce processus est répété jusqu'à ce que les valeurs du dopage convergent vers la solution exacte. l'algorithme est représenté dans le schéma suivant (figure 3.10).

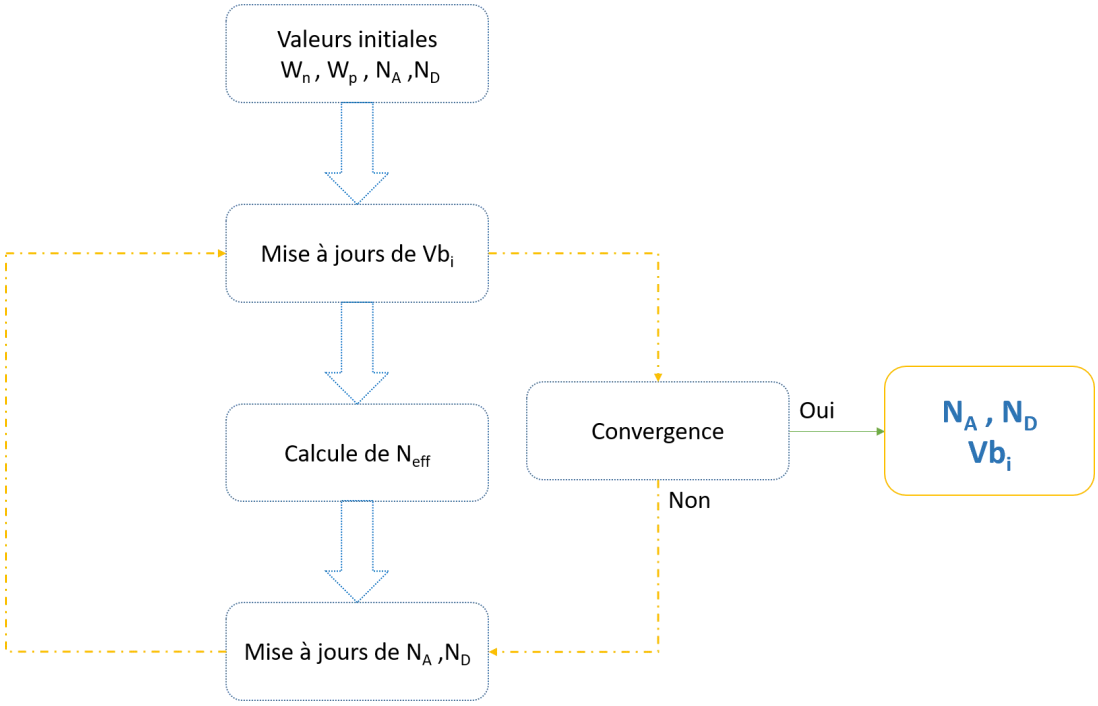


Figure 3.10: Schéma de l'algorithme de résolution du système d'extraction du taux du dopage.

La concentration des électrons et des trous a été estimée à environ $6.7 \pm 3.3x10^{17}$ cm^{-3} et $9.3 \pm 4.9x10^{17}$ cm^{-3} respectivement. Les barres d'erreurs correspondent aux niveaux de dopage calculés pour l'extension maximale et minimale de la région de déplétion dans les parties n et p. La valeur élevée des barres d'erreur est principalement liée à l'incertitude sur la détermination des bords de la zone de déplétion par la méthode de Kurniawan [73] et, dans une moindre

mesure, à l'incertitude sur la position de la jonction. Plusieurs NFs du même échantillon ont été analysés pour évaluer les variations d'un fil à l'autre des Wp et Wn, mais l'écart statistique était inférieur à l'incertitude de la méthode mentionnée ci-dessus.
Les concentrations de porteurs extraites montrent que pour les conditions de croissance et les températures choisies des cellules dopantes, on obtient une jonction p-n avec des niveaux de dopage p et n bien équilibrés. Pour comparer la concentration des porteurs ex-traites dans les NFs avec la concentration de dopage mesurée par effet Hall sur les couches 2D GaAs de référence, on doit prendre en considération un facteur de correction venant de la différence du taux de croissance. Pour l'exemple considéré, le taux de croissance moyen pour les NFs est de $1.75\,\mathrm{nm\,s^{-1}}$ (à comparer avec la vitesse de croissance pour les couches 2D de $0.2\,\mathrm{nm\,s^{-1}}$. En appliquant ce facteur de correction, la concentration de dopage extrapolée à partir du cas des couches minces serait de $6.8x10^{17}\mathrm{cm}^{-3}$pour les trous et $2.3x10^{17}\mathrm{cm}^{-3}$pour les électrons. La concentration d'électrons extraite dans le segment dopé n du NF est consistante avec la valeur extrapolée de la couche mince. La concentration de trous dans le segment dopé p est plus élevée, mais elle reste dans le bon ordre de grandeur. On note que la fiabilité de l'estimation basée sur les valeurs de dopage des couches minces est limitée en raison de la forte différence des conditions de croissance entre les NFs et les couches minces.

Pour extraire la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, la décroissance du courant à l'extérieur de la surface de déplétion est ajustée avec une fonction exponentielle décroissante. La longueur de diffusion des électrons dans le segment dopé p est estimée à environ 56 ± 8nm et la longueur de diffusion des trous dans le segment dopé n est de l'ordre de 187 ± 7nm. Ces petites longueurs de diffusion peuvent être expliquées par un taux de recombinaison de surface élevé dans ces NFs non passivés [14]. De même, des courtes longueurs de diffusion ont été rapportées dans la littérature pour les jonctions p-n à base des NFs GaAs (130 ± 2nm pour les électrons et et 150 ± 3nm pour les trous) [47].

3.4.3 Étude des jonctions axiales p-i-n: diffusion des atomes du Be

Dans cette partie j'analyse par EBIC les 3 échantillons S4, S5, S6. Les trois jonctions p-i-n ont été élaborées avec des longueurs différentes. L'échantillon S4 a été crû avec un temps de

dépôt de 8 min pour les 3 régions p, i et n. Ce temps de croissance a été réduit à 6 min pour chaque segment de l'échantillon S5. L'échantillon S6 a été synthétisé avec le même temps de croissance total que l'échantillon S5, mais le segment dopé n a été déposé pendant 10 min, le segment non dopé a été déposé pendant 6 min, tandis que le temps de dépôt du segment dopé p a été ramené à 2 min (voir tableau 3.1).

3.4.3.1 Étude EBIC du profil de dopage effectif dans les p-i-n sur NFs de GaAsP

Les résultats des mesures EBIC pour des NFs représentatifs des échantillons S4, S5 et S6 sont illustrés dans la figure 3.11.

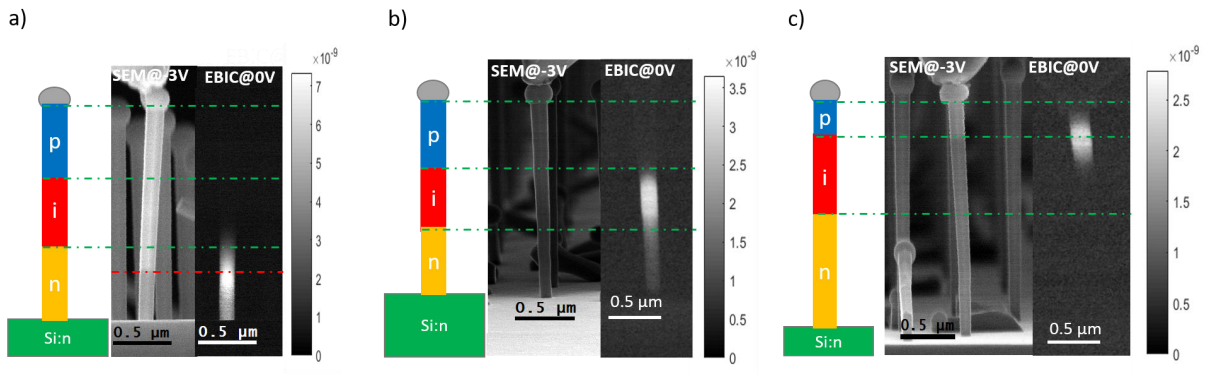


Figure 3.11: Schéma, image MEB d'un NF individuel et la carte EBIC correspondante pour l'échantillon: a) S4 ; b) S5 ; c) S6.

Les figures 3.11 a, b, c) présentent respectivement le schéma, l'image MEB du NF individuel et la cartographie EBIC correspondante à V_{app}=0V pour les trois échantillons S4, S5 et S6. Les longueurs nominales des trois segments composant la jonction (p, i et n) sont indiquées en supposant que la vitesse de croissance est constante en fonction du temps et est indépendante du type de dopage. Par conséquent les positions mentionnées sur les graphes sont indicatives, puisqu'on suppose que la croissance du NF commence immédiatement après l'ouverture des flux de P et As, donc on ne tient pas compte du temps d'incubation du NF et on pourrait surestimer la longueur du segment dopé n.

En analysant les cartes EBIC pour S4, S5 et S6, on constate que la région de collecte des porteurs de charges dans ces NFs est située dans différentes positions le long de l'axe des NFs. On note que pour S6, qui a le segment dopé p le plus court, la région de collecte est localisée au sommet du segment non dopé, tout proche de l'interface i/p (figure 3.11 c). Cela ne correspond

pas à la structure p-i-n nominale des NFs qui devrait se traduire par un large étendue de la région de collecte le long du segment i. La collecte localisée qui atteint son maximum à l'interface i/p indique la présence d'un dopage résiduel de type n dans la région intrinsèque, ce qui transforme la jonction p-i-n nominale en une structure p-n-n. En effet, il était rapporté dans la littérature [48] que les NFs GaAs intrinsèques sont dopés résiduellement type n pour des diamètres NF d > 70 nm [48]. Étant donné que le diamètre de nos NFs est d'environ 90 ± 10nm, nos résultats pour les NFs de GaAsP sont cohérents avec un dopage résiduel de type n similaire au cas des NFs de GaAs [48]. Lorsque la longueur du segment dopé Be est augmentée dans S5 et encore plus dans S4, la région de collecte se déplace vers le bas : elle est située dans le segment i pour S5 et elle est dans le segment dopé n près de l'interface i/n dans S4.

Cette observation peut être expliquée par la diffusion des atomes de Be pendant la croissance du segment supérieur dopé p dans la région intrinsèque du NF. Cette diffusion permet de compenser progressivement le dopage résiduel de type n du segment nominalement non dopé. Ainsi, la région de collecte est décalée pour se trouver au milieu du segment i (figure 3.12 b) pour S5. On note que le profil de dopage effectif du segment intrinsèque dépend probablement de la position, de sorte qu'il a une propension à être dopé p en haut et n en bas. Pour l'échantillon S4, le courant induit présente son maximum dans le segment de type n d'environ 200 nm en dessous de l'interface i/n comme on peut le voir sur le contraste des électrons secondaires (figure 3.12 b), ce qui peut être dû à une compensation partielle du dopage de type n intentionnel du segment inférieur. Cependant, la position exacte de l'interface n/i n'est pas bien connue puisque on n'a pas de valeur précise du temps d'incubation. Par conséquent, la structure effective de l'échantillon S4 est transformée en une jonction p-p-n. Dans la figure 3.12, on présente les profiles EBIC qui correspondent aux cartes des trois structures S4, S5 et S6 illustrées dans la figure 3.11.

En analysant les profils EBIC illustrés dans la figure 3.12, on note que la largeur W de la région de collecte varie également de l'échantillon S4 à S6. En effet, pour S4 W = 100 ± 20 nm, pour S5 elle augmente jusqu'au W = 240 ± 40 nm et pour S6 elle diminue à nouveau à W = 140 ± 40 nm. Cette faible largeur de la zone de charge d'espace dans S4 et S6 est consistante avec un dopage effectif p-n-n pour S4 et p-p-n pour S6. Pour la structure S5, la région de

déplétion est relativement large, ce qui indique que la structure effective est plus proche de la structure nominale p-i-n.

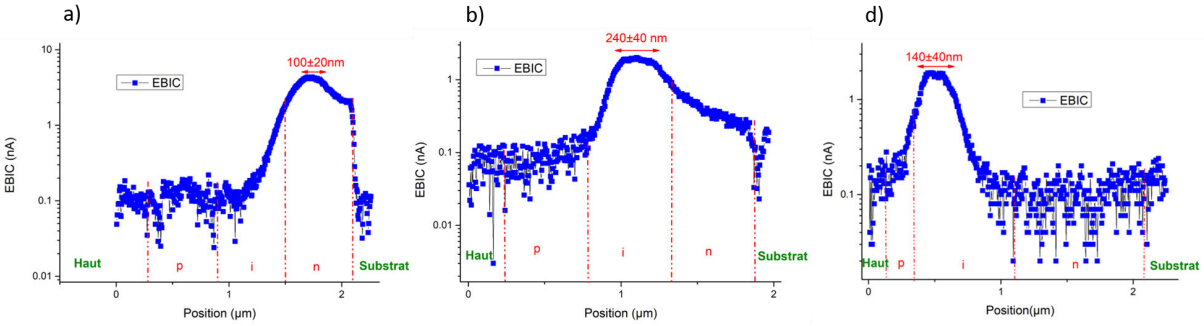


Figure 3.12: Trois profils EBIC qui correspondent aux trois cartes EBIC présentées respectivement dans la figure 3.12 a) b) c).

3.4.4 Étude des NF GaAsP après passivation de surface

3.4.4.1 Simulation de l'effet de la passivation de surface sur les profils EBIC

En raison de leur grande rapport surface/volume, les NFs semi-conducteurs sont caractérisés en général par des forts effets de surface. Cela affecte la structure des bandes d'énergie à la surface du NF [48] et conduit à une recombinaison de surface non radiative élevée. Dans ce cas la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est fortement affectée réduisant l'étendue de la zone de collecte dans la structure. Dans le but de comprendre l'effet de la recombinaison de surface sur le profil EBIC, j'ai étudié les profils par des simulations sur des structures 1D en GaAs. L'approche consiste à utiliser une méthode numérique 1D basée sur la simulation Monte Carlo de l'interaction électron/matière [124] couplée avec un solveur de dérive diffusion [123] pour construire le profil de collecte [91]. Dans notre cas la simulation est faite en deux étapes. Tout d'abord la distribution spatiale de la perte d'énergie dans le NF est calculée à partir du logiciel Casino 3D [124], puis le taux de génération des paires électron-trou G est reconstruit en utilisant la relation empirique donnée par l'équation 3.4 [49]. Pour simplifier les choses et faire une simulation 1D, le nombre des variables à été réduit à une seule variable x qui représente l'axe du NF par une intégration de la distribution de l'énergie sur y et z.

$$G(x) = (1-b)\frac{\frac{I_{ebeaam}}{q}\frac{E_{ebeam}}{E_0}}{e_i} \tag{3.4}$$

Dans cet expression I_{ebeam} est le courant injecté; E_{ebeam} est l'énergie du faisceau d'électrons; b est le coefficient de rétrodiffusion; $E_0 = 1eV$; q est la charge de l'électron; et e_i est l'énergie dépensée par les électrons incidents pour la création d'une paire électron-trou. e_i peut s'écrire sous forme d'une relation linéaire avec l'énergie la bande interdite de semi-conducteur E_g, la relation est illustrée dans l'équation 3.5[69].

$$e_i = 2.59\frac{E_g}{E_0} + 0.71 \tag{3.5}$$

La distribution spatiale de génération $G(x)$ est calculée à partir de l'équation 3.4 ajustée avec une fonction gaussienne pour être ensuite introduite comme un taux de génération prédéfini dans le solveur de dérive-diffusion implémenté avec Comsol Multiphysics [95].

Pour obtenir une compréhension qualitative de l'impact de la recombinaison de surface sur la forme du profil EBIC, des simulations ont été effectuées sur une jonction p-i-n en GaAs 1D dopée à 10^{17}cm^{-3}pour les régions n et p. Les calculs ont été effectués pour deux valeurs de la durée de vie des électrons et des trous (τ_n, τ_p) pris des mesures de photoluminescence résolue en temps sur des NFs similaires en GaAsP non-dopés. (Cette étude optique a été réalisée en collaboration avec N. Chauvin à l'INL dans le cadre de l'ANR "Hetonan", plus de résultats peuvent être trouvés dans la référence [51]. Nous considérons d'abord τ_n=τ_p=4 ps, qui représente le cas des NFs non passivés; puis τ_n=τ_p=540 ps, pour représenter les NFs passivés [51]. Le taux de recombinaison des porteurs est modélisé dans ce cas par la relation de Shockley-Read-Hall [123] décrite dans l'équation 3.6

$$SRH = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(n+n_i) + \tau_p(p+n_i)} \tag{3.6}$$

Ici n et p représentent respectivement la densité des électrons et des trous dans le semi-conducteur. Les deux profils EBIC simulés sont illustrés dans la figure 3.13.

Comme première observation, on note que les deux profils montrent une forme non symétrique dans la partie droite (région p) et la partie gauche (région n) de la jonction. Cette asymétrie indique une différence entre la longueur de diffusion des électrons et des trous dans la jonction. Cette différence vient de l'écart important entre la mobilité des électrons et des trous dans le

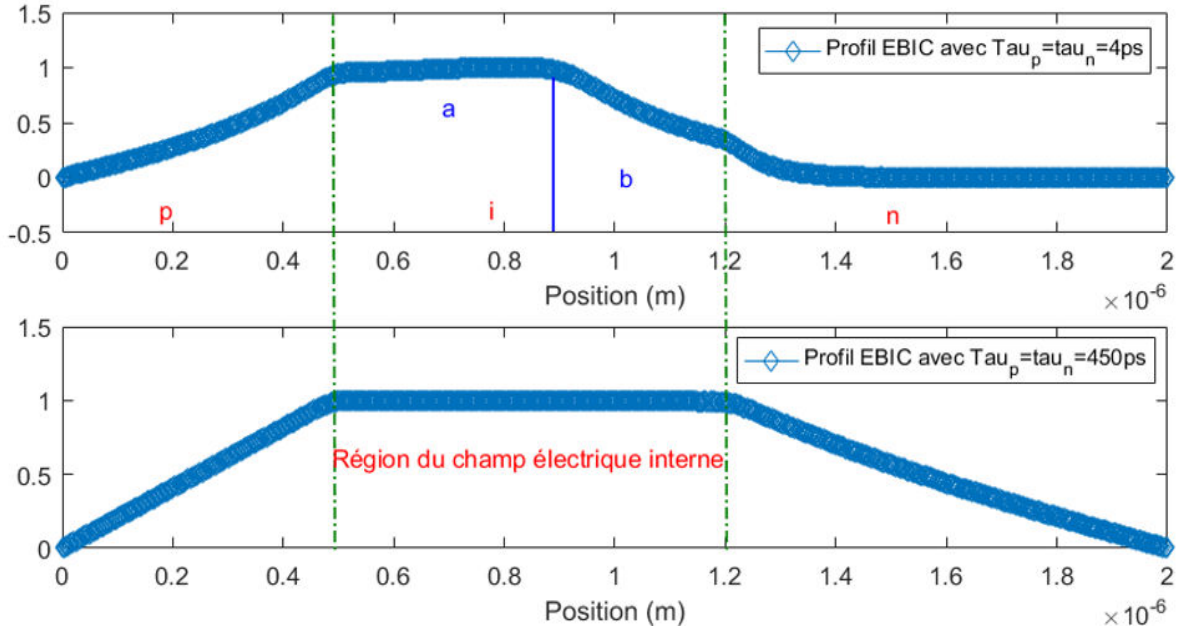


Figure 3.13: a) Profil EBIC normalisé simulé avec $\tau_n = \tau_p = 4$ ps ; b) Profil EBIC normalisé simulé avec $\tau_n = \tau_p = 540$ ps.

GaAs qui sont fixées respectivement à $0.85\,\mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$ et à $0.04\,\mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$. La longueur de diffusion est reliée à la durée de vie et à la mobilité des porteurs par la relation suivante [123].

$$L_D = \sqrt{\tau_{n(p)} D_{n(p)}} \tag{3.7}$$

Où, $D_{n(p)}$ représente la constante de diffusion des trous ou des électrons. Dans la figure 3.13 on présente le profil du courant induit pour le cas des NFs non passivés. Le profil est caractérisé par une décroissance exponentielle dans les domaines n et p. La longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires est dans ce cas de 440 nm pour les électrons et de 64 nm pour les trous. Dans la partie centrale de la structure, la zone de collecte est divisée en deux parties. Une partie plate dans la partie gauche de la région intrinsèque (partie a dans la figure 3.13) où la probabilité de collecte des porteurs est approximativement égale à 1. Ensuite, dans la partie droite (partie b dans la figure 3.13), on note une décroissance quasi-linéaire du courant induit. Cette décroissance s'explique par la faible mobilité des trous par rapport à celles des électrons, cela implique une vitesse des trous relativement faible. Vu la longue distance qu'ils doivent parcourir pour atteindre la région dopée p, les trous générés dans cette zone ont plus de probabilité de recombiner sur un centre non-radiatif. En augmentant la durée de vie des porteurs, le profil simulé montre un comportement très différent illustré dans la figure 3.13 b.

Les longueurs de diffusion étant fortement augmentées, la forme du profil change dans la région intrinsèque et dans les deux parties dopées n et p. La courbe de collecte devient complètement plate au milieu de la structure et on note une décroissance quasi-linéaire de part et d'autre de la jonction. Les longueurs de diffusion effectives des porteurs minoritaires sont dans ce cas de l'ordre de 21 μm pour les électrons et de 1.5 μm pour les trous. Cette simulation illustre clairement l'impact de la recombinaison de surface sur le profil EBIC et en particulier sur la zone de collecte et sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

3.4.4.2 Analyses EBIC après passivation de surface

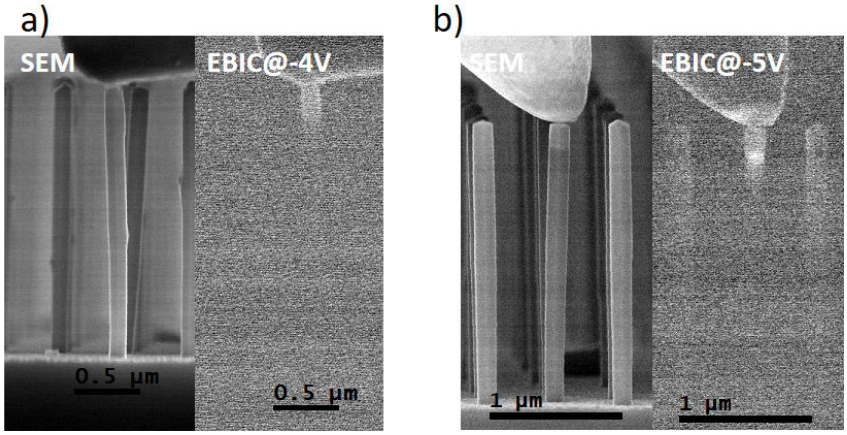


Figure 3.14: a) Image MEB et carte EBIC (à V_{app}=-4V) d'un NF individuel de l'échantillon S7 contacté sur le sommet; b) Image MEB et carte EBIC (à V_{app}=-4V) d'un NF individuel de l'échantillon S8 contacté sur le sommet

L'impact des états de surface sur le taux de recombinaison peut être fortement réduit en appliquant une passivation de surface. Comme mentionné précédemment, les NFs de GaAsP peuvent être passivés efficacement par la croissance in-situ d'une coquille en GaP [51]. Notre équipe a montré que pour une coquille d'épaisseur optimale de 5$\pm$1 nm, l'intensité du signal de luminescence a été augmentée de deux ordres de grandeur [51]. Pour étudier l'effet de la passivation de surface sur les propriétés électriques des NFs, j'ai réalisé des mesures EBIC sur des jonctions p-i-n passivées (S7, S8). Les profils EBIC ont été comparés aux résultats obtenus pour des jonctions p-i-n sans coquille de même structure. Les NFs ont été excités avec les mêmes conditions d'excitation du faisceau d'électrons utilisées précédemment.

La prise de contact sur les sommets des NFs n'a pas permis d'observer un signal EBIC de la jonction. En effet, le processus de consommation de la gouttelette du Ga a contribué à la for-

mation d'une région de forte résistance au sommet des NFs. Cette hypothèse montrées dans la figure 3.14 a et b). On note l'absence de courant induit pour des faibles polarisations inverses. Un faible signal a été observé à l'interface entre la partie correspondante à la gouttelette cristallisée et le reste du NF pour les NFs de l'échantillon S8 comme illustré dans la figure 3.14. Pour éviter le problème de la région résistive au sommet, j'ai procédé aux mesures EBIC en utilisant la configuration d'un contact latéral placé plus bas que la région de cristallisation de la gouttelette.

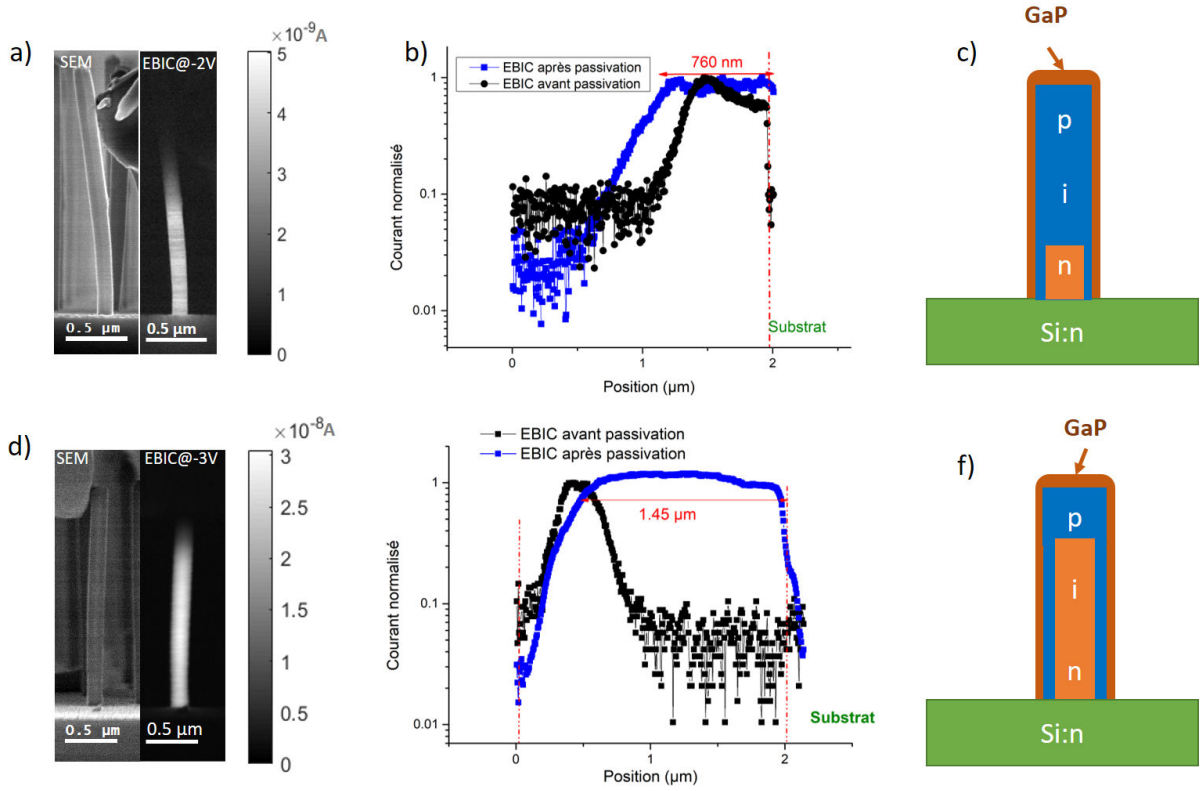


Figure 3.15: a) Image MEB d'un NF GaAsP de l'échantillon S7 et la carte EBIC correspondante ; b) Profil EBIC d'un NF sans (échantillon S4) et avec (échantillon S7) passivation de surface ; c) Schéma des NFs passivés de l'échantillon S7 ; d) Identique au panneau a) pour l'échantillon S8 ; e) Profil EBIC d'un NF sans (échantillon S6) et avec (échantillon S8) passivation de la surface ; f) Schéma des NFs passivés de l'échantillon S8.

Les mesures EBIC sur les structures passivées sont illustrées dans la figure 3.15 a et d). Contrairement aux jonctions p-i-n sans coquille, la distribution de courant induit dans les NFs passivés indique une large région de collecte. Dans les figures 3.15 b) et e) on présente dans le même graphe les profils EBIC des NFs avec et sans coquille ayant la même structure de cœur. La région de collecte de charge est fortement élargie après la passivation de surface allant de 0,1 μm en S4 à 0,76 μm en S7 et de 0,14 μm en S6 à 1,45 μm en S8. En faisant l'analyse de décroissance du courant dans la partie gauche des profils, nous observons que la

longueur de diffusion des électrons est augmentée de 133 $\pm$10nm à 235 $\pm$10nm pour S7 et de 95 $\pm$10nm à 223 $\pm$10nm pour S8. Je note que la décroissance du profil dans l'échantillon S4 n'est pas parfaitement linéaire en échelle logarithmique, ces valeurs donc sont estimatives. Prenant la relation 3.7 et les valeurs des temps de déclin de PL mesurées sur des fils non-dopés, on pouvait s'attendre à une exhalation plus significative de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Cependant, la longueur de diffusion dans le segment p n'augmente que d'un facteur deux. Le fait que la longueur de diffusion des électrons n'augmente que faiblement indique que la diffusion dans le segment p est influencé aussi par d'autres phénomènes. Cela pourrait être par exemple la recombinaison non radiative de volume sur les impuretés dopantes ou encore l'inhibition de la diffusion par les fautes d'empilement dans la partie supérieure synthétisée lors de la phase de consommation du catalyseur, etc. Notamment, la forme complexe du profil EBIC dans l'échantillon S7 est en faveur de la deuxième hypothèse. Bien que la variation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ne soit pas très élevée, l'effet de la passivation sur le profil EBIC est observé sans ambiguïté et il est reproductible sur tous les NFs analysés dans les échantillons S7 et S8.

Les profils EBIC des échantillons S7 et S8 présentent une région à courant induit constant s'étalant jusqu'à la base du NF, et qui couvre totalement le segment dopé n dans S7 et à la fois les segments dopé n et intrinsèque dans S8. Cette forme de profil ne correspond pas à un profil de collecte typique d'une jonction p-i-n axiale. En effet, selon nos simulations de profil EBIC, le courant induit devrait décroitre suivant la forme montrée sur la figure 3.13 avec une longueur caractéristique donnée par la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Dans de telles jonctions, le courant induit peut être constant ou quasi-constant le long de l'axe du fil seulement pour de très grandes longueurs de diffusion, ce qui n'est pas cohérent avec la chute EBIC vers le sommet du NF. Au contraire, cette forme de signal était observée dans des NFs ayant une jonction p-n radiale [113]. Par suite, le profil EBIC observé indiquerait la présence d'une coquille dopée p autour de la partie de base du NF.

Notre équipe a mené auparavant des caractérisations structurales et optiques sur des NFs non dopés en GaAsP crus dans des conditions similaires. Ces études ont montré la présence d'une croissance radiale parasite qui accompagne la croissance axiale et qui contribue à la formation

d'une coquille non intentionnelle en GaAsP [50]. Cette enveloppe en GaAsP a été montré avoir une composition légèrement plus riche en As que le cœur du fil et donc une énergie de bande interdite plus faible [50]. Dans le cas présent de la jonction p-i-n, la coquille non intentionnelle formée autour de la partie de base pendant le dépôt du segment supérieur dopé p devrait être dopée p. En plus de la croissance parasite radiale par un mécanisme vapeur-solide, la coquille dopée p peut également se former par l'inter-diffusion des atomes de Be heurtant les parois latérales du NF pendant la croissance du segment dopé p. Dans le cas d'un NF avec une jonction p-i-n non passivée, cette coquille non intentionnelle dopé Be est inactive. En effet, en raison de la courbure des bandes d'énergie en surface, la couche surfacique est dépeuplée de sorte qu'elle n'affecte pas le signal EBIC. Cependant, après la passivation de surface par une couche radiale de GaP, la courbure de bande est modifiée et l'activité électrique de la coquille parasite est révélée. Ainsi la structure du NF devient une jonction mixte axiale et radiale. La structure de dopage effective des NFs passivés est schématisé dans les figures 3.15 c) et f). La coquille dopée p involontaire implique une séparation radiale des porteurs et crée un canal conducteur près de la surface, qui peut transporter les trous photo-générés vers le contact. Avec cette hypothèse, la forme du signal EBIC dans les échantillons S7 et S8 est consistent avec les conclusions sur le dopage résiduel du segment intrinsèque, rapporté dans la section 2.4.3.1: la région intrinsèque indique un dopage résiduel de type p dans l'échantillon S7, alors qu'il se comporte comme dopé n dans l'échantillon S8.

3.5 Fabrication et caractérisation du dispositif

3.5.1 Choix de l'échantillon

L'échantillon que j'ai utilisé pour cette étude est le S6 mentionné précédemment dans le tableau 3.1. Les caractérisations EBIC des NFs de cet échantillon indiquent une région de collecte la plus proche du sommet par rapport aux autres structures p-i-n élaborées (voir figure 3.11 a). Un autre critère pour choisir cet échantillon est le comportement électrique des NFs. J'ai mesuré des caractéristiques I(V) sur des NFs individuels sans et sous irradiation par le faisceau d'électrons, les courbes montrent un comportement diode avec une variation de courant sous

irradiation qui est typique pour une cellule solaire (figure 3.16).

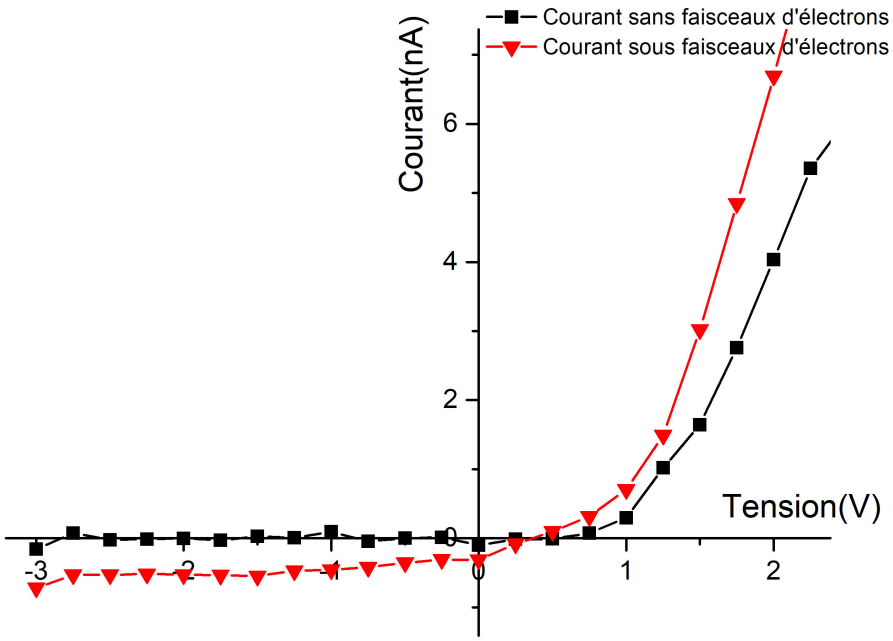


Figure 3.16: Caractéristique IV d'un NF individuel de l'échantillon S6.

La courbe I(V) sous irradiation par le faisceau d'électrons a été enregistrée avec une tension d'accélération de 2 kV et un courant injecté de l'ordre de 60 pA. On note un courant induit non nul pour des tensions de polarisation négatives ainsi qu'à V_{app}=0V. Le courant de court-circuit est de l'ordre de 0.31 nA et la tension de circuit ouvert est environ 340 mV. Ce comportement a motivé mon choix de cette structure pour la réalisation du dispositif.

3.5.2 Fabrication du dispositif à partir de l'ensemble de nanofils

Le procédé de fabrication des dispositifs à NFs a été optimisé par le doctorant Ahmed Ali durant sa thèse de doctorat réalisée dans notre équipe au C2N. A partir de l'ensemble des NFs provenant de S6 j'ai fabriqué un dispositif macroscopique. Les NFs sont encapsulés dans un polymère diélectrique dite benzocyclobutène (BCB CYCLOTENE série 3000). Afin de réduire la viscosité et obtenir une bonne pénétration entre les NFs, le BCB est dilué avec un solvant de rinçage T1000 pour un facteur de 1:1. Après, le polymère est déposé par spincoating à 1500

tr/min pendant 30 s, ce qui donne une épaisseur de couche de 2 µm. Après le dépôt, l'échantillon est recuit pendant 1 minute à 50°C sur une plaque chauffante, puis mis dans un étuve polymère avec un profil de température à trois paliers avec une rampe de 10°C/min pour éviter les fissures (10 minutes à 50°C, 1 heure à 150°C et 1 heure à 240°C). Après l'encapsulation, les NFs sont complètement recouverts de BCB. Afin de pouvoir accéder aux sommets pour faire le contact, on adopte une gravure RIE avec un plasma O_2/CF_4. Dans le tableau 3.2 suivant je décris les paramètres utilisés pour la gravure.

Table 3.2: Tableau illustrant les paramètres de la gravure sèche.

Pression (mTorr)	Puissance RF (W)	Composition CF_4:O_2	Temps (min)	Vitesse de gravure (nm/min)
200	100	10:90	1	100

L'image MEB du dispositif après la gravure est illustrée dans la figure 3.17. Je note qu'aucun résidu de BCB sur les parties supérieures des NFs n'a été observé au MEB. Le contact transparent supérieur a été fabriqué en déposant des motifs rectangulaires d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de dimension de 100μm après une étape de photo- lithographique suivie d'un lift-off. Le dépôt de l'ITO a été réalisé avec un pulvérisateur cathodique en polarisation RF avec les paramètres décrits dans le tableau 3.3.

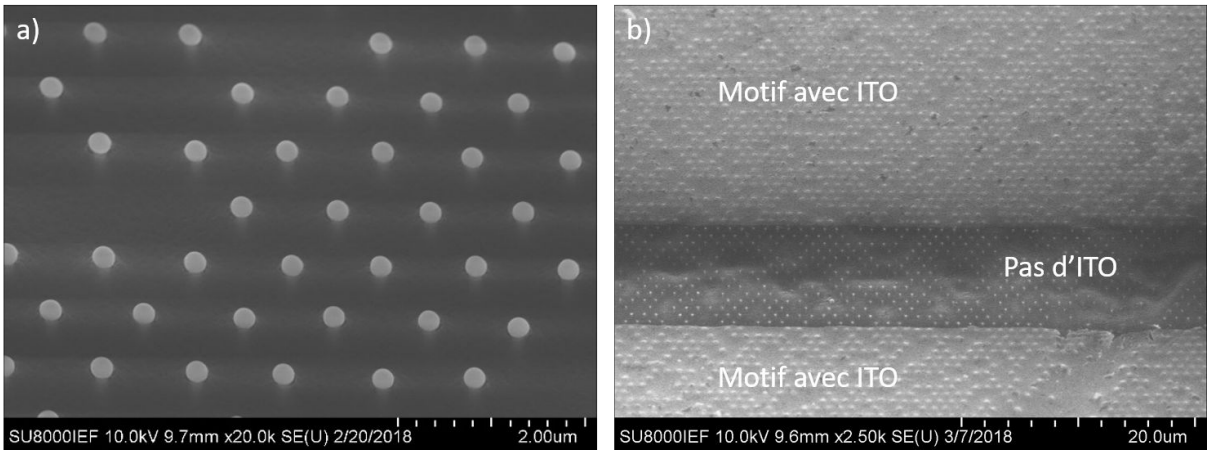


Figure 3.17: a) Image MEB de l'ensemble des NFs après l'encapsulation avec BCB et gravure RIE; b) Image MEB de l'ensemble des NFs après le dépôt de l'ITO.

Ces paramètres nous permettent d'avoir une couche d'ITO avec une épaisseur nominale d'environ 200 nm.

Table 3.3: Tableau illustrant les paramètres de dépôt de l'ITO.

Pression avant le dépôt (mbar)	Pression durant le dépôt (μbar)	Puissance RF (W)	Temps de décapage (min)	Temps de dépôt (min)
5.10^{-7}	8	80	3	13.5

3.5.3 Microscopie EBIC en top view

Après la fabrication, les dispositifs sont analysés par microscopie EBIC en configuration top view. Les mesures de courant induit ont été faites avant et après le recuit de l'ITO avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant injecté de 200 pA. Dans la figure 3.18, je présente les cartes EBIC en top view enregistrées sous différentes tensions de polarisation externe.

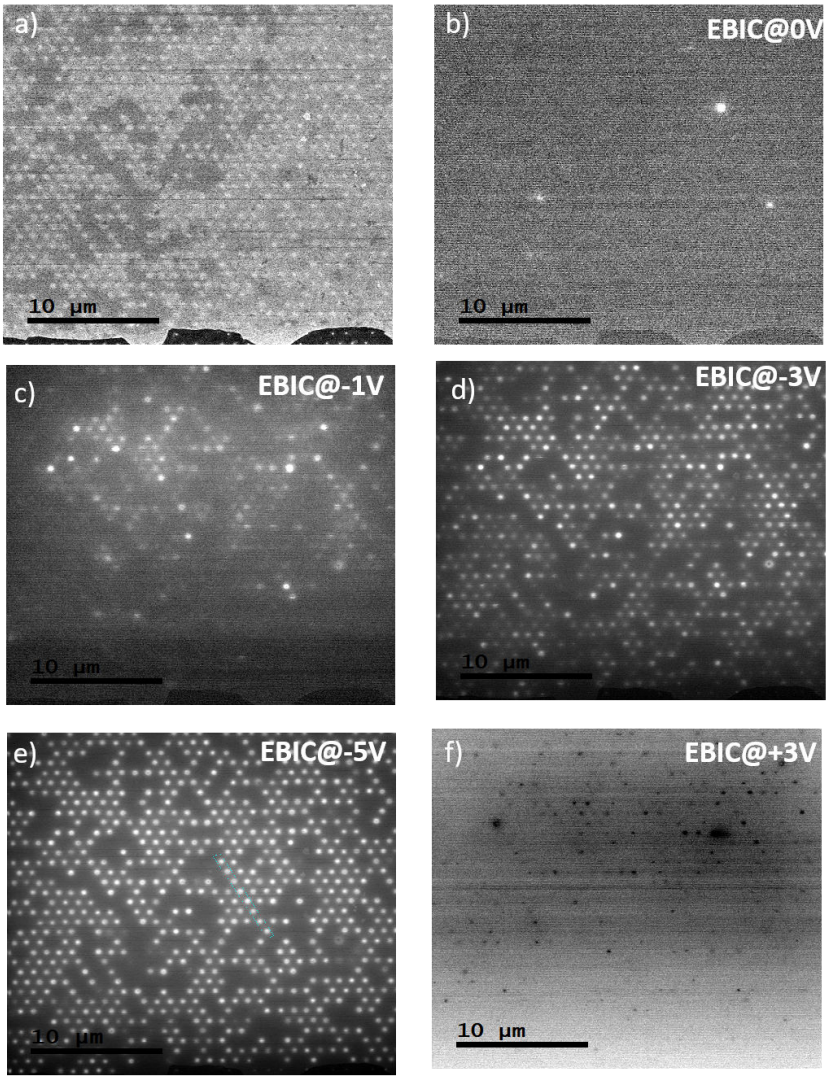


Figure 3.18: a) Image MEB en vue de dessus pour l'ensemble de NFs après le dépôt de l'ITO; b) carte du signal EBIC à Vapp=0 V; c) carte du signal EBIC à Vapp=-1 V; d) carte du signal EBIC à Vapp=-3 V; e) carte du signal EBIC à Vapp=-5 V; f) carte du signal EBIC à Vapp=+3 V.

Ici, on note que contrairement aux études des NFs individuels, le courant induit à la tension

de polarisation à V_{app}=0V (figure 3.18 b)) dans le dispositif macroscopique est quasiment nul et n'est observé qu'à quelques endroits. Le signal EBIC dans les NFs commence à apparaitre progressivement avec l'application d'une tension inverse croissante (figures 3.18 c) ; d) ; e)). A V_{app}=-5V, on observe que presque tout le réseau des NFs est actif et contribue à la génération du courant induit. Cet écart noté entre les signaux du NF individuel et celle de l'ensemble peut être attribué à la présence d'un contact Schottky à l'interface entre l'ITO et les sommets des NFs. En effet, cette barrière de potentiel a été observée expérimentalement dans des cellules solaires à NF de GaAs [115]. Pour l'échantillon étudié, on peut observer l'évidence du contact Schottky sur la carte EBIC présentée dans la figure 3.18 f) qui a été prise à V_{app}=+3V.

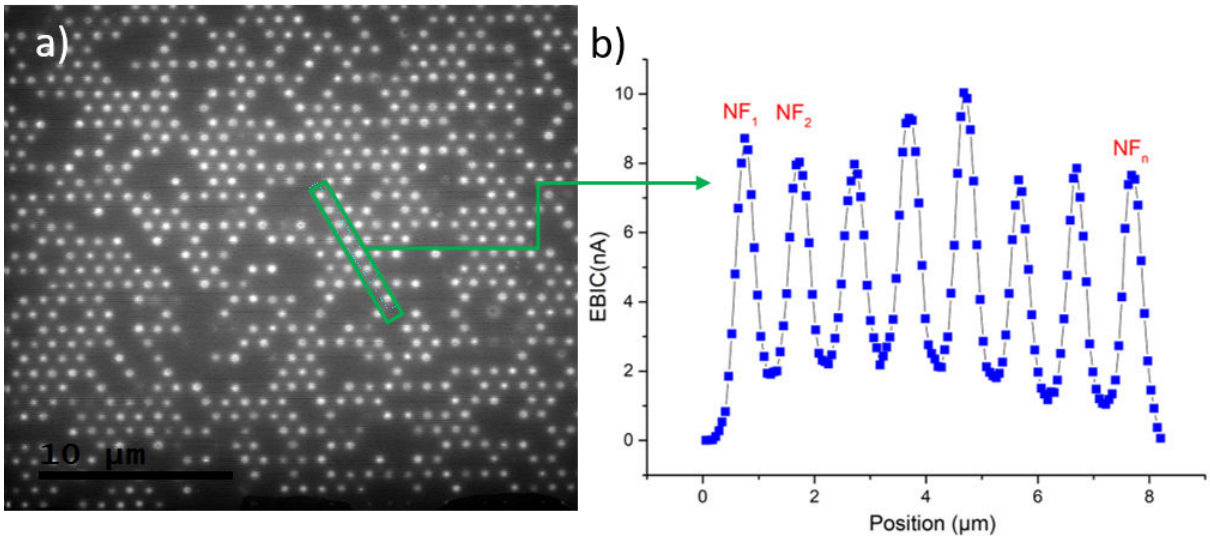


Figure 3.19: a) Carte du signal EBIC à V_{app}=-5V; b) Profil EBIC sur une ligne extrait de la carte EBIC à V_{app}=-5V.

En effet, cette carte montre un signal de contraste noir avec une distribution non homogène. La barrière Schottky empêche la collecte efficace des charges générées ; cependant, en appliquant une polarisation externe cette barrière peut être aplatie. Cela explique pourquoi un signal EBIC fort est observé sous polarisation inverse. La variation du signal sur les cartes EBIC avec la polarisation met en évidence la non-homogénéité des propriétés électriques des NFs. Pour chaque fil on a besoin d'une tension de polarisation différente afin de pouvoir aplatir sa propre barrière Schottky et collecter les charges. Ceci n'a pas été observé lors de l'étude sur des NFs individuels. Cette non-homogénéité est en accord avec une inhomogénéité de la hauteur de la barrière Schottky à l'interface NF/ITO. Cette hypothèse est confirmée par la courbe de la figure 3.19 à V_{app}=-5V le rapport de courant induit entre les NFs est proche de l'unité alors qu'elle est

pratiquement zero à V_{app}=-1V.

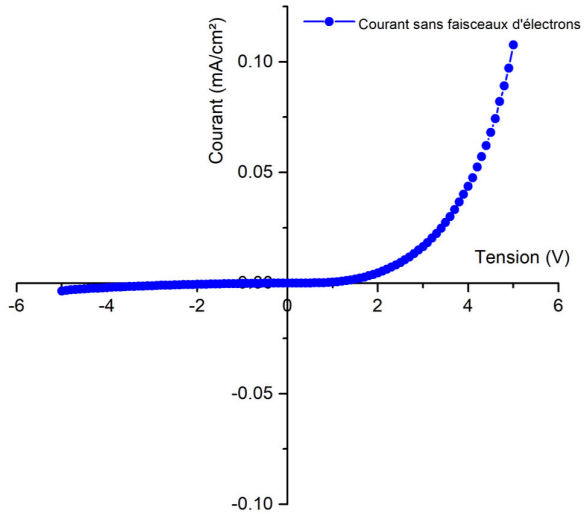


Figure 3.20: Caractéristique courant-tension sans faisceaux d'électrons

Ces résultats prouvent qu'une fois que les barrières Schottky sont totalement aplaties, le courant induit devient comparable pour tous les NFs. Un courbe I(V) du dispositif a été mesurée in-situ dans la chambre du MEB avec le faisceau d'électrons désactivé. Comme l'indique la figure 3.20, l'ensemble des NFs garde les mêmes caractéristiques électriques I(V) que celles du NF unique. On note un courant de fuite relativement faible pour les tensions de polarisation inverse.

3.5.4 Mesures électriques sous illumination

La cellule a été analysée également par des mesures des caractéristiques I(V) sans et sous éclairage avec une lampe halogène $\sim$30 mW cm^{-2}. Pour ce faire, j'ai étudié le dispositif dans une station quatre pointes, les deux contacts supérieur et arrière ont été pris par deux micro-pointes tungstène via une gouttelette du laque d'argent. Dans la figure 3.21 je présente les courbes courant-tension à la fois en échelle linéaire et en échelle logarithmique. Dans l'obscurité, la courbe I(V) montre une variation caractéristique typique d'une diode avec un faible courant de fuite en polarisation inverse. En revanche, sous éclairage, un courant est observé qui présente une forte variation avec la tension appliquée. Un faible courant de court-circuit de l'ordre de $\sim$0.5μA cm^{-2} est enregistré . Le courant induit tend à augmenter en fonction de la polarisation inverse, en effet à V_{app}=-3V le courant augmente de trois ordres

de grandeur pour atteindre $\sim$0.2mA cm^{-2}.

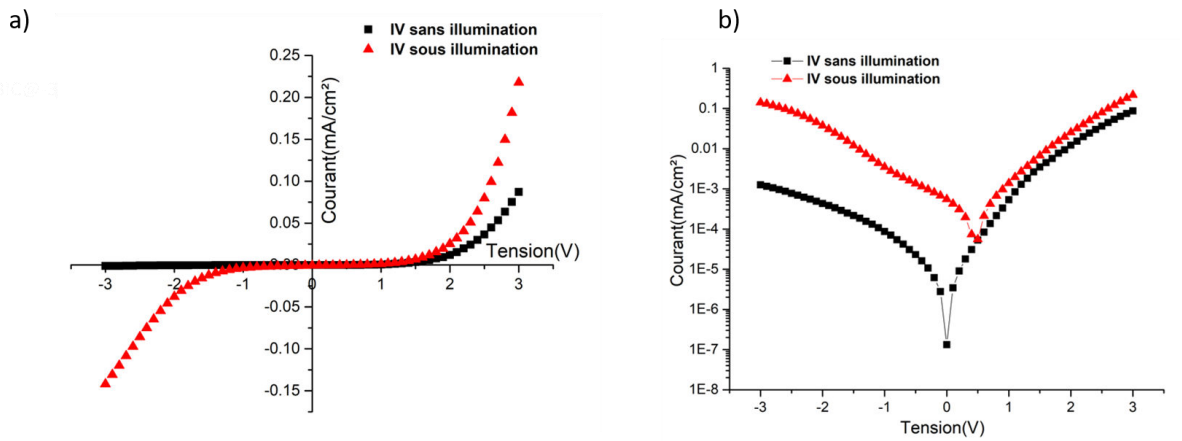


Figure 3.21: a) Caractéristique courant-tension avec et sans éclairage à l'échelle linéaire; b) Caractéristique courant-tension avec et sans éclairage à l'échelle logarithmique.

La variation du courant photo-généré pour les polarisations inverses pourrait sembler similaire à la variation de courant dû aux phénomènes d'avalanche dans les jonctions p-n. Ce comportement n'était pas observé dans les I(V) sans éclairage, cependant des études reportées dans la littérature sur une cellule en Cu(In,Ga)Se2 ont prouvé que la tension d'avalanche peut être fortement réduite en appliquant un éclairage [133]. Pour analyser cette hypothèse, des mesures de courant-tension avec différentes puissances d'éclairage ont été faites, les courbes sont illustrées dans la figure 3.22 a). On note V_{sr} la tension seuil inverse pour laquelle on commence à voire une augmentation de courant induit.

D'après la figure 3.22 a) on constate que Vsr ne dépend pas de la puissance d'illumination, ce qui est contraire à l'hypothèse de l'avalanche [133], mais ce qui est en faveur de l'hypothèse de l'ouverture de la diode Schottky. Le même résultat est obtenu si on compare les deux courbes de courant sous éclairage et sous irradiation par le faisceau d'électrons: leur forme et en particulier la valeur de V_{sr} sont similaires. Le comportement électrique sous illumination ou sous irradiation avec les électrons est cohérent avec les mesures par microscopie EBIC. Le courant photogénéré en polarisation inverse peut être corrélé avec le nombre de NFs "actifs" produisant un courant induit.

Cela peut être clairement observé dans les cartes EBIC insérées dans la figure 3.22 a) pour les différentes tensions de polarisation externe. Un point d'inflexion ("forme en S") est observé dans les courbes I(V) sous éclairage entre les deux tensions de polarisation V_{app}=-1V et V_{app}=-

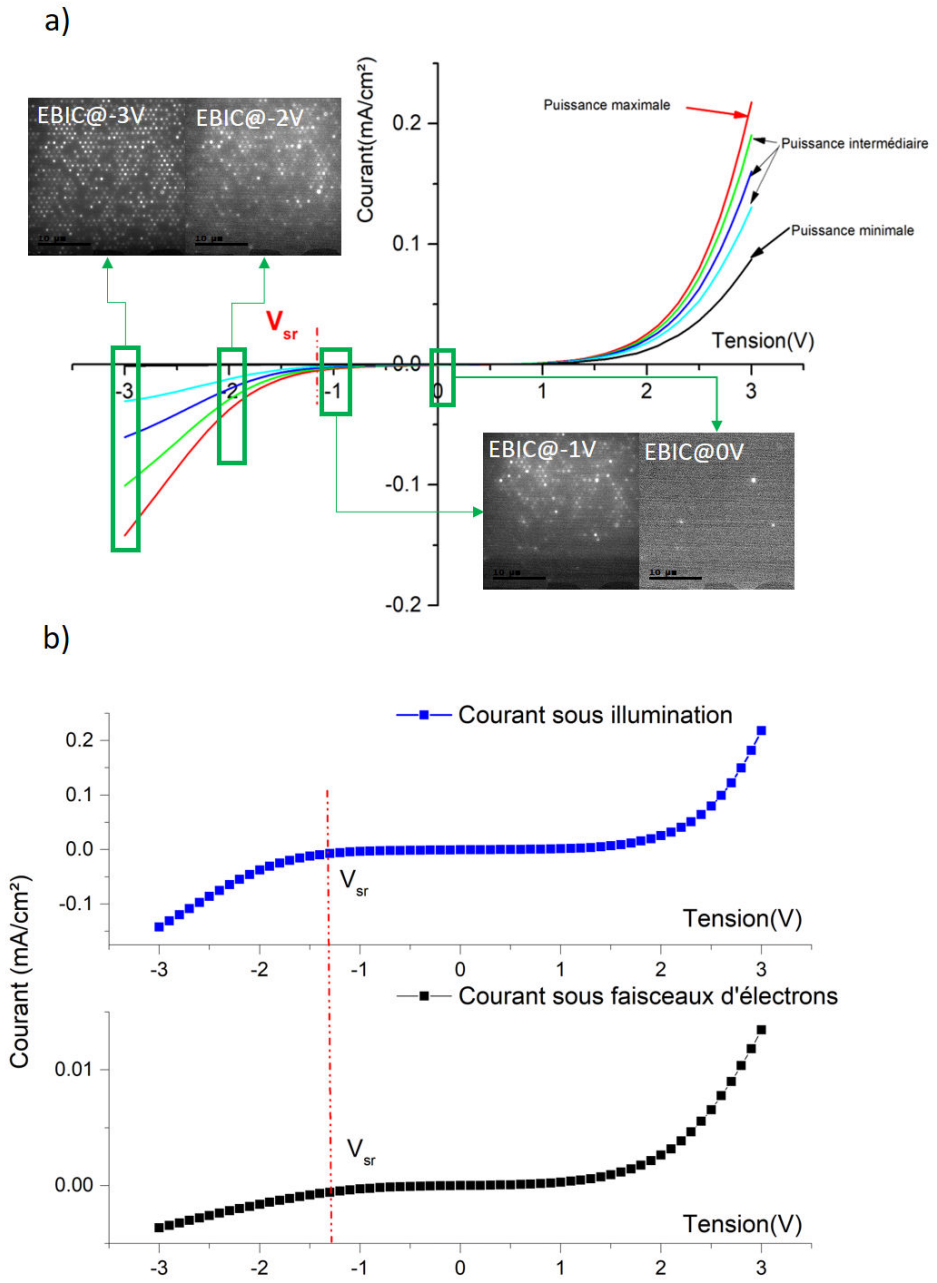


Figure 3.22: a) Caractéristique I(V) à différentes puissances d'éclairage (L'insert montre les cartes EBIC à différentes polarisations); b) Caractéristique I(V) sous éclairage et sous irradiation avec le faisceau d'électrons.

2V (il est aussi clairement visible dans la courbe en échelle logarithmique de la figure 3.21 b). Cette variation en forme de S est typiquement observée lorsqu'une barrière de potentiel s'opposant à une jonction p-n est présente dans une cellule solaire [119][71]. Dans notre cas, il s'agit d'un contact Schottky à l'interface NF/ITO. Il est donc important d'améliorer l'aspect ohmique du contact supérieur pour remédier à ce problème [119].

3.5.5 L'effet du recuit du contact ITO

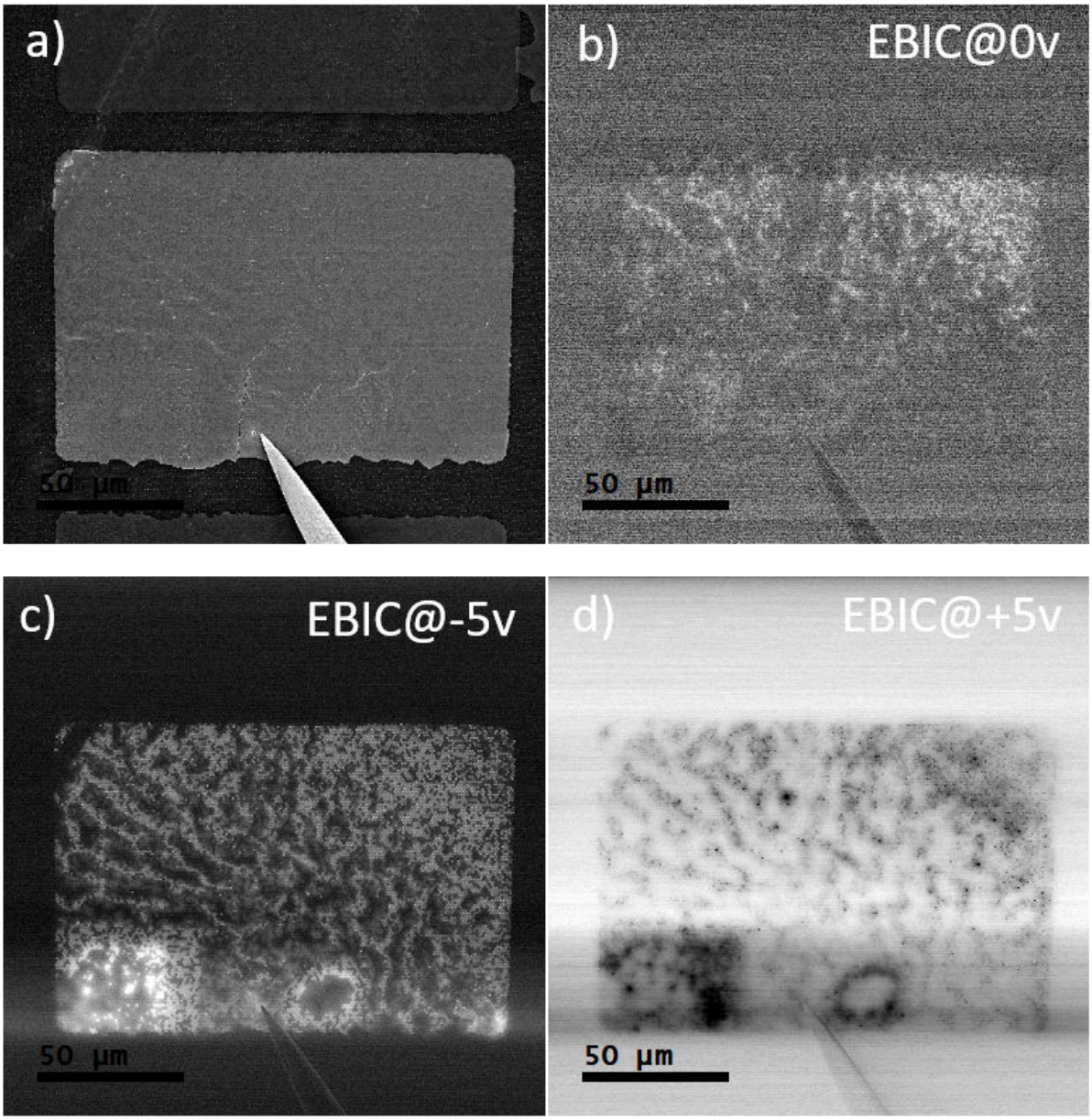


Figure 3.23: a) Image MEB de surface d'un motif rectangulaire d'ITO au-dessus des NFs; b) Carte EBIC correspondante à l'image du panneau a) prise à Vapp=0V; c) Carte EBIC correspondante à l'image du panneau a) prise à Vapp=-5V; d) Carte EBIC correspondante à l'image du panneau a) prise à Vapp=+5V.

Afin d'améliorer les propriétés électriques du contact supérieur à l'interface NF/ITO, l'échantillon a été recuit dans un four de recuit rapide (RTA) pendant 4 min à une température de 450°C. Le recuit permet non seulement d'améliorer la qualité du contact ohmique au-dessus des NFs mais aussi d'augmenter fortement la transmittance optique de l'ITO surtout dans la gamme des longueurs d'onde visibles [80].

Le dispositif a passé par les mêmes analyses faites avant le recuit avec les mêmes valeurs de

tension d'accélération et courant injecté (15 kV et 200 pA). Les résultats de l'étude par microscopie EBIC et les courbes I(V) (avant et après recuit) sont illustrés dans les figures 3.23 et 3.24.

L'analyse des cartographies EBIC dans la figure 3.23 b; c; d) montrent pratiquement les mêmes résultats qu'avant le recuit. Le nombre des nanofils actifs est très faible à la tension de polarisation V_{app}=0V et commence à augmenter petit à petit pour des valeurs croissantes de polarisation inverse. A V_{app}=-5V on est aux alentours de 100% des nanofils actifs. Pour les polarisations directes (figure 3.23 d), on note toujours la présence de barrière Schottky à l'interface NF/ITO signalée par un signal de contraste noir.

Dans la figure 3.24 e) je présente la caractéristique courant-tension à la fois sans et avec éclairage dans les deux cas avant et après le recuit de l'ITO. En comparant la forme des deux courbes dans le cas des NFs éclairés, on note tout d'abord la disparition du point d'inflexion en forme de S observé précédemment dû à la réduction de la barrière Schottky par le recuit. En second lieu, le courant de court-circuit a été augmenté de deux ordres de grandeur, passant de $\sim 0.5 \mu\mathrm{A\,cm^{-2}}$ à $\sim 10 \mu\mathrm{A\,cm^{-2}}$. Ce qui témoigne d'une meilleure collecte des porteurs générés. Cependant, la tension de circuit ouvert (V_{oc}) a été abaissée de ∼500mV à ∼200mV.

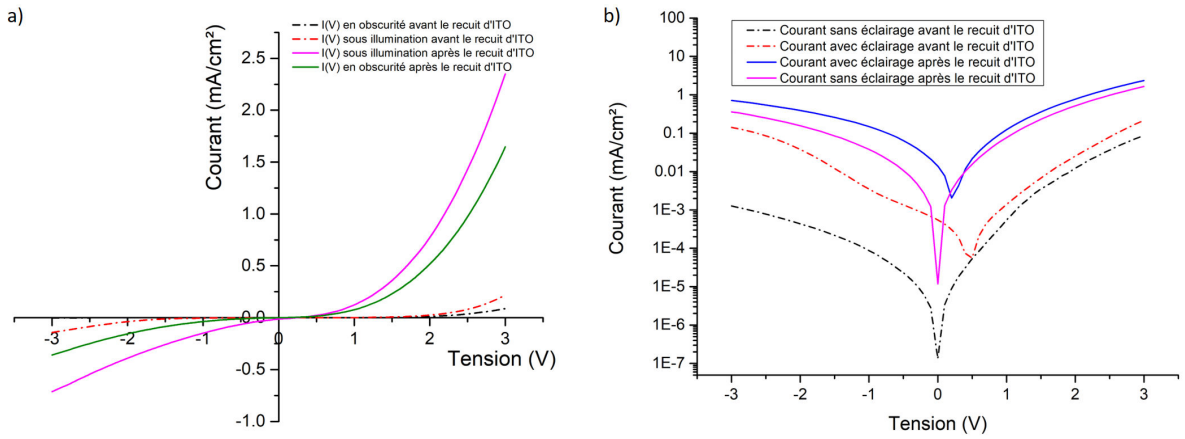


Figure 3.24: Caractéristiques I(V) avant et après le recuit d'ITO : a) échelle linéaire ; b) échelle logarithmique.

En effet, V_{oc} peut s'écrire sous la forme suivante:

$$V_{oc} = V_t log(\frac{I_L}{I_0} + 1)) \tag{3.8}$$

où, I_L représente le courant sous illumination; I_0 représente le courant de saturation en obscurité.

La réduction du V_{oc} est généralement liée à une augmentation du taux de recombinaison non radiative qui conduit à l'augmentation de I_0. Cependant, une amplification du courant de fuite en polarisation inverse peut également dégrader V_{oc} ce qui est probablement le cas dans notre dispositif.

3.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre j'ai présenté l'étude des jonctions axiales à base des NFs en $GaAs_{0.3}P_{0.7}$. Des NFs monodopés Si et Be, aussi bien que des structures p-n et p-i-n ont été crus et analysés par microscopie EBIC. Les NFs ont été synthétisés par EJM utilisant le mécanisme VLS autocatalysé sur un substrat Si patterné. En premier lieu, j'ai proposé une méthode pour étudier le type de dopage dans les NFs par l'analyse de la direction du courant induit par le faisceau d'électrons dans la ZCR du contact pointe-tungstène/semi-conducteur. La méthode a été appliquée aux NFs mono-dopés Be et Si. À partir des analyses EBIC sur des nanofils individuels, on a conclu que pour les NFs de GaAsP crus par VLS en mode auto-catalysée, le Be est démontré comme un dopant de type p alors que le Si est un dopant de type n. Ensuite, l'EBIC a été utilisé pour analyser l'activité électrique des jonctions axiales p-n et p-i-n. D'après le profil EBIC le long de l'axe de la jonction p-n, la concentration des porteurs des charges a été estimée à environ $6.7 \pm 3.3x10^{17}$ cm^{-3} et $9.3 \pm 4.9x10^{17}$ cm^{-3} respectivement pour les électrons et les trous. Afin d'étendre la largeur de la région de collecte des charges, des jonctions p-i-n ont été synthétisées avec différentes longueurs du segment supérieur dopé type p. Les analyses EBIC sur des nanofils individuels ont démontré la présence d'un dopage résiduel type n dans le segment non dopé, ce qui fait que les structures nominales p-i-n présentent une signature EBIC typique d'une jonction p-n. La diffusion des atomes de Be dans les NFs a été mis en évidence marquée par le déplacement de la position de la jonction en fonction du temps de croissance de la partie supérieure dopée Be. Ensuite, pour réduire les effets des états de surface, deux jonctions p-i-n de différente longueur de segment p ont subit un processus de passivation de surface par la croissance d'une couche radiale de GaP de $\sim$5$\pm$1 nm autour des NFs. Des mesures EBIC sur des NFs uniques ont été réalisées sur ces échantillons. Les résultats prouvent

la présence d'une coquille non intentionnelle dopée p crue autour du NF durant la croissance du segment supérieur du NF par le biais d'une croissance radiale parasite. Cette coquille est électriquement inactive dans les NFs non passivés, son activité était révélée après la passivation de surface. Enfin, j'ai procédé à la fabrication d'un macro-dispositif photovoltaïque à partir du réseau des NFs contenant des jonctions p-i-n en encapsulant les NFs dans le BCB et faisant un contact transparent avec l'ITO au-dessus du réseau. L'échantillon a été caractérisé avec des mesures courant-tension sous illumination avec une lampe halogène. On remarque la présence d'un faible photo-courant à V_{app}=0V qui augmente avec l'augmentation de la tension de polarisation inverse. Cette variation a été attribuée au nombre croissant de NFs générant des paires électrons/trous. En effet, des mesures EBIC en configuration top view ont montré que le nombre de NFs qui donnent un signal EBIC dépend fortement du la tension de polarisation inverse. Ce comportement est dû à la présence d'une barrière Schottky, mise en évidence par l'EBIC en polarisation directe, à l'interface NFs/ITO. Cette barrière est caractérisée par une distribution non homogène d'un NF à l'autre.

Comme perspective, il y a trois points principaux à améliorer. Tout d'abord, il faut synthétiser des jonctions p-i-n avec le segment i resistif par une compensation du dopage résiduel type n présent dans la région nominalement intrinsèque par le flux de Be adéquat. Ensuite, il faut trouver la longueur optimale du segment supérieur dopé p qui nous permet à la fois d'avoir un bon contact et qui minimise au maximum la diffusion des atomes de Be. En second lieu, vu qu'il est difficile de se débarrasser de la croissance radiale parasite, on peut procéder à une passivation de surface en ex-situ par voie chimique par une solution d'hydrazine [82][2]. Cela nous permettra d'enlever la coquille parasite autour du cœur des NFs par une procédure de gravure humide avant la passivation. Finalement, afin d'améliorer l'efficacité du collecte des charges on doit réduire, voire faire disparaitre la barrière Schottky à l'interface du contact NFs/ITO par une augmentation du dopage du sommet des NFs ou par l'utilisation d'autres types de TCE.

4

Étude électro-optique des jonctions axiales dans des nanofils de nitrure

4.1 Introduction

Les nitrures d'élément III et notamment l'alliage InGaN ont été extensivement étudiés pour le développement de dispositifs optoélectroniques et plus spécialement de diodes électroluminescentes. Récemment, cet alliage a été considéré pour la fabrication de cellules solaires multi-jonctions de haute performance. En effet, la bande interdite de l'InGaN peut varier entre 0,7eV pour l'InN et 3,4 eV pour le GaN. Cela permet de couvrir l'ensemble du spectre solaire et offre la possibilité unique de concevoir des cellules solaires tandems en utilisant un seul système d'alliage ternaire [24]. Ceci est une alternative très importante sur le plan technologique

du point de vue de la compatibilité des conditions de croissance des couches ayant une bande interdite différente. De plus, l'alliage InGaN offre des propriétés photovoltaïques avantageuses telles que, une bandes interdites directe associée à un coefficient d'absorption élevé en bord de bande, une mobilité des porteurs des charges élevée et une bonne stabilité thermique et tenue aux irradiations [26]. Des études théoriques rapportées dans la littérature ont montré une efficacité supérieure à 40% sous un soleil pour une cellule à 6 jonctions à base de différents alliages InGaN [24]. Tous cela rend ce matériau un candidat potentiel pour les nouvelles générations des cellules solaires.

Cependant, la croissance d'une couche épaisse d'InGaN avec un pourcentage d'indium élevé et une bonne qualité cristalline reste un défi, en raison de l'absence de substrat adapté en maille. L'épitaxie se fait généralement sur des tremplins de GaN et il y a une importante différence de paramètre de maille entre l'InGaN et le GaN [145]. En effet, l'épaisseur critique de l'$In_{0.1}Ga_{0.9}N$ sur un substrat GaN est d'environ 100 nm. Cette valeur chute rapidement en augmentant le taux d'indium. Le dépassement de l'épaisseur critique contribue à la formation de défauts cristallins dans la structure. Par conséquent, la conception d'une homojonction composée d'une couche d'InGaN dopée n et p est assez difficile de point du vue technologique. Cette difficulté est aggravée par les problèmes de démixtion de l'InGaN et par les difficultés liées au dopage p efficace de l'InGaN. Pour cette raison, les réalisations précédentes des cellules solaires InGaN ont utilisé une structure typique qui consiste à croitre une région à puits quantiques multiples (MQW) avec des fines barrières de GaN entre des couches n-GaN et p-GaN[145]. Malheureusement, la plupart des cellules solaires à base de MQW InGaN/GaN rapportées dans la littérature ont un rendement de conversion inférieur à 2%[125][56]. Cet écart important d'efficacité provient de la difficulté à obtenir des cellules à forte concentration d'InGaN avec un faible taux de défauts. Récemment, une alternative très prometteuse pour éviter ces problèmes de croissance a émergé, elle consiste à remplacer la couche 2D par des nanofils d'InGaN. La relaxation des contraintes par des bords libres des NFs permet l'intégration de segments épais d'InGaN dans des NFs de GaN sans former de dislocations et sans provoquer la démixtion d'alliage.

Le dopage est un paramètre indispensable dans la conception des cellules photovoltaïques

à haute performance. Atteindre à des dopages type p élevés pour l'InGaN riche en In reste aujourd'hui un objectif irréaliste bien qu'il y a des tentatives dans cette direction [149]. Même pour le GaN c'est un défi majeur que ce soit pour les couches 2D ou pour les NFs. Il a été rapporté que la morphologie filaire est bénéfique pour l'incorporation du Mg dans les NFs nitrures [75][127].

Récemment, des valeurs de dopage aux alentours de Récemment, des valeurs de dopage aux alentours de $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ont été rapportées pour des NFs de GaN dopés Mg [63]. Cependant, ce taux de dopage élevé dégrade la qualité cristalline des NFs ainsi que leur morphologie. Pour trouver un bon compromis entre la qualité structurale et la conduction électrique, il est nécessaire d'avoir un contrôle précis du dopage des NFs ce qui pose la problématique de sa quantification.

Comme discuté dans les chapitres précédents, pour les structures planaires, il est relativement facile de mesurer la concentration de dopage par des méthodes électriques [45][3]. Cependant, pour les nanofils, du fait de leur dimension, ces méthodes ne sont pas directement applicables. Aujourd'hui, un ensemble d'outils de nano-caractérisations utilisant des méthodes optiques ou électriques est développé pour mesuser le dopage dans les NFs. Un exemple d'une méthode électrique qui est très répandue consiste à réaliser à partir de NFs individuels des transistors avec une grille arrière [9]. L'inconvénient ici est la nécessité d'avoir recours à la nanofabrication pour contacter les NFs. Dans ma thèse, j'ai utilisé une approche basée sur la microscopie EBIC pour déterminer le dopage qui ne nécessité pas de fabrication spécifique. Pour ce faire, une jonction p-n est utilisée [121][134]. Cette méthode utilise le traitement du profil EBIC pour mesurer l'extension de la région de déplétion dans la zone n et dans la zone p et calculer le dopage suivant le modèle illustré dans [134]. Un exemple d'une méthode tout optique est donné par la cathodoluminescence [18]. Qui peut mesurer le dopage par le décalage du pic de luminescence qui est à son tour calibré sur des échantillons planaires. L'inconvénient est que cette méthode est difficile à calibrer pour les alliages ternaires, mais fonctionne bien pour des semiconducteurs binaires comme le GaN. La photoluminescence (PL) peut également être utilisée pour le même objectif. Récemment, la PL a été utilisée pour la mesure du dopage dans les NFs de GaN dopés Mg[63]. Dans cette référence, une loi linéaire a été établie entre

le rapport d'intensité PL autours de la bande interdite et dans la bande des transitions donneur-accepteur et la température des cellules de Mg. Dans mon étude, j'utilise également la PL pour caractériser l'incorporation de Mg dans les NFs. J'établis une corrélation entre les résultats de la microscopie EBIC et les estimations venant de la PL pour sonder le dopage dans les NFs de GaN.

Dans ce chapitre, j'analyse les propriétés électriques et optiques de nanofils individuels et d'ensembles de NFs à base de semi-conducteur GaN. Les NFs sont crûs sur un substrat de Si par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma. On utilise le Mg et le Si comme sources de dopant pour doper respectivement de type p et n. Tout d'abord cinq échantillons ont été élaborés contenant des NFs dopés Mg de manière homogène à différentes températures de la cellule T_{Mg} allant de 225°C à 425°C. Ces échantillons ont été étudiés par photoluminescence (PL) afin de suivre l'évolution des propriétés optiques avec la concentration croissante de Mg et d'obtenir une estimation de la concentration des atomes de Mg en fonction de la température de la cellule utilisant l'étalonnage de l'intensité de PL établie dans la référence [63]. Une série d'échantillons dopés Si à différentes températures de la cellule a été également réalisée. Sur la base des résultats optiques, une température de la cellule Mg (T_{Mg}=425°C) qui correspond à la fois à une haute concentration de Mg et à une bonne morphologie de NFs a été sélectionnée. De même, pour le dopage Si, une température de la cellule Si de 1150°C a été choisie.

Dans un deuxième temps, une jonction p-n axiale a été crue sur un substrat de Si dopé n++ utilisant ces dopages sélectionnés. La jonction a été analysée par la microscopie EBIC [27][79]. Cette dernière étude a révélé une croissance radiale parasite formant une jonction mixte axiale et radiale et rendant difficile la localisation de la position de la jonction axiale. En particulier, la présence de cette coquille dopée p qui est électriquement active empêche l'extraction du niveau de dopage à partir du profil EBIC. Ce problème a été résolu en inversant l'ordre de dopage et en faisant croitre une jonction n-p sur un substrat dopé p++. Le signal EBIC dans ce cas était bien défini et la jonction a été localisée dans la position attendue d'après l'étalonnage de la vitesse de croissance. La concentration de dopage peut être extraite en analysant le profil EBIC le long de l'axe du NF [121]. Cependant, du faible diamètre des NFs, il a été difficile de localiser exactement la position de la jonction par le contraste des électrons secondaires.

Ainsi les dopages p et n n'ont pas pu être extraits séparément, mais une relation entre les deux concentrations a été obtenue qui nous a permis d'extraire la borne inférieure pour les valeurs des dopages. En corrélant les mesures PL et EBIC, l'estimation du dopage peut être raffinée donnant une concentration de Mg dans l'intervalle $]6.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}, 1.2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}[$ et une concentration de Si dans l'intervalle $]1.0 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}, 6.5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}[$. A la fin de ce chapitre, je présente une étude préliminaire visant à intégrer la partie active en InGaN dans des fils GaN à jonction n-p. Il s'avère que l'introduction d'un segment InGaN de 70 nm impacte la croissance des fils favorisant leur coalescence. Des mesures EBIC effectuées sur ces fils ont montré une grande variabilité des propriétés électriques dans l'ensemble de NFs. Malgré cette variabilité, un courant induit a été mesuré pour les structures n-GaN/InGaN/p-GaN montrant leur potentiel pour les futures cellules solaires.

4.2 Croissance des NFs GaN

Les NFs de GaN ont été synthétisés dans la salle blanche du C2N par Dr. Noëlle Gogneau. Les NFs de GaN sont crus en mode auto-assemblés sur substrat de Si(111) par la méthode EJM assistée par plasma. Tout d'abord, pour améliorer la verticalité, la densité et le contrôle de nucléation [11][7][130] on a déposé une couche d'AlN d'épaisseur de 2.5 nm [77]. Ensuite, la température de croissance a été fixée à 800°C, un rapport de V/III d'environ 1.36 a été utilisé. Durant la croissance des NFs un flux de Si ou de Mg est envoyé pour doper les NFs respectivement type n ou type p. Le contrôle de concentration du dopage est réalisé par l'ajustement de la température des cellules de Mg et Si. Pour les fils monodopés respectivement dopés p et n, la température de la cellule Mg a été variée entre 225°C et 425°C et la température de la cellule Si a été variée entre 900°C et 1200°C, les deux par pas de 50°C. Ces NFs monodopés ont été élaborés avec un temps de croissance de 3 heures pour chaque échantillon. Pour la croissance des deux jonctions, à partir des caractérisation PL on a fixé la température des cellules de Si et Mg respectivement à 1150°C et 425°C, ainsi nous pouvons avoir un dopage fort en gardant une bonne morphologie.

Pour la croissance des deux jonctions les températures des cellules de Si et Mg ont été fixées

à 1150°C et 425°C. La jonction p-n a été épitaxiée avec la base GaN dopée Si pendant 3 h et le segment supérieur GaN dopé Mg pendant 2 h. Pour la jonction n-p avec l'ordre du dopage inversé, un échantillon a été élaboré avec des temps de croissance de 1,5 h pour le segment inférieur dopé Mg et 1,5 h pour le segment supérieur dopé Si. Je note que les temps de croissance indiqués sont mesurés à partir du moment de l'ouverture des caches. Cependant, les NFs ont un temps de nucléation qui est définit comme la différence de temps entre le moment de l'ouverture des caches et le moment de démarrage de croissance du NF observé sur la RHEED. Cela rend difficile d'estimer le temps de nucléation avec précision, et par conséquent l'estimation exacte de la position de la jonction n'est pas possible.

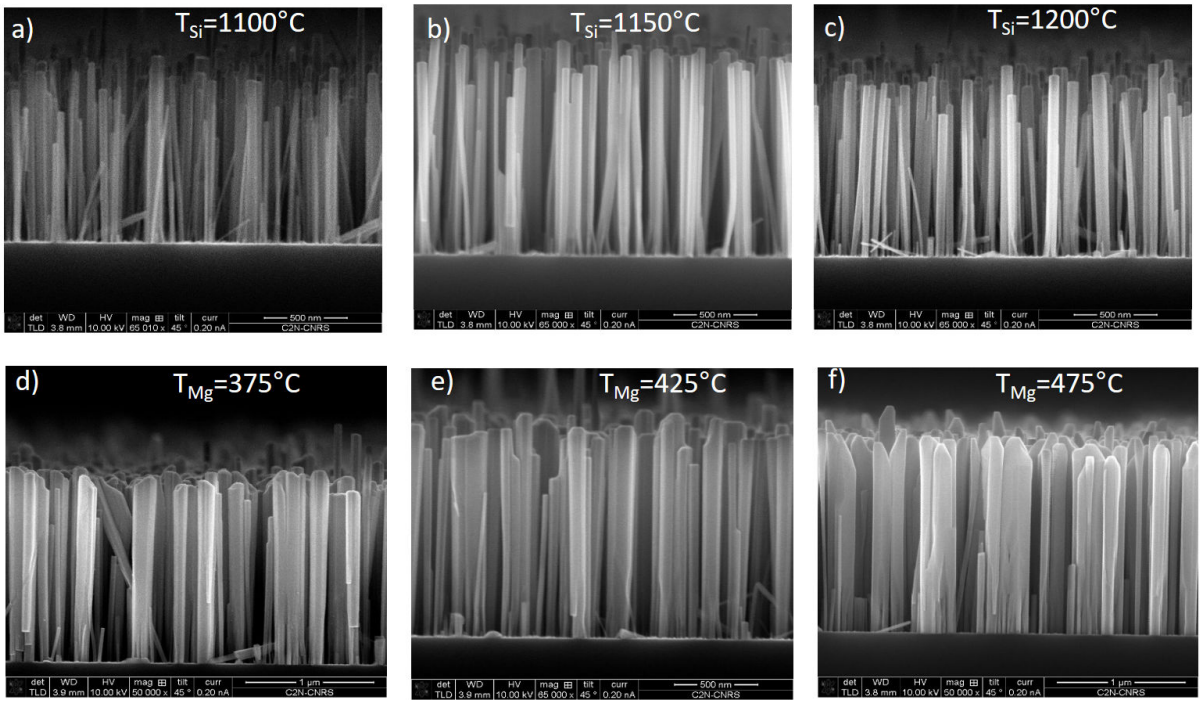


Figure 4.1: Image MEB inclinée à 45° du réseau des NFs GaN dopés Si à T_{si}=1100°C (a), 1150°C (b) et 1200°C (c); Image MEB inclinée à 45° du réseau des NFs GaN dopé Mg à T_{Mg}=375°C (d), 425°C (e), 475°C (f).

Dans la figure 4.1 je montre des exemples d'images MEB pour des NFs dopés de façon homogène type-p et type-n. En comparant les diamètres des NFs dopé Mg et Si on note que l'incorporation de Si n'affecte pas la morphologie des NFs et les diamètres restent environ 45±10 nm pour des T_{si}=1100°C, 1150°C, 1200°C, ce diamètre est pratiquement égal à celui des NFs non dopés (typiquement 30-50 nm). Cette observation est différente par rapport aux études antérieures rapportées dans la littérature [8][37]. Par exemple, Zhihua Fang dans sa thèse de doctorat a analysé l'effet du dopage Si sur la croissance et les propriétés des NFs GaN [35]

[37]. Il a été montré que le dopage Si peut induire de fortes modifications de la forme des fils en leur conférant une conicité inversée. Dans nos échantillons, nous n'observons pas cet effet, au contraire, la morphologie filaire n'est pas perturbée même pour des flux de Si les plus élevés (à T_{si}=1200°C). Une piste pour comprendre cette différence de comportement peut se trouver dans la différence de la vitesse de croissance utilisée: Zhihua Fang réalise ses croissance à 0,33 ML/s, tandis que nos échantillons sont élaborés à la vitesse équivalente de 0,7 ML/s. Puisqu'il s'agit d'un effet cinétique, la différence de la vitesse de croissance est un paramètre important. Pour mieux comprendre ce point, des études supplémentaires de croissance des fils GaN sous flux de Si et avec une vitesse nominale variable sont prévues par Noëlle Gogneau.

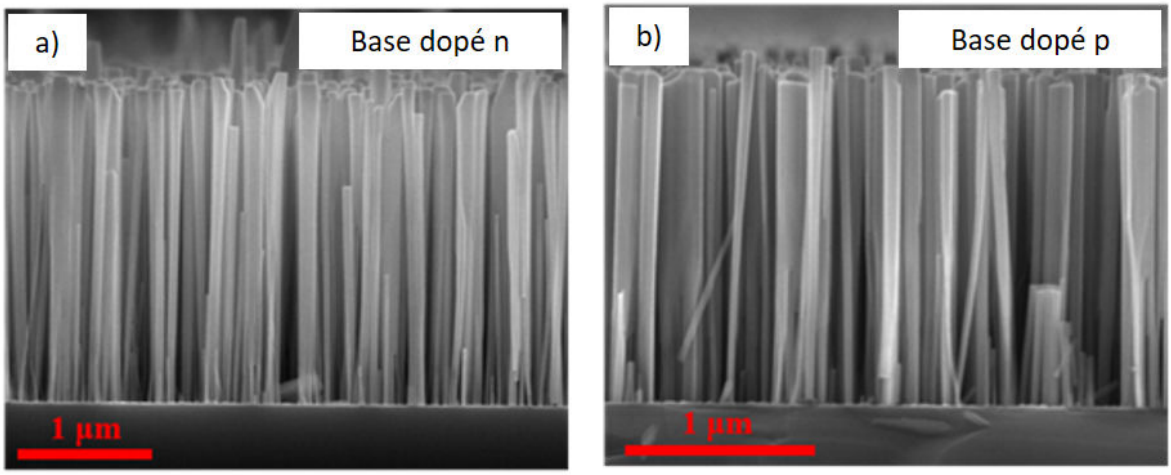


Figure 4.2: a) Image MEB de NFs contenant des jonctions axiales p-n, b) Image MEB des NFs contenant des jonctions axiales n-p

Deux types de jonctions axiales en NFs de GaN avec une base dopée n (jonction p-n) ou une base dopée p (jonction n-p) ont été élaborés. On utilise un substrat dopé p++ dans le cas des NFs à base dopé type p et un substrat type n++ dans le cas contraire. Leur morphologie est illustrée dans les images MEB de la figure 4.2. En se concentrant d'abord sur les jonctions p-n, on peut remarquer sur la figure 4.2 a) un élargissement des NFs dans leur partie supérieure. Ce type de conicité inverse résulte de l'augmentation de la croissance radiale induite par l'incorporation de Mg pendant la croissance de la partie dopée p [63][88][142][36]. Les conséquences de cet élargissement seront mises en évidence par la caractérisation EBIC discutée plus loin. Cependant, pour l'échantillon avec l'ordre du dopage inversé (c'est-à-dire avec la base dopée p (Figure 4.2 b)), bien qu'une légère coalescence puisse être trouvée en haut des fils (ce qui arrive dans

des ensembles de NFs de grande densité indépendamment de leur dopage), les NFs montrent moins de conicité inversé. Ceci est dû au fait que contrairement au dopage Mg, le dopage Si du segment supérieur n'exalte pas la croissance radiale.

4.3 Caractérisation optique des nanofils par photoluminescence

4.3.1 Spectre de photoluminescence des NFs monodopés avec du Si et Mg

Dans cette section, on analyse les propriétés optiques des trois séries d'échantillons:

- NFs monodopé type-n,

- NFs monodopé type-p,

- les deux jonctions p-n et n-p avec un ordre de dopage différente.

Dans le reste du chapitre on va noter jonction "p-n" la jonction crûe sur un substrat de Si type n avec un segment dopé p en haut et un segment dopé n comme base du NF; jonction "n-p" représente la jonction crûe sur un substrat de Si type p avec, un segment dopé n en haut et un segment dopé p comme base du NF.

Les propriétés optiques des ensembles de NFs GaN ont été étudiées par spectroscopie de photoluminescence (PL) à basse température par Dr. Junkang Wang pendant son postdoc dans notre équipe. La caractérisation a été réalisée à 10 K en excitant les ensembles de NFs avec un laser UV émettant à 266 nm. Le laser a été focalisé sur la surface de l'échantillon avec un diamètre de la tache de 3 μm en utilisant un objectif UV avec une ouverture numérique de 0.36. Pour la détection, on utilise un spectrométre à réseau (600 traits/mm) de 460 mm de longueur focale équipé d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Les spectres PL des ensembles de nos échantillons sont analysées dans les paragraphes suivants.

La figure 4.3 présente les spectres PL en échelle logarithmique mesurés à partir des NFs de GaN épitaxiés à différentes température T_{Si} de la cellule de dopants Si. Les spectres présentent une émission dominée par le pic excitonique D0XA autour de 3.471 eV pour tout l'intervalle de température. On observe juste un léger élargissement de ce pic sans décalage spectral. En effet,

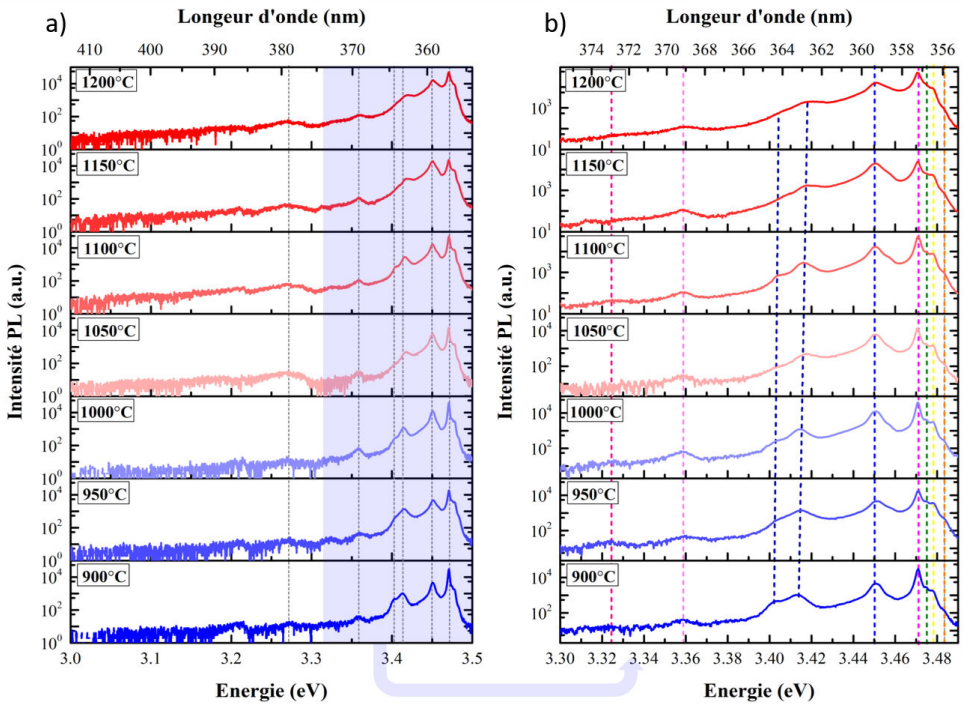


Figure 4.3: a) Spectre de PL des NFs dopés Si à différente température de cellule de Si T_{Si}, b) Agrandissement sur les émissions de bord de bande entre 2.3 eV et 2.5 eV

la largeur à mi-hauteur varie de 1.6 meV pour Tsi=900°C à 2.9 meV pour Tsi=1200°C. Deux autres pics d'intensité plus faible autour de 3,45 eV et 3,42 eV ont également été observés. Le premier, à 3,45 eV, est bien documenté pour les nanofils de GaN non dopés, ce pic est généralement attribué aux excitons recombinant en présence de parois d'inversion de domaine [112]. Notons que pour les couches minces de GaN dopées Mg, une émission autour de cette énergie a également été signalée, et elle a été attribuée à la signature des atomes de Mg substitutionnels. Le dernier pic à 3,42 eV peut être associé à la recombinaison d'excitons liés à des défauts d'empilement [81].

L'observation de l'émission excitonique pour des dopages Si forts est effectivement surprenante. En effet, un écrantage des excitons et un décalage de l'émission vers les hautes énergies devraient se produire [35]. Malheureusement, nous n'avons pas effectué de calibration du dopage sur des couches planaires à l'époque de l'élaboration des séries que j'ai étudiées. Cependant, une telle calibration faite auparavant indique pour la température de cellule de Si à 1150°C un dopage équivalent dans la gamme de quelques $1.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ [70][129]. De plus, les mesures EBIC discutées dans les paragraphes suivants montrent que le dopage Si est effectif et la concentration de charges est élevée.

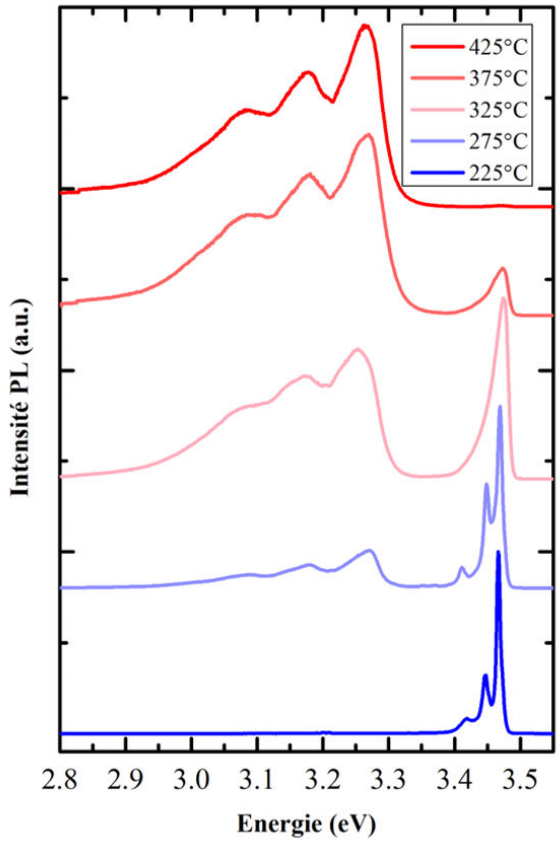


Figure 4.4: Spectre PL à basse température de NFs dopés Mg à différentes températures de la cellule de Mg T_{Mg}

Regardons maintenant l'effet du dopage Mg qui est illustré dans les spectres de PL de la figure 4.4. Un spectre présentant une émission excitonique similaire aux spectres des NFs dopés Si est observé pour les NFs dopés Mg à la température de la cellule la plus basse T_{Mg}=225°C. Ensuite, avec l'augmentation du T_{Mg}, le pic d'émission autour de la bande interdite (appelé NBE pour "near band edge") s'élargit. De plus, une large bande d'émission avec un maximum autour de 3.27 eV commence à apparaitre à partir d'une température T_{Mg}=275°C, ce qui est attribué aux transitions des paires donneurs-accepteurs (appelé DAP pour "donor-acceptor pairs"). Pour une T_{Mg} encore plus élevée, l'émission DAP devient prépondérante et l'émission de NBE s'affaiblit considérablement. Une telle observation souligne l'augmentation de l'incorporation du Mg dans les NFs du GaN avec l'augmentation de la T_{Mg}. Pour avoir une estimation de la concentration de Mg dans les NFs à partir des mesures de PL, nous faisons référence au travail de calibration réalisé par l'équipe de PDI comme décrit dans la ref [63]. On appelle, I_{Mg} l'intensité intégrée des émissions provenant des transitions liées au Mg, et I_{NBE} l'intensité d'émission intégrée des transitions excitoniques.

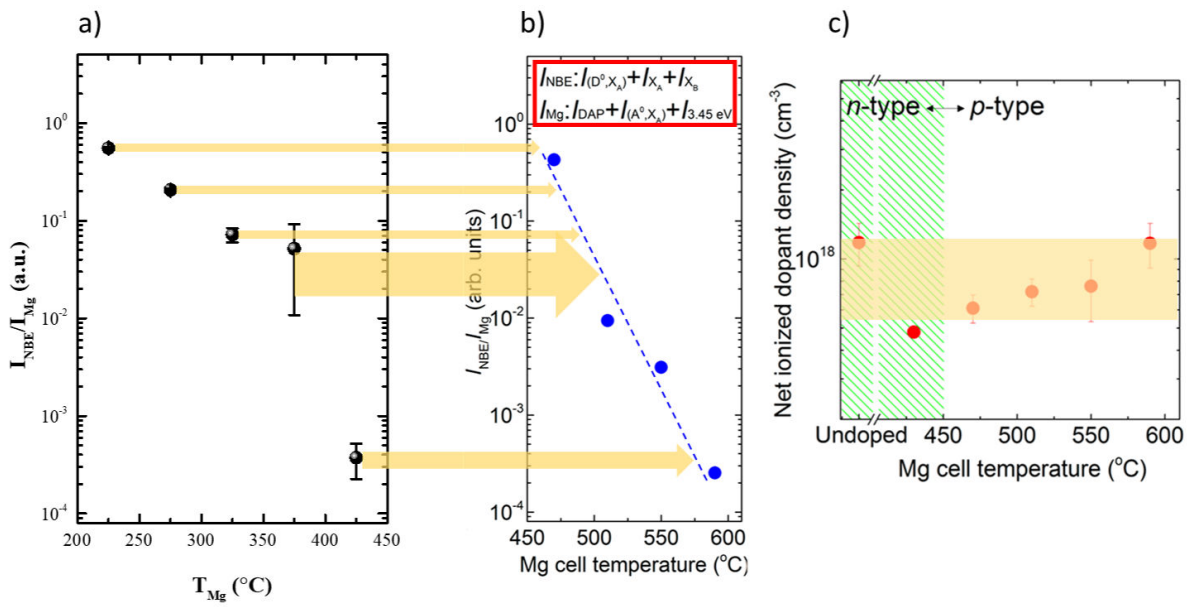


Figure 4.5: a) rapport I_{NBE}/I_{Mg} en fonction de T_{Mg} de ce travail, b) rapport I_{NBE}/I_{Mg} en fonction de T_{Mg} reproduite à partir de la ref [63], c) Concentration du dopage en atomes de Mg en fonction de T_{Mg} reproduite à partir de la ref [63]

En traçant en échelle logarithmique la courbe du rapport entre I_{NBE} et I_{Mg} en fonction de la T_{Mg} (figure 4.5 a)) on peut trouver une relation quasi linéaire entre I_{NBE}/I_{Mg} et T_{Mg}. La valeur de I_{NBE}/I_{Mg} diminue de 0.55 avec T_{Mg}= 225°C à 3.75×10^{-4} avec T_{Mg} = 425°C. Une plage similaire de I_{NBE}/I_{Mg} a été obtenue dans la réf[63] (figure4.5b)) pour un intervalle de T_{Mg} ∈]450°C,600°C[. Il faut noter que les valeurs absolues de la température T ne sont pas comparables car elles dépendent de la machine d'épitaxie, cependant la tendance que nous retrouvons dans notre étude (la figure 4.5a)) est très similaire aux résultats du PDI (figure 4.5b))

Dans la référence [63], la concentration des atomes de Mg dans les NFs a été quantifiée par des méthodes photo-électrochimiques. Je reproduis dans la figure 4.5 c) [63] la variation de la concentration du dopage en fonction de T_{Mg} extraite à partir de la ref [63]. Pour estimer la concentration de Mg dans mes échantillons, j'applique la calibration faite dans [63], ce qui donne la concentration des atomes de Mg dans la gamme de 6.0×10^{17}cm^{-3} à 1.2×10^{18}cm^{-3}.

En se basant sur la caractérisation optique, nous avons sélectionné pour la croissance des jonctions p-n à la température de la cellule Mg la plus élevée étudiée dans ce travail T_{Mg}=425°C. Cette température favorise l'incorporation du Mg tout en gardant une morphologie de NFs non dégradée. Le segment dopé n a été élaboré à T_{Si}=1150°C.

4.3.2 Spectre de photoluminescence de deux jonctions p-n et n-p

Les spectres PL des ensembles de deux jonctions p-n et n-p ont également été collectés. Pour ces mesures, un réseau à 1800 traits/mm a été utilisé à la place du réseau à 600 traits/mm. Cela augmente la résolution spectrale qui devient d'environ 0,28 meV. En revanche, la correction de raccord des fenêtres dans notre logiciel est moins performante pour ce réseau de diffraction ce qui explique les sauts observés dans les spectres (e.g. à 3.05 eV). Comme l'illustre la figure 4.6 a) et c), les spectres révèlent une combinaison claire des transitions excitoniques NBE et des transitions DAP pour les deux types de jonctions. Cependant, par rapport à son homologue, le spectre PL pour les jonctions avec la base dopée n présente une émission plus importante des transitions DAP, qui est la caractéristique de la partie p fortement dopée. On peut comprendre cela par la configuration d'excitation qui a été utilisée: le laser incident excite tout d'abord la région supérieure dopée p où le pompage est efficacement absorbé de sorte que le segment inférieur dopé n n'est que faiblement excité. Ainsi l'émission provenant de la partie dopée Mg est majeure dans la jonction p-n tandis que l'émission NBE domine dans la jonction n-p.

La forme de l'émission NBE dépend légèrement de l'ordre du dopage. Comme le montre la figure 4.6 b) et d), les transitions associées à la recombinaison des excitons libres (XA, XB), des excitons liés aux donneurs ((D0, XA) et (D0, XB)) et des excitons liés à l'accepteur (A0, XA) sont toutes présentes dans les deux types de jonctions. Toutefois, l'intensité relative des émissions de la raie (A0, XA) par rapport à la raie (D0, XA) est plus élevée pour les jonctions ayant la base dopée n que pour celles avec la base dopée p. Je souligne que l'émission NBE avec des pics excitoniques fins est présente dans les deux jonctions p-n et n-p. Comme le montre l'étude PL des deux séries dopées n et p, le dopage Mg élargit fortement les pics de NBE tandis que le dopage Si dans notre cas préserve l'émission excitonique. Donc, la forme du signal NBE observée dans les jonctions p-n et n-p témoigne de l'existence d'un segment où la concentration de Mg est faible. Cette remarque qui peut sembler évidente à ce stade, nous serai utile par la suite pour interpréter les résultats de CL et de l'EBIC sur les jonctions p-n.

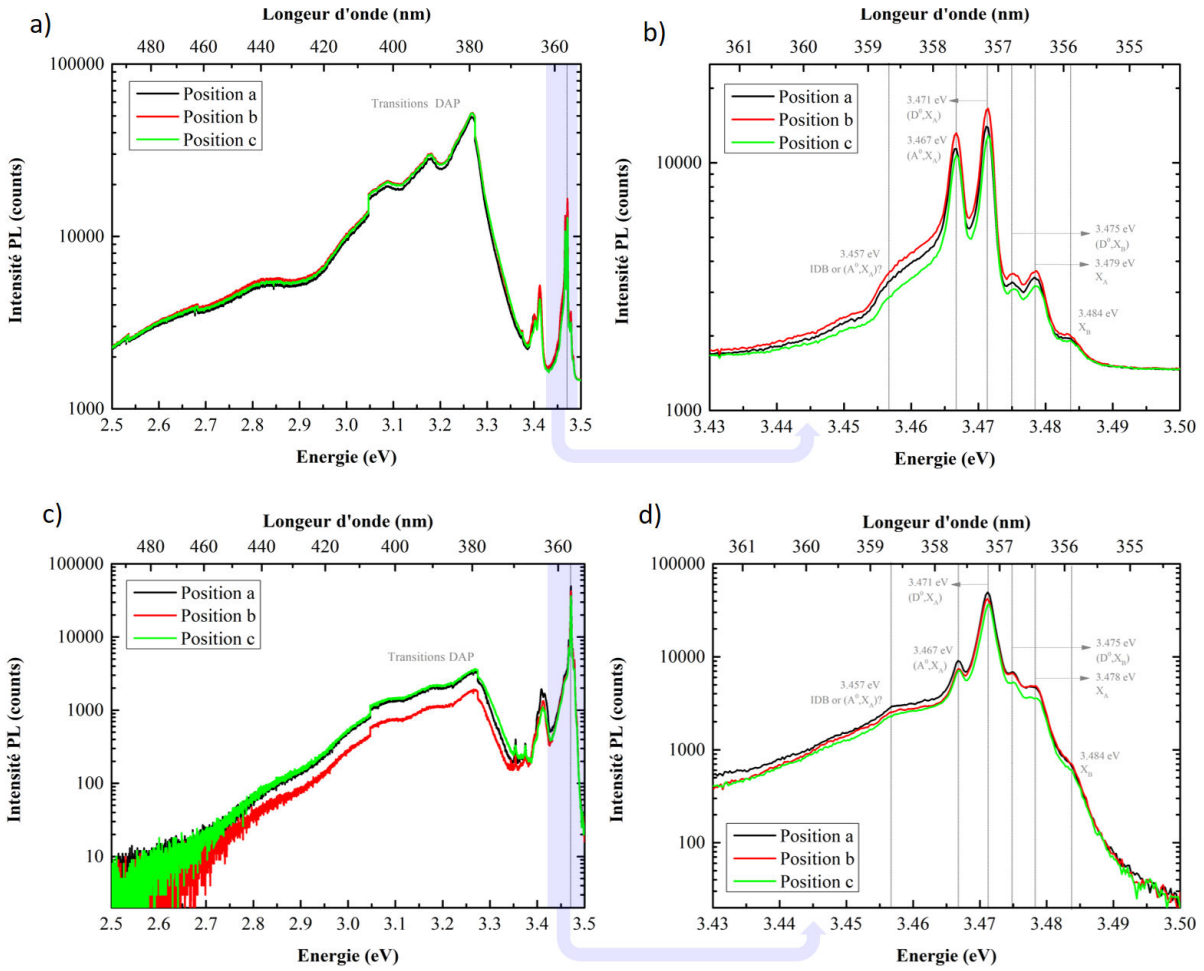


Figure 4.6: a) Spectre PL à basse température de l'ensemble de NFs contenant des jonctions p-n axiales, b) Emission NBE qui correspond au spectre du panel a); c) Spectre PL à basse température de l'ensemble de NFs contenant des jonctions n-p axiales, b) Emission NBE qui correspond au spectre du panel c)

4.4 Caractérisation des nanofils par cathodo-luminescence

Les NFs contenant les deux jonctions p-n et n-p ont été aussi caractérisés par des mesures de cathodoluminescence (CL). Les mesures ont été faites sur des NFs uniques par le doctorant Nuno Amador utilisant le banc de CL Attolight du C2N. Les NFs ont été dispersés sur un substrat de Si disposant d'une couche de SiO2 de 300 nm à la surface. La CL a été réalisée à basse température (T=10 K) avec un voltage d'accélération de 6 kV, un temps d'intégration de 24 ms par point. Les cartes CL sont présentées dans la figure 4.7.

Dans la figure 4.7a) et b) je montre l'image MEB, la carte panchromatique et les spectres de la CL d'un NF avec la jonction p-n. Les spectres correspondent à différentes positions d'excitation sur l'axe du NF. Les spectres peuvent être regroupés en 3 régions:

Région a): de la position 1 à 5 (partie supérieure du fil dopé p) ;

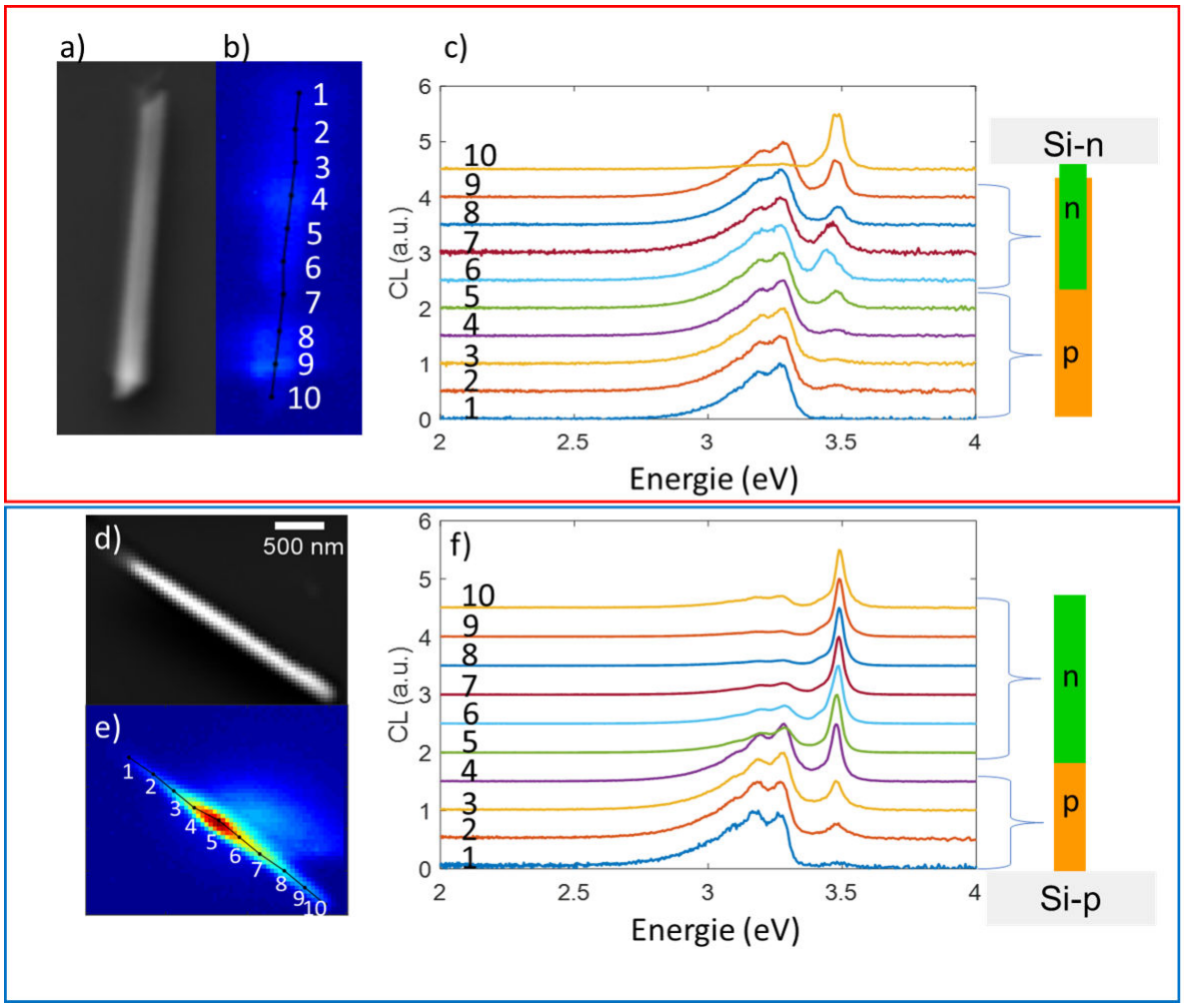


Figure 4.7: a) Image MEB d'un NF dispersé contenant une jonction p-n; b) La carte panchromatique correspondante; d) spectre de CL à différentes positions (de 1 à 10) sur l'axe du NF (Inset: Schéma de la jonction p-n résultante); d) Image MEB d'un NF dispersé contenant une jonction n-p; e) La carte panchromatique correspondante; f) spectres de CL à différentes positions (de 1 à 10) sur l'axe du NF (Inset: Schéma de la jonction n-p résultante)

Région b): de la position 6 à 9 (partie inférieure du fil dopé n) ;

Région c): la position 10 (la base du fil).

Je souligne ici que les cartes de CL sont des cartes d'excitation et pas des cartes d'émission. Cela veut dire que l'on connaît exactement la position d'excitation, mais il existe une incertitude sur la position de recombinaison. Aux alentours de la jonction, les excitons peuvent être créés dans l'un des deux régions (n ou p), mais ils peuvent recombiner radiativement dans l'autre région à cause de la diffusion des excitons. Pour estimer l'erreur possible sur la position de recombinaison, il faut connaitre la longueur de diffusion des excitons qui dépend de plusieurs paramètres et en particulier de la qualité cristalline du matériau. Dans les couches planaires de GaN dopés n et p cette longueur de diffusion est assez petite, de l'ordre de 70 nm [111][52]. Dans des NFs de GaN non-dopés, les longueurs de diffusion des excitons rapportées

sont également en dessous de 100 nm [102]. Il s'ensuit qu'il est possible de sonder séparément l'émission du segment dopé p et du segment dopé n en s'éloignant suffisamment de la position de la jonction.

Pour la région a), les spectres montrent une émission DAP dominante indiquant qu'on est dans la région dopée Mg en accord avec la structure nominale. Cependant, pour la région b) on observe la présence de deux types d'émission provenant des transitions DAP et des émissions NBE. On note que le pic d'émission DAP reste dominant sur toute la région b. Ce comportement est observé dans tous les NFs à jonction p-n analysés. Ces spectres CL montrent donc que l'émission DAP ne se limite pas à la région supérieure dopée Mg.

Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : - Tout d'abord, nous pouvons supposer que la forte émission DAP dans le segment inférieur nominalement dopé Si peut provenir de la diffusion des atomes de Mg pendant la croissance du segment supérieur. Il a été rapporté dans la littérature que le Mg peut diffuser à des températures légèrement plus élevées (860°C), mais comparables à notre température de croissance (800°C) [118]. La présence de la surface libre pourrait favoriser la diffusion dans les NFs : en plus de la diffusion le long de l'axe du fil, les adatomes de Mg arrivant sur la surface latérale pourraient diffuser de la surface vers le cœur du fil. - Une autre possibilité pour expliquer les observations de CL serait l'existence d'une coquille latérale parasite type p qui recouvre le segment dopé n à la base du fil. En effet, les NFs de cet échantillon présentent un diamètre de 30-50 nm à la base et de 140 ± 10 nm au sommet. Cette augmentation de diamètre résulte de la coalescence, mais aussi de la croissance radiale provoquée par l'incorporation de Mg. A cette étape nous ne pouvons pas complètement écarter la première hypothèse, cependant la deuxième explication semble plus plausible. Un schéma illustrant la structure du NF suivant la deuxième hypothèse est proposé dans la figure 4.7c). Cette hypothèse sera confirmée par la suite en utilisant la microscopie EBIC. Néanmoins, dans certains fils comme celui de la figure 4.7 a), cette croissance non intentionnelle ne s'étale pas jusqu'au la base du NF. En effet, le spectre dans la région c (position 10 correspondant à la base du fil) est composé uniquement de l'émission NBE ce qui d'après l'analyse PL correspond à l'émission du segment dopé n (voir la figure 4.3). En revanche, d'autres NFs du même échantillon montre une émission DAP couvrant toute

la longueur. Ceci signifierait donc que l'extension de la coquille non-intentionnelle peut être différente d'un fil à l'autre.

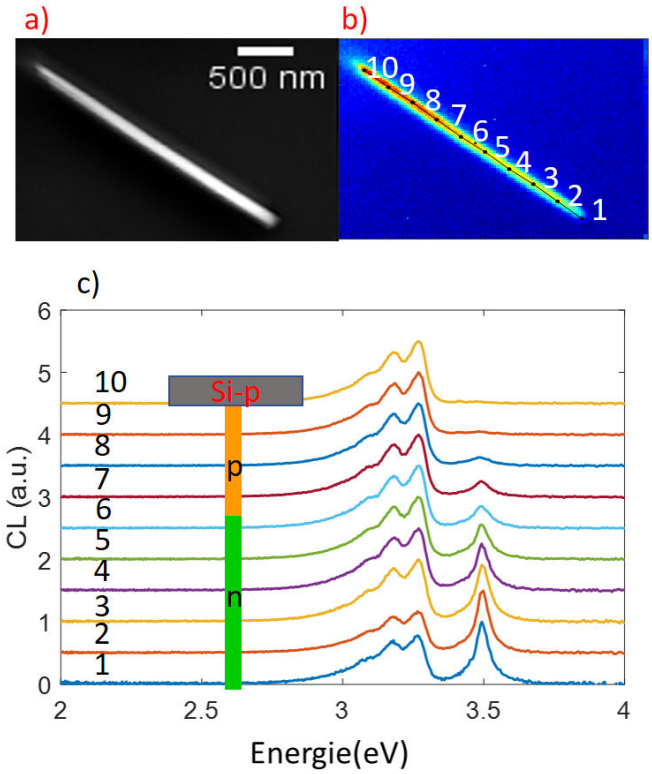


Figure 4.8: a) Image MEB d'un NF dispersé contenant une jonction n-p; b) La carte d'excitation correspondante; c) Spectre d'émission à différentes positions (de 1 à 10) sur l'axe du NF (Inset: Schéma de la jonction n-p résultante)

Les NFs de l'échantillon avec la jonction n-p ont été aussi analysés par CL. Les résultats sont illustrés dans la figure 4.7 d) – f). Nous pouvons distinguer une région avec une émission DAP dominante (positions 1 - 4) et l'autre région où l'émission DAP est inhibée et la contribution dominante est donnée par le NBE (positions 5 - 10). Ces observations sont en accord avec le schéma de structure du fil nominal rappelé dans la figure 4.7 f). Il faut noter que les fils n-p montrent un comportement optique plus hétérogène que ceux avec la jonction p-n (voir la figure 4.8 montrant un exemple d'un NF ayant une forte émission DAP dans le segment supérieur dopé n): notamment, le rapport de l'intensité du pic DAP et du pic NBE dans le segment dopé n varie d'un fil à l'autre. La présence de l'émission DAP dans la partie supérieure du fil dopé peut être due aux effets rapportés dans les couches minces de GaN notamment l'effet mémoire. Les atomes de Mg peuvent rester sur les parois de la chambre de croissance et induire une incorporation de Mg même en absence de flux intentionnel. Une autre raison d'observer une émission DAP forte dans le segment dopé Si peut être la ségrégation du Mg. Une étude

impliquant une interruption de croissance après le segment dopé Mg est envisagée pour vérifier l'origine du phénomène observé.

4.5 Caractérisation des nanofils par microscopie EBIC

Les NFs individuels contenant des jonctions p-n et n-p ont été caractérisés par microscopie EBIC et par des mesures électriques courant-tension I(V). Les mesures EBIC ont été effectuées à une tension d'accélération de 10 kV et un courant injecté d'environ 60 pA.

D'abord, les jonctions contenant une base dopée n ont été analysées. Dans la figure 4.9 j'illustre mes mesures sur une sélection de différents NFs individuels, je note que cet échantillon présente des NFs de morphologie pratiquement identique avec une longueur de l'ordre de 2.4um±200nm et un diamètre de 30-50 nm sur la base et de 140 ± 10nm sur les sommets.

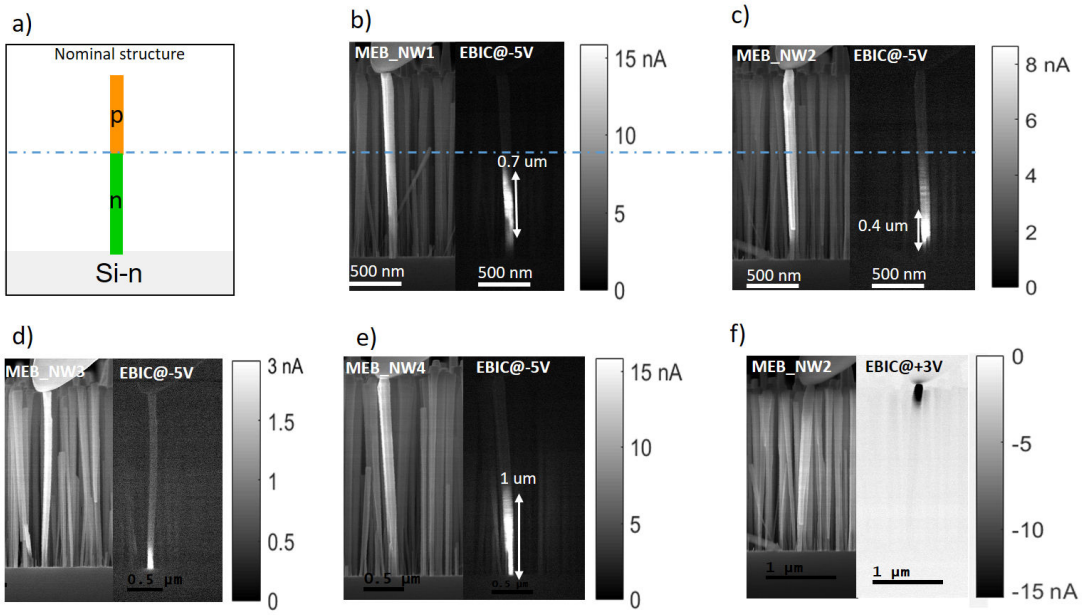


Figure 4.9: a) Schéma de la structure nominale p-n; b) Image MEB d'un NF individuel (NF1) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; c) Image MEB d'un NF individuel (NF2) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; d) Image MEB d'un NF individuel (NF3) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; e) Image MEB d'un NF individuel (NF4) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=-5V; f) Image MEB d'un NF individuel (NF2) et la carte EBIC quantitative correspondante à V_{app}=+3V

Les cartes EBIC mettent en évidence l'activité électrique de la jonction qui est observable pour des polarisations négatives (c'est-à-dire, des polarisations inverses pour la jonction). Le meilleur contraste est obtenu à V_{app}=-5V, j'ai donc sélectionné cette valeur de tension pour toutes les cartes EBIC b) – e) dans la figure 4.9. Le signal de la jonction se manifeste comme un courant positif codé par un contraste blanc. Il est à noter qu'aucun signal EBIC n'a été observé

ni à 0V ni pour des faibles tensions de polarisation direct de 1V à 2V. En contrepartie, pour les polarisations directes élevées (au-delà de V_{app}=+3 V) un signal EBIC de signe négatif codé par un contraste noir est observé au voisinage du contact avec le nano-manipulateur (figure 4.9 f)). Ce signal est attribué au courant induit dans la zone de charge d'espace du contact Schottky. La direction négative du courant observé est effectivement en accord avec cette interprétation. La présence du contact Schottky avec le manipulateur peut expliquer l'absence du signal EBIC de la jonction à V_{app}=0 V.

Maintenant j'analyse les signaux EBIC correspondant à la jonction p-n. On observe tout de suite une différence notable avec la structure nominale des NFs: le signal EBIC est nettement déplacé vers la base du NF par rapport à la position nominale de la jonction (cette position est indiquée dans le schéma de la figure 4.9 a) estimé à partir du temps de croissance de chaque segment). De plus, le signal EBIC présente une forme atypique qui ne correspond pas à la forme attendue pour une jonction axiale. On note aussi la grande variabilité entre les différents NFs étudiés (figure 4.9 b) c) d) et e)). Par exemple, sur les NF1 et NF2 les signaux sont très étendus et ils sont localisés sous la position nominale avec une zone de collecte respectivement de 0.7 et 0.4 um. Sur le NF4 on observe un signal qui s'étale jusqu'au substrat avec une région de collecte d'environ 1 um de longueur. Finalement, sur le NF3 le signal est localisé à la base du NF à l'interface avec le substrat.

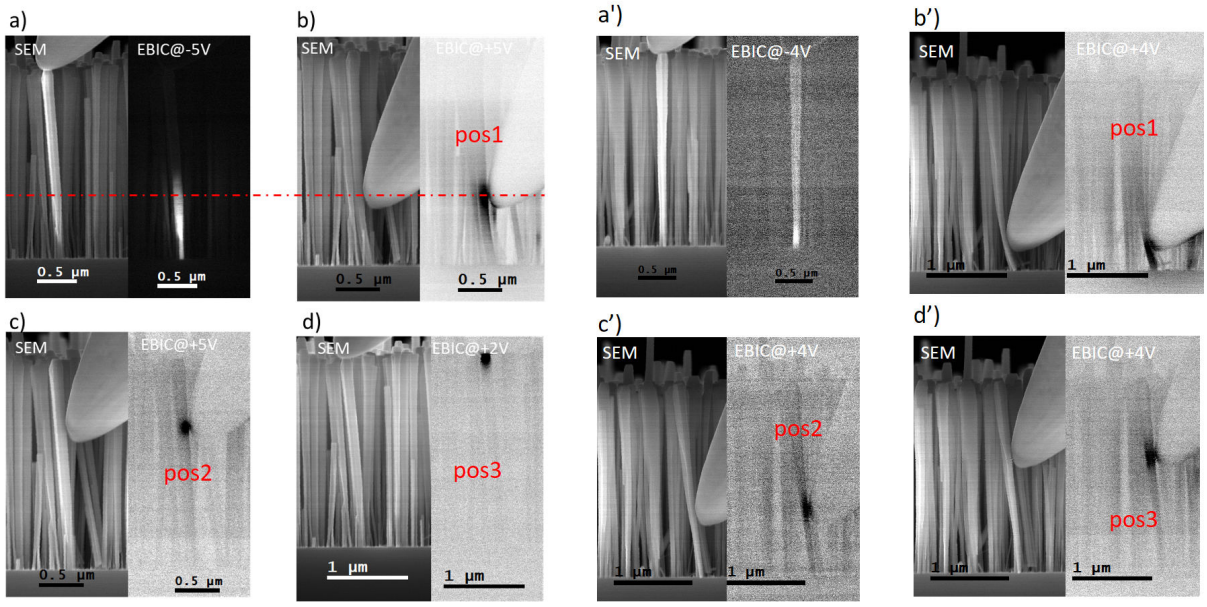


Figure 4.10: Image MEB et cartes EBIC correspondantes pour deux NFs avec contact latéral:(a) EBIC avec contact en haut à V_{app}=-5V; (b) carte EBIC avec contact latéral (position 1) à V_{app}=+5V;(c) carte EBIC avec contact latéral (position 1) à V_{app}=+5V

Pour comprendre cet effet, deux NFs ont été testés par des mesures EBIC en mode contact latéral (voir figure 4.10). Les deux NFs sélectionnés ont une jonction à des positions différentes : pour la première, la jonction est située pratiquement au milieu du segment inférieur dopé Si (figures 4.10 a) - d)), et pour la deuxième elle est située en bas du NFs tout près du substrat (figures 4.10 a') - d')). Les deux jonctions sont montrées dans les deux cartes EBIC de la figure 4.10 a) et a') pour les deux tensions de polarisation respectivement de -5V et -4V. Le nano-manipulateur a été posé sur trois positions latérales le long du NF au-dessus de la jonction (Pos1, Pos2 et Pos3 pour le NF1 et Pos1', Pos2' et Pos3' pour le NF2). La position 1 (Pos1, Pos1') se trouve à 50-100 nm vers le haut de l'emplacement de la jonction. Les cartes EBIC dans les trois cas donnent un signal EBIC de contraste noir pour des polarisations positives (c-à-dire directe pour la jonction) de +5V et +2V. Ceci est une signature d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p ce qui voudrait dire qu'il y'a un segment dopé type p (en volume ou dans sa couche surfacique) qui peut s'étaler jusqu'au environ 100-200 nm du substrat (figure 4.10 a') b').

Cette conclusion est cohérente avec les résultats de la spectroscopie CL sur cet échantillon qui montre un signal fort de DAP dans le segment inférieur dopé Si. Les deux hypothèses évoquées dans l'interprétation des données de la CL (notamment, la diffusion de Mg et la formation d'une coquille dopé p) peuvent aussi être utilisées pour expliquer les données EBIC. La diffusion de Mg conduirait à un dopage p sur le volume du fil, tandis que la formation d'une coquille par croissance radiale produirait une couche de surface dopé p. Malheureusement, les deux structures présentent des signatures EBIC similaires, donc on ne peut toujours par affirmer avec certitude l'une les deux hypothèses. Cependant, la diffusion devrait donner un profil étendu régulier, tandis que la forme asymétrique observée des signaux EBIC est en faveur d'une coquille. En effet, la croissance radiale parasite peut être irrégulière à cause de l'effet d'ombrage par les fils voisins lors de la croissance.

La situation est différente pour l'autre échantillon n-p avec l'ordre du dopage inversé. Les mesures EBIC des NFs individuels de cette structure sont illustrées dans la figure 4.11.

Dans ce cas, contrairement à la jonction p-n à une base dopée n, la jonction n-p est caractérisée par un courant EBIC négatif codé par un contraste noir. Ce contraste noir est observé

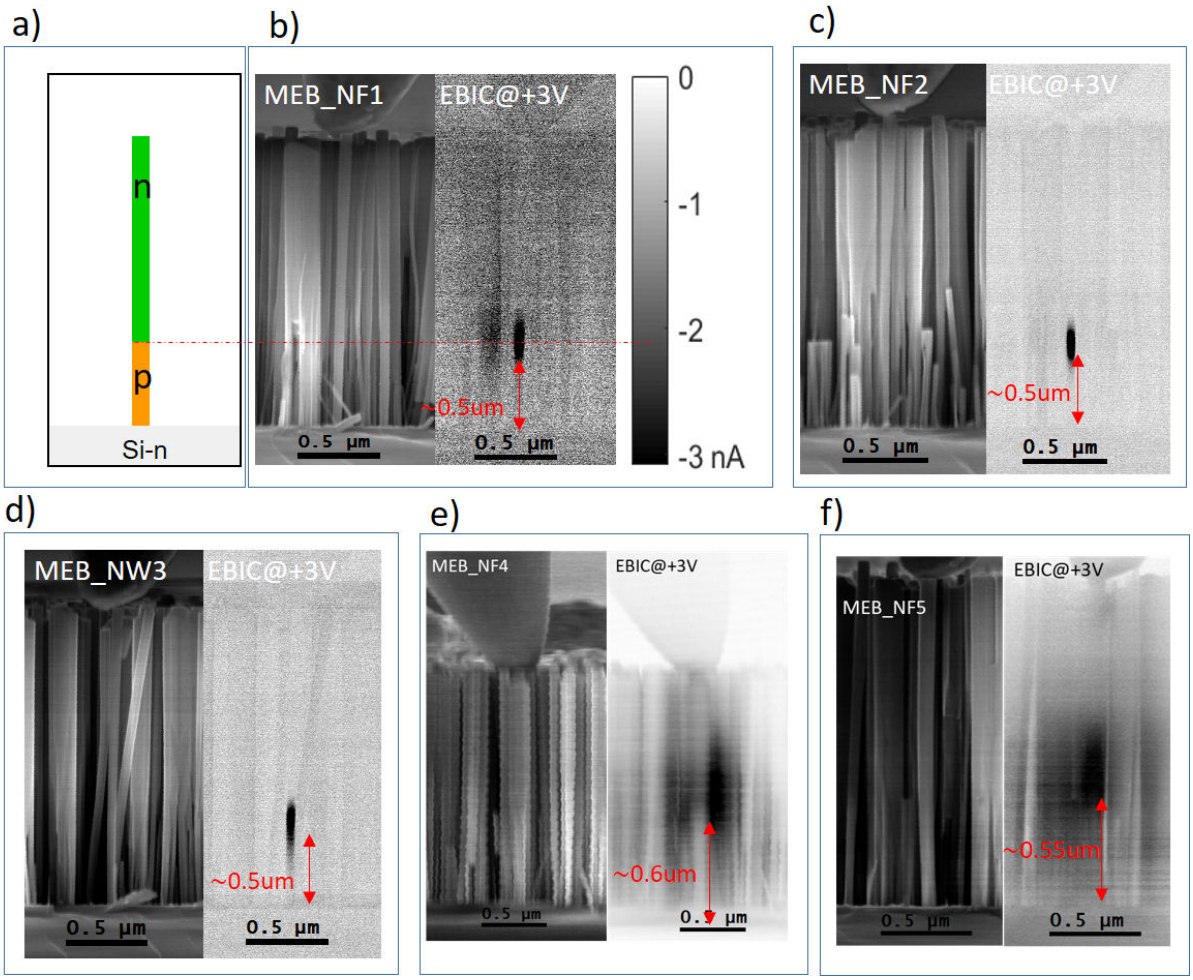


Figure 4.11: a) Schéma de la structure nominale n-p; Image MEB d'un NF individuel et la carte EBIC correspondante: (b) NF1 à V_{app}=+3V; (c) NF2 à V_{app}=+3V; (d) NF3 à V_{app}=+3V; (e) NF4 à V_{app}=+3V; (f) NF5 à V_{app}=+3V.

pour des polarisations externes positives supérieures à +1 V (dans ce cas, une polarisation positive correspond à la polarisation inverse de la jonction). L'inversion de la direction du courant généré entre les cas d'une jonction p-n et n-p est en effet attendu car le champ électrique de la jonction change de direction. Également on observe que le signal EBIC dans les jonctions n-p a une forme régulière qui correspond typiquement à une jonction axiale [121]. La position de la jonction est bien définie, elle est localisé en dessous de la mi-hauteur du fil ce qui peut être dû au délai de la nucléation. On note l'absence de signal sans tension de polarisation (0 V) et pour des tensions inverses faibles (de 0 V à +1V). Ceci peut être dû à la présence d'une barrière Schottky avec le manipulateur ou encore à une barrière de potentiel avec le substrat. En effet, un signal EBIC à l'interface NF/substrat a été observé pour la polarisation positive ce qui indique la présence d'une barrière entre le p-Si et le p-GaN (voir figure 4.12 a)).

Je note que le comportement dans des fils coalescés diffère du cas des fils isolés comme

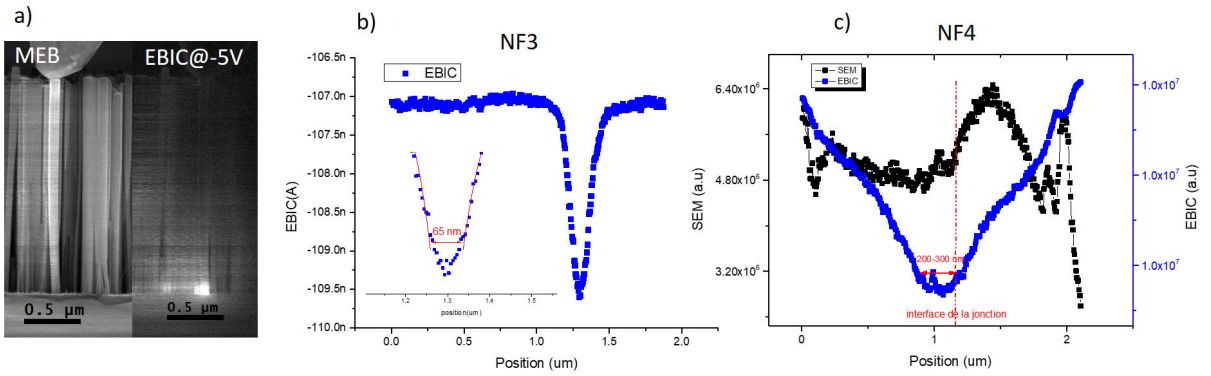


Figure 4.12: a)Image MEB d'un nanofil individuel et la carte EBIC correspondante à V_{app}=-5V; b) Profil EBIC du NF3 à V_{app}=+3V; c) Profile EBIC du NF4 à V_{app}=+3V;

c'est illustré dans la figure 4.11 e) et f). Pour les NFs non-coalescés (la figure 4.11 b) c) d)), la largeur du signal EBIC est de l'ordre de 60 nm (l'analyse détaillée des profils EBIC sera discutée dans la section suivante). En revanche, dans les régions qui présentent une forte coalescence, le signal EBIC est beaucoup plus étendu. Par exemple, les deux profils EBIC du NF3 et NF4 illustré dans la figure 4.12 b) c) montrent respectivement une extension de la région de collecte de l'ordre de 65 nm et 220 nm. De plus, la forme du profil pour le NF4 est très déformée et ne correspond pas au profil attendu pour une jonction axiale. Cette augmentation de la zone de collecte accompagnée d'un profil déformé peut être dû au fait que l'on mesure un courant induit sur plusieurs NFs connectés entre eux qui peuvent avoir un décalage spatial de la position de la jonction.

En plus des cartes EBIC, j'ai également analysé la conduction des fils. Dans la figure 4.13 j'illustre les deux courbes courant-tension des deux structures. Les NFs dans les deux échantillons présentent des caractéristiques IVs qui correspondent à une diode avec un sens de courant inversé et une tension d'ouverture d'environ 3.5 V. Cependant, la jonction p-n présente un courant 10 fois plus grand que celle de la structure n-p. Il est difficile de faire une comparaison quantitative du niveau de courant dans l'analyse électrique avec des nano-manipulateurs car le contact dépend de la façon dont on pose le manipulateur (notamment, l'endroit et la surface de contact peuvent varier). Je note que beaucoup de NFs testés ne présentent pas d'IV (uniquement un bruit électrique est mesuré), ce que j'attribue à la difficulté d'obtenir un contact stable.

Comme je l'ai mentionné auparavant, les résultats de CL et de l'EBIC peuvent être expliqués

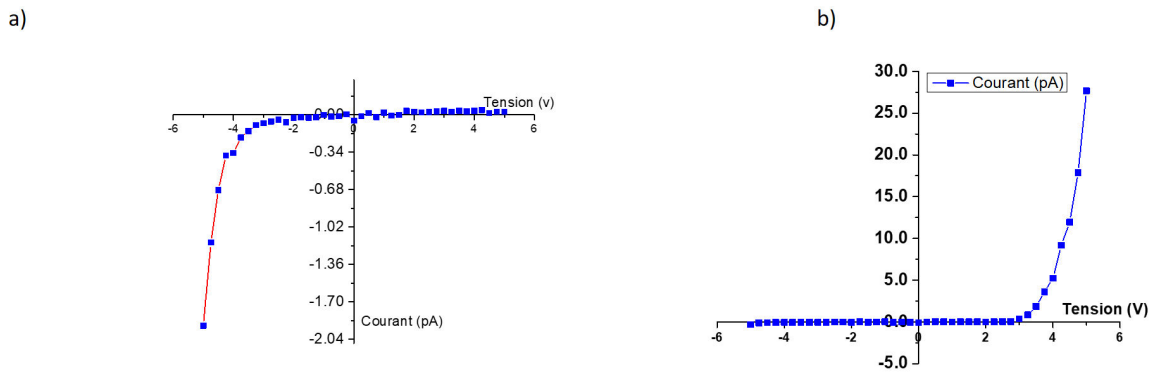


Figure 4.13: a) Caractéristique I(V) du NF individuel contenant une jonction n-p; b) Caractéristique I(V) du NF individuel contenant une jonction n-p

soit par une hypothèse de la diffusion de Mg dans le segment dopé Si ou par la formation d'une coquille dopée p lors de la croissance du segment dopé p. Si on se penche vers l'hypothèse de diffusion, il faudrait supposer qu'elle est très forte car elle induit une inversion du dopage et s'étale sur plusieurs centaines de nm. La spectroscopie de PL nous indique que c'est peu probable : une observation des pics excitoniques dans l'échantillon p-n suggère la présence de régions non-impactées par la diffusion de Mg. De plus, la diffusion devrait transformer la structure p-n en structure p-i-n avec la région compensée résistive qui tendrait à réduire le courant dans les NFs. Ceci est opposé au comportement I-V observé : le courant est plus fort dans la structure p-n que n-p. Avec tous ces arguments, je pense que l'hypothèse d'une croissance radiale d'une coquille p est plus probable.

Donc, pour comprendre les résultats de la microscopie EBIC, nous pouvons utiliser le schéma de structure de la jonction p-n que j'ai proposé dans la figure 4.7 c). Le fil est composé de 3 régions: "Région p" qui correspond au segment dopé p en haut du NF, "Région p-n" qui correspond à la partie du segment dopé n recouvert radialement par une coquille p et "Région de base n" qui correspond à la partie inférieure du NF qui n'est pas recouvert par une coquille p. La région du signal EBIC étendu correspond à la "région p-n" où la collecte de porteurs peut se faire dans la direction axiale, mais aussi dans la direction radiale. Les résultats de l'EBIC aussi bien que les résultats de CL peuvent donc s'expliquer par l'existence d'une coquille latérale parasite autour du segments n du NF. En effet, cette croissance radiale parasite a été observée sur les NFs monodopés avec Mg conduisant à l'augmentation de leur diamètre. Lors de la crois-

sance du segment GaN dopé au Mg, la croissance latérale permet la formation d'une coquille autour du segment dopé n et conduit à la formation d'une jonction p-n mixte à la fois axiale et radiale. On note ici que la croissance radiale dépend de l'environnement local du NF, ce qui explique la différence observée entre les signaux EBIC d'un NF à l'autre.

En contrepartie, pour la jonction n-p, on observe une sorte d'homogénéité électrique entre les NFs et une forme bien régulière du signal EBIC (sauf en cas de coalescence). Nous ne pouvons pas complètement exclure l'existence de croissance radiale pendant la croissance du segment supérieur dopé Si qui pourrait conduire à une coquille type n autour de la base dopé p. Cependant, si une telle coquille existe, nous n'observons pas de sa signature dans le comportement électrique.

4.6 Estimation des longueurs des diffusions et de la concentration du dopage

Afin d'extraire la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et la concentration du dopage, j'ai sélectionné l'échantillon n-p ou le signal EBIC a une forme bien définie. Je trace dans la figure 4.14 a) le profil EBIC le long de l'axe du NF. En effet ce dernier peut théoriquement être divisé en deux parties différentes. Le courant de diffusion dans les deux régions quasi-neutres de part et d'autre de la jonction et le courant de dérive dans la région des charges d'espace. Le courant de diffusion peut être modélisé par une exponentielle décroissante avec un paramètre caractéristique dit "longueur de diffusion". La longueur de diffusion des porteurs minoritaires est extraite en ajustant la décroissance de courant dans le profil EBIC par un modèle exponentiel comme indiqué dans le chapitre 1 [121]. En analysant différents NFs, la longueur de diffusion des électrons dans la région dopée p est estimée à environ 76 $nm \pm 15$ nm, dans la région dopée n la longueur de diffusion des trous est estimée à environ 44 $nm \pm 5$ nm. On note que l'extension de la région de déplétion ne varie pas en fonction de la tension de polarisation inverse et reste au alentours de 65 $nm \pm 6$ nm, ce qui est le signe d'un fort dopage (voir figure 4.14 c).

Pour estimer la concentration des donneurs et des accepteurs dans les NFs, on doit mesurer l'extension de la zone de charge d'espace de part et d'autre de l'interface de la jonction. Pour

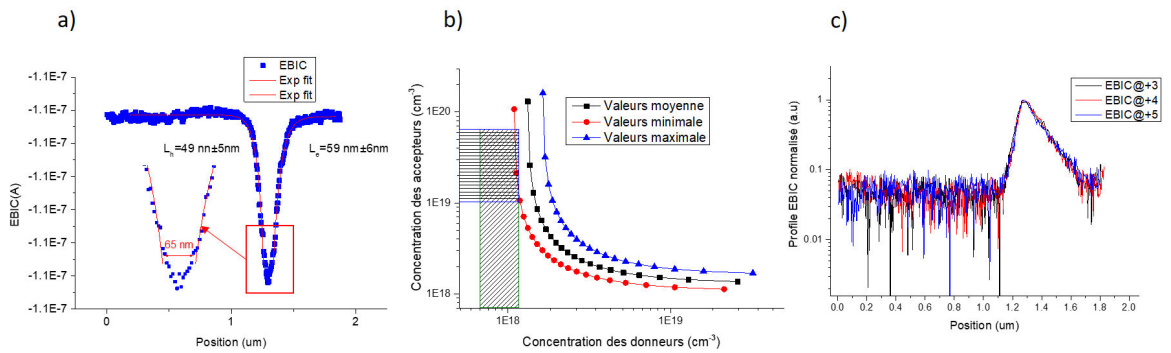


Figure 4.14: a) Profil EBIC le long de l'axe du NF à V_{app}=+3V; b) Courbe de concentration des donneurs en fonction de celles des accepteurs calculé à partir de ZCE extraite du profil du panneau (a), c) Profils EBIC d'un NF individuel à différentes polarisations inverses.

localiser l'interface, habituellement on analyse le profil du contraste des électrons secondaires le long de l'axe du NF, qui présente en général un décalage entre les régions n et p (voir chapitre 1) [121][134]. Cependant, dans notre cas, vu le faible diamètre des NFs, la différence de contraste n'est pas discernable. Cela rend difficile la localisation de l'interface de la jonction. Une estimation peut être obtenue en cherchant le maximum du signal EBIC, cependant cette méthode induit des erreurs quand la zone de charge d'espace est étroite et comparable au volume d'interaction. Il n'est donc pas possible d'estimer exactement la concentration de donneurs et d'accepteurs, bien que nous puissions estimer la plage de variation de la concentration de donneurs et d'accepteurs l'une en fonction de l'autre en utilisant le même modèle décrit dans la ref [134] (voir chapitre 2). Pour ce faire, on va faire un balayage de la position de l'interface de la jonction le long de l'axe de la zone de charge d'espace, en partant de x_p (coordonnée du l'extrémité de la ZCR dans la partie p) jusqu'à x_n (coordonnée du l'extrémité de la ZCR dans la partie n). Les valeurs x_n et x_p sont déterminées à partir de la position du début de la décroissance exponentielle du courant dans les deux parties quasi-neutres de la jonction. En considérant différents NFs, la longueur de la ZCR est estimée à environ 65 nm±6 nm.

Cette méthode nous permet de donner les bornes inférieures pour la concentration de Si et de Mg, mais aussi de calculer la concentration des donneurs en fonction de la concentration des accepteurs que j'illustre dans la figure 4.14 b). Les trois courbes présentées correspondent aux valeurs maximale, moyenne et minimale proviennent de l'erreur sur l'estimation de la largeur de la zone de charge d'espace. En prenant les cas extrêmes, nous pouvons affirmer que le dopage Mg et Si est supérieur à 1.0×10^{18}cm^{-3}. En utilisant la relation entre la concentration des don-

neurs et celle des accepteurs dans la figure 4.14 b) et l'estimation de la concentration des atomes de Mg donnée par l'étude PL, on trouve que la concentration de Si est entre 1.0×10^{19}cm^{-3} et 5.0×10^{19}cm^{-3} ce qui est raisonnable pour la température de la cellule Si T_{Si}=1150°C.

Des valeurs de dopage Mg excédant 1.0×10^{18}cm^{-3} ont été rapportées récemment dans la littérature et notamment dans la ref [63]. Cependant, en comparant la morphologie des NFs pour les concentrations des trous similaires (1.0×10^{18}cm^{-3}), on trouve que les NFs de notre travail présentent une meilleure morphologie avec moins de coalescence. Ceci est illustré par des images MEB dans la figure 4.15 comparant les fils monodopés de cette étude avec ceux de la référence [63]. Comme je l'ai mentionné dans la section décrivant la croissance de NFs, nous pensons que cette différence provient de la vitesse de croissance plus élevée que nous utilisons.

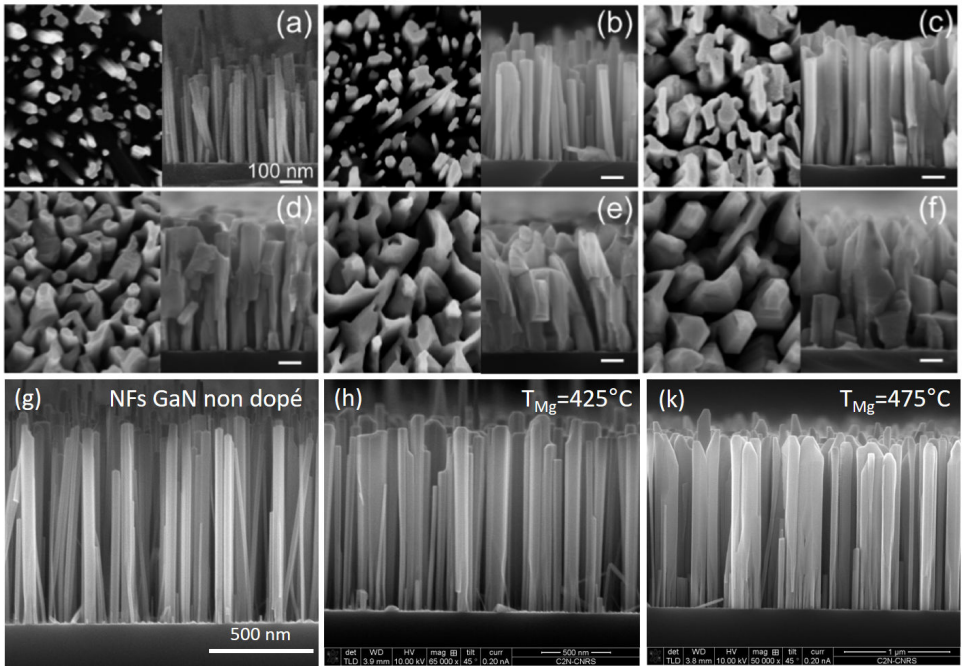


Figure 4.15: a) Images MEB en vue de dessus (à gauche) et en vue longitudinale (à droite) des NFs GaN reproduites de la ref[63]: (a) non dopé, (b)T_{Mg}= 430°C; (c)T_{Mg}= 470°C; (d)T_{Mg}= 510°C; (e)T_{Mg}= 550°C; et (f)T_{Mg}= 590°C; Image MEB des NFs de ce travail: (g) NFs non dopé; (h) T_{Mg}= 425°C; (k) T_{Mg}= 475°C

4.7 Perspectives: propriétés photovoltaïques des nanofils de GaInN

Cette étude détaillée du dopage dans les NFs GaN a préparé le terrain pour aller vers des cellules solaires à NFs InGaN. Il s'agit d'incorporer la partie absorbante en InGaN au sein de la jonction

n-p en GaN pour rendre ces NFs actifs à la lumière du jour. Dans cette section j'illustre les premières réalisations de jonctions n GaN/i InGaN /p GaN.

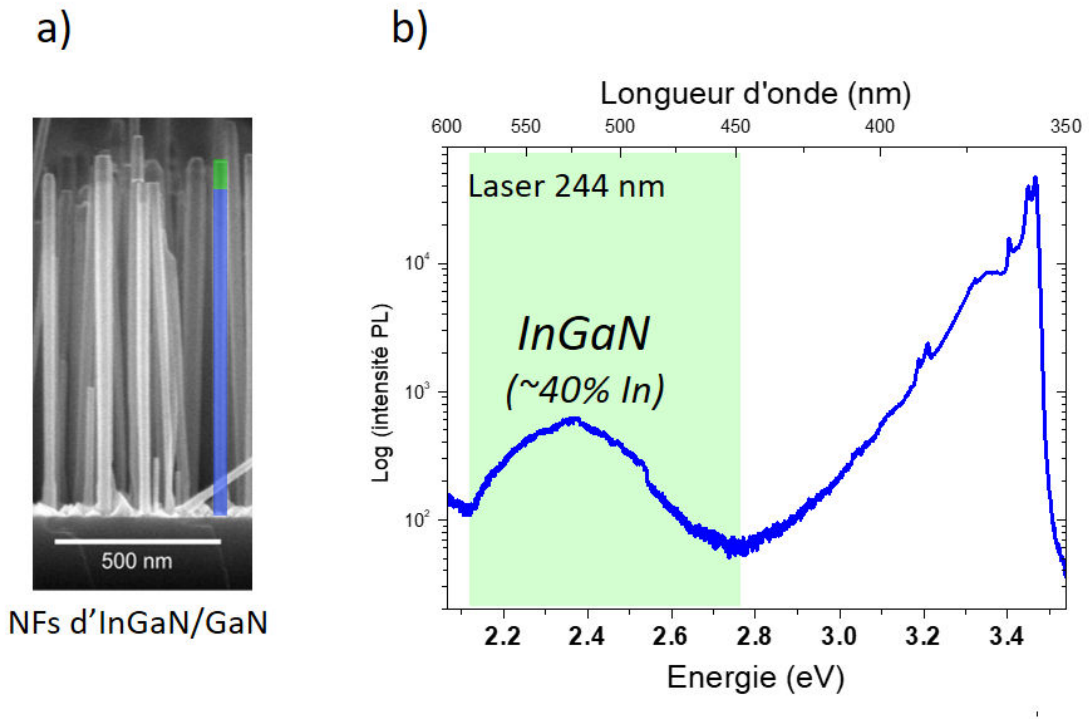


Figure 4.16: a) Image MEB des NFs GaN avec une insertion InGaN de longueur de 50 nm sur le sommet; b) spectre PL de l'ensemble des NFs du panneau (a)

La croissance de NFs de GaN avec des insertions InGaN riches en In a été optimisée dans le cadre de la thèse de M. Morassi au C2N [92]. Ici je rappelle quelques résultats clés de cette étude. M. Morassi a optimisé les conditions de croissance pour produire des insertions InGaN de quelques dizaines de nm avec des compositions contrôlées allant jusqu'au 46%. A titre d'illustration, je présente dans la figure 4.16 le spectre de photoluminescence à basse température de l'ensemble des NFs avec une insertion InGaN de 50 nm ainsi qu'une image MEB des NFs. Le spectre montre à haute énergie une émission caractéristique du bord de bande de GaN provenant du segments inférieure du NF. A basse énergie on trouve un large pic aux alentours de 2.3 eV qui correspond à l'émission de l'InGaN avec une composition de 40% d'indium.

Pour sonder la dispersion de composition, les NFs individuels du même échantillon ont été analysés par la CL. Je présente dans la figure 4.17 l'image MEB des NFs dispersés et la carte CL correspondante collectée à température ambiante. La carte est filtrée spectrale-ment pour la longueur d'onde de détection avec un code couleur spécifique pour chaque intervalle des longueurs d'onde. La couleur bleue représente l'émission de bord de bande du GaN, le vert

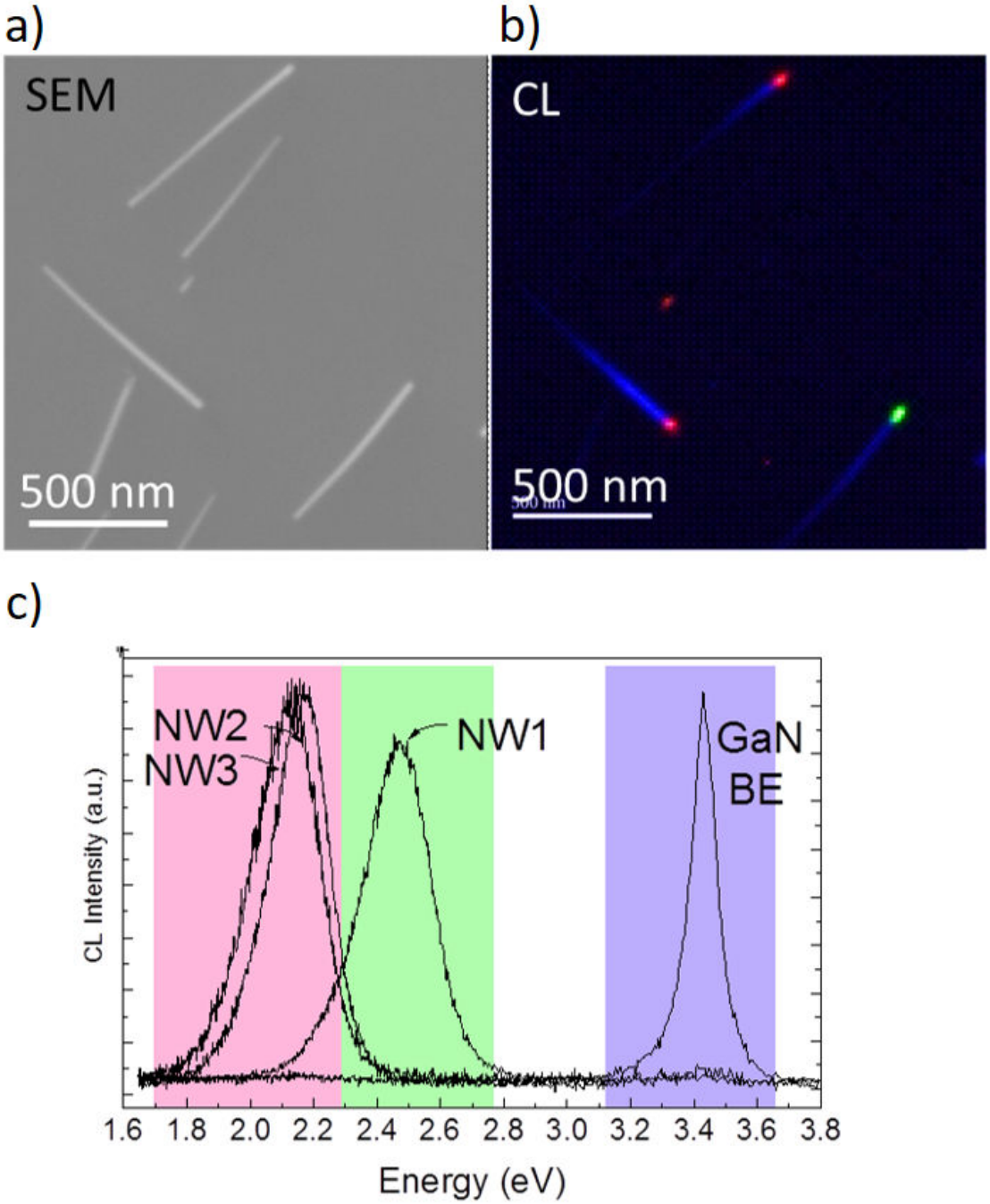


Figure 4.17: figure reproduite de la thèse de Dr.Martina Morassi: a) Image MEB des NFs dispersés contenant un segment GaN avec une insertion InGaN de 50 nm; b)) et La carte CL correspondante; c) Spectre CL de chaque de trois nanofils NW1, NW2 et NW3

montre l'émission de 2.3 à 2.7 eV et le rouge montre une émission de 1.7 à 2.3 eV. Ces résultats montrent que les NFs présentent une grande dispersion de composition comme le témoigne la variabilité de la longueur d'émission. En effet, les pics d'émission répartis entre 1.7 et 2.5 eV reflètent la variation de la composition d'un fil à fil. On note aussi que les NFs luminescent fortement à la température ambiante ce qui indique leur bonne qualité cristalline. Nous avons

donc décidé d'introduire le segment InGaN au sein de la jonction n-p en GaN.

Une structure n-i-p a été élaborée avec un segment dopé n en haut et un segment dopé p en bas avec les mêmes températures de cellules des dopants que pour la jonction n-p décrite dans la section 3.5. Le pourcentage d'indium a été ajusté à 40% et une longueur nominale de 70 nm a été choisie. Les temps de croissance des trois segments de la jonctions sont ajusté à 1h , 1h30 min et 1h20 min respectivement pour les le segment p, i, et n. Pour protéger l'insertion InGaN, le segment dopé n est épitaxié en deux temps : 20 min de dépôt à 650°C, puis 1 h à 750°C. Cela nous donne des longueurs de l'ordre de 400 nm dans la partie p, 70 nm de InGaN et 350 nm dans la partie n. On note que pour la jonction n-InGaN-p les NFs sont caractérisés par un diamètre de l'ordre de 70 nm et une longueur aux alentours de 700 nm. Malheureusement, la morphologie de NFs dans cet échantillon a été fortement impactée par la coalescence. Il est possible que cette coalescence ait été exaltée par l'insertion d'InGaN.

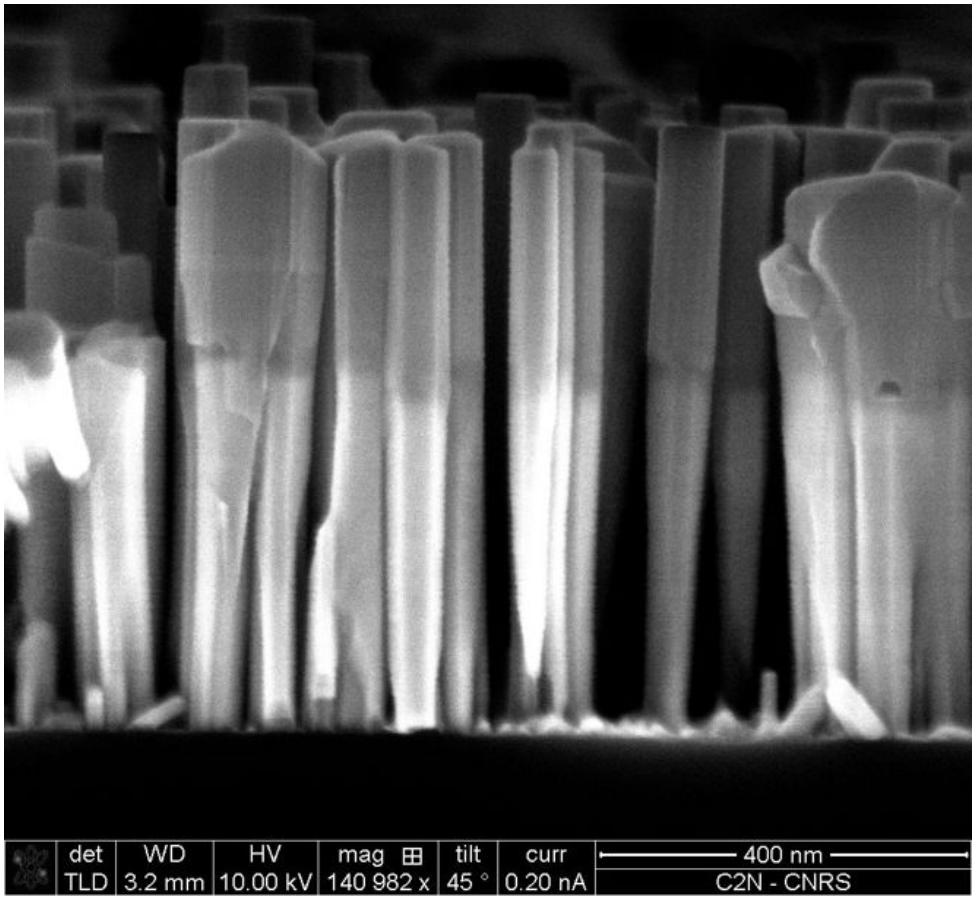


Figure 4.18: Image MEB en section transverse de l'ensemble des NFs de GaInN.

Une image MEB de l'ensemble des NFs est montrée dans la figure 4.18. Une différence de contraste clair est visible entre les trois parties (n-GaN, i-InGaN, p-GaN) constituant les

NFs. L'insertion InGaN est bien localisée entre les deux segments dopés n et p. Cependant, sa position est différente d'un NF à l'autre. Cette observation confirme la variabilité entre les positions de la jonction qui induit une différence du signal EBIC entre les NFs individuels de morphologie similaire et les NFs coalescés (comme discuté précédemment).

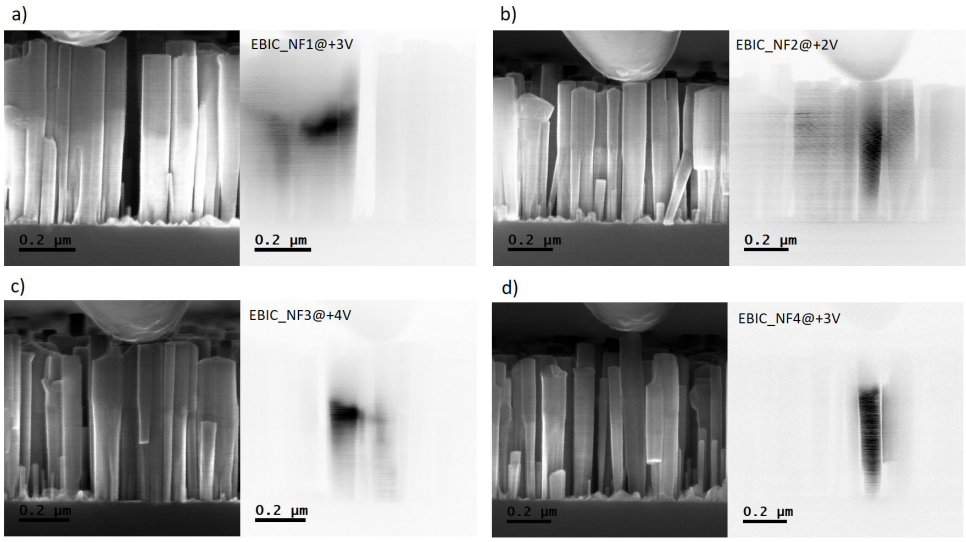


Figure 4.19: a) Images MEB et la carte EBIC correspondante d'un NF individuel contenant une jonction p-InGaN-n en (a) NF1 à V_{app}=+4V ; (b) NF2 à V_{app}=+2V; (c) NF3 à V_{app}=+3V; (d)NF2 à V_{app}=+4V;

Des NFs individuels ont tout d'abord été étudiés avec la microscopie EBIC à une tension d'accélération de 7 kV. Dans la figure 4.19 j'illustre les images MEB et les cartes EBIC de quatre régions différentes. Les NFs que j'ai contactés ont des diamètres et des longueurs presque identiques. Les signaux EBIC apparaissent avec un fort contraste noire pour des polarisations positives de +2 V à +5 V. Je note l'absence du signal EBIC à la tension de polarisation 0 V comme c'était le cas pour les jonctions GaN p-n et n-p. Le signal EBIC provenant de la jonction est localisé approximativement au milieu du NF. Cependant, les cartes EBIC montrent des signaux de morphologie différente avec des régions de collecte de longueur non identique d'un nanofil à l'autre.

Ceci est bien clair dans les profils EBIC montrés dans la figure 4.20.

Les nanofils 1 et 3 donnent des régions correspondant à la zone de charge d'espace très rétrécies et inférieures à la longueur nominale de l'InGaN (<70 nm), le segment InGaN pourrait donc présenter un dopage résiduel. Le NF2 a une région de zone de charge d'espace d'environ 70 nm qui correspond bien à la longueur nominale de la partie InGaN. Cependant, le NF4 donne une zone plate avec un élargissement bien supérieur à 70 nm. L'ajustement de la décroissance

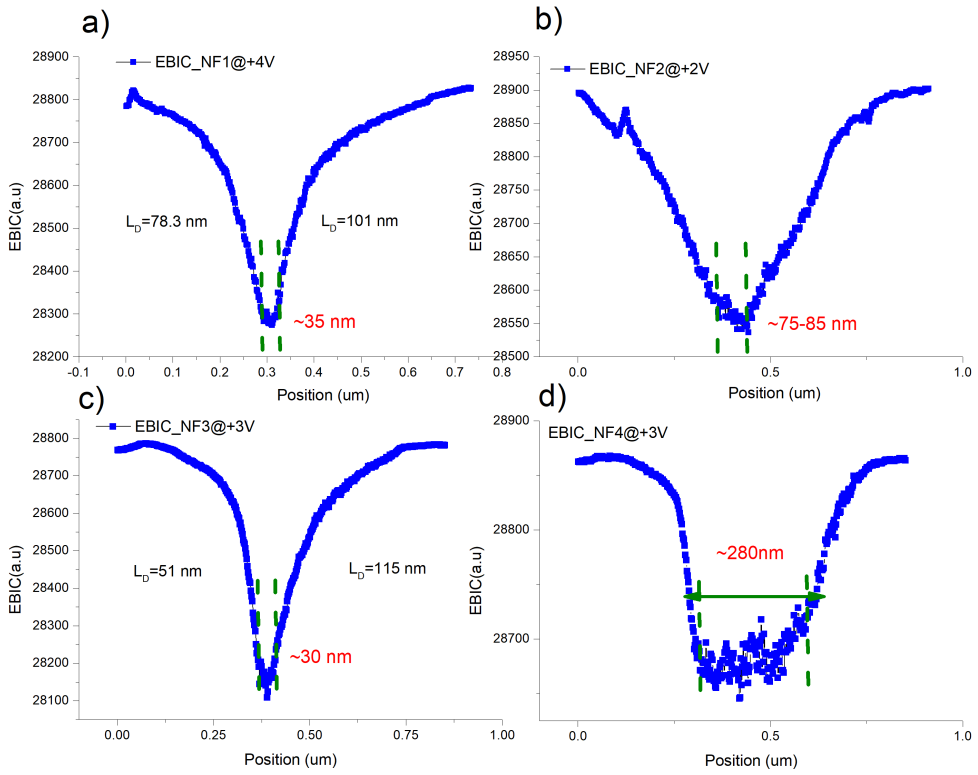


Figure 4.20: Profil EBIC des NFs du la figure 4.20 a) Profil EBIC du NF1; b) Profile EBIC du NF2; c) Profil EBIC du NF3; d) Profil EBIC du NF4

de courant pour le NF1 et NF3 nous a permis d'extraire la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En effet la longueur de diffusion des trous dans le segment supérieur n varie entre 46 nm pour le NF1 et 78 nm pour le NF3, cependant la longueur de diffusion des électrons dans le segment inférieur p est d'environ 110 nm pour le NF1 et NF3. Pour les profils EBIC du NF2 et NF4, la décroissance de courant ne suit pas une forme exponentielle et elle ne peut pas être ajustée.

Ces observations indiquent une grande non homogénéité électrique dans l'ensemble de NFs InGaN/GaN. Nous pensons que cette grande disparité provient de la coalescence des fils qui perturbe leur croissance mais aussi les mesures électriques. Des futures études des jonctions InGaN-GaN similaires sont prévues en réduisant la densité des fils. Malgré ce problème de croissance que nous avons rencontré dans ce premier échantillon, la microscopie EBIC a bien permis de prouver que les jonctions n GaN/i InGaN/p GaN sont électriquement actives ce qui est prometteur pour leur intégration dans des cellules solaires.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai étudié les propriétés électriques et optiques des NFs de GaN en vue de leurs applications photovoltaïques. Tout d'abord deux séries d'échantillons mono-dopés Si et Mg ont été crues avec un taux de dopage croissant. Les deux séries d'échantillons ont été analysées par des mesures PL à basse température. L'analyse des spectres des échantillons dopés Si n'a pas montré de modifications induites par l'incorporation des atomes de silicium. De même, la morphologie des fils n'a pas été modifiée. En revanche, pour les NFs dopés Mg on a trouvé que le dopage augmente largement les émissions des paires donneurs-accepteurs (I_{Mg}) qui deviennent dominantes par rapport à l'émission I_{NBE} pour des dopages élevés. Le calcul du rapport des intensités I_{Mg}/I_{NBE} nous a permis de quantifier la concentration des atomes de Mg dans les NFs en se basant sur les calibrations de la PL décrites dans la référence [63]. La concentration du dopage Mg a été estimée d'être dans la gamme 6.0×10^{17}cm^{-3} à 1.2×10^{18}cm^{-3}. L'analyse des images MEB montre que pour les NFs dopés Mg augmentation de coalescence et du diamètre des NFs se produit. Ceci a été attribué à la croissance radiale parasite exaltée par l'incorporation des atomes de Mg.

Ensuite, deux jonctions p-n et n-p avec l'ordre du dopage inversé ont été élaborées et leurs propriétés optiques et électriques ont été sondées. Pour la jonction p-n avec le segment p en haut, les cartes EBIC montrent un signal étendu qui a une forme atypique et différente d'un NF à l'autre. Cette déformation des signaux EBIC a été attribuée à la croissance radiale parasite qui contribue à la formation d'une coquille dopée Mg autour du segment de base dopé Si conduisant à une jonction mixte axiale et radiale. Pour résoudre ce problème, l'ordre de dopage a été inversé en élaborant une jonction n-p avec le segment p en bas. Dans ce cas, les cartes EBIC des différents NFs montrent un signal bien défini qui correspond typiquement à une jonction p-n axiale. En analysant le profil EBIC et notamment l'extension de la région déplétée, j'ai trouvé la relation reliant la concentration des électrons et des trous dans la jonction. En corrélant les résultats de l'EBIC avec les résultats de PL, j'ai estimé la concentration des atomes de Si comme étant entre 1.0×10^{19} cm^{-3} et 6.5×10^{19} cm^{-3}. De plus, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires a été estimée être de l'ordre de 50 nm pour les trous et les électrons. Je souligne que dans notre étude nous arrivons à produire des NFs GaN avec

des fortes concentrations du dopage (et notamment la concentration des trous) tout en gardant une bonne morphologie de NFs. Comme perspective, j'ai présenté les résultats préliminaires que j'ai obtenus sur des jonctions n-p GaN/InGaN. Après l'optimisation du dopage dans les jonctions n-p en GaN, la prochaine étape sera la réalisation de structure de cellules solaires contenant la partie absorbante. Une étude de la couche absorbante d'InGaN sous forme d'un segment étendu a été menée précédemment dans notre groupe pour ajuster sa longueur et le pourcentage d'indium. La première tentative de réalisation d'une jonction n-GaN/i-InGaN/p-GaN a montré que ces fils sont effectivement actifs sous faisceau d'électron. Cependant, ces NFs présentent une grande non homogénéité électrique attribuée aux problèmes de coalescence. L'optimisation de croissance sera menée pour élaborer des structures similaires de plus faible densité pour permettre une étude systématique de leurs propriétés photovoltaïques. Une autre piste à explorer serait de replacer la région active sous forme d'un segment large d'InGaN par des disques quantiques multiples GaN/InGaN placés entre les deux segments de la jonction n-p. La croissance des disques pourrait offrir un meilleur contrôle sur la composition en In mais éventuellement aussi sur la croissance radiale et coalescence.

5

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail de thèse était de concevoir des dispositifs photovoltaïques tandems à base de NFs de semi-conducteurs III-V synthétisés sur substrat de Si. Pour ce faire deux matériaux ont été utilisés : les arséniures-phosphures et les nitrures. Dans le chapitre 2 nous avons discuté la croissance et la caractérisation des NFs à base de GaAsP et le chapitre 3 a été consacré aux NFs de nitrures. Dans les deux cas nous traitons des jonctions axiales p-n et p-i-n. En particulier, la microscopie de courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) a été utilisée pour optimiser les propriétés électriques des NFs individuels ainsi que pour analyser les dispostifs à base d'ensemble de NFs. La puissance de cette technique pour les études de nanomatériaux est qu'elle permet des caractérisations à différentes échelles : de l'échelle nanométrique jusqu'au dispositif macroscopique.

Dans le chapitre 1 j'ai discuté l'état de l'art des cellules photovoltaïques et en particulier

les cellules tandems à base des semi-conducteurs III/V sur Si. Dans un premier temps j'ai souligné les difficultés de l'élaboration de couches minces de semiconducteurs III-V sur Si et l'impact des défauts sur le rendement des dispositifs tandems III-V/Si. Dans ce contexte j'ai présenté l'intérêt des dispositifs tandems à base de NFs de semi-conducteurs III/V, en mettant en exergue l'apport que les NFs pouvaient offrir pour la conception de cellules solaires de troisième génération via la relaxation des contraintes, la collecte efficace des porteurs de charge et le piégeage optique. Durant la dernière décennie beaucoup d'efforts ont été consacrés à démontrer l'efficacité de la technologie NFs pour les applications photovoltaïques. Les meilleurs rendements actuels sont d'environ 15% pour des NFs de GaAs et d'InP. Ces valeurs restent loin des valeurs records obtenues sur les cellules planaires à l'état de l'art, cependant la technologie filaire a connu une progression très rapide durant ces dernières années. Cela montre d'une part le potentiel de cette technologie et d'autre part le travail qu'il reste à faire pour arriver aux rendements théoriques (e.g. l'estimation théorique faite par R. LaPierre et al. prédit un rendement de (33%). Les meilleurs rendements des cellules solaires à NFs obtenus jusqu'au maintenant sont obtenus pour des jonctions axiales p-n et p-i-n. C'est pour cette raison que dans ce travail de thèse nous nous sommes focalisés sur l'étude des jonctions axiales de GaAsP et d'InGaN. Après avoir rappelé brièvement la technique de croissance par épitaxie par jets moléculaires en mode vapeur-liquide-solide (VLS), j'ai présenté les mécanismes de croissance en mode VLS sur la base des modèles développés par V. Dubrovskii et al. J'ai également discuté les deux modes de croissance des NFs utilisés dans ce travail de thèse, à savoir la croissance auto-assemblée et la croissance organisée auto-catalysée en détaillant es paramètres et les conditions nécessaires à la croissance des NFs dans les deux cas.

La dernière partie du chapitre 1 a été consacrée à la description des techniques de caractérisations utilisées pour nos NFs. Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage a été introduit dans un premier temps. La spectroscopie de photoluminiscence et de cathodoluminiscence ont été discutées également, ces deux techniques nous ont permis de caractériser les propriétés optiques des NFs individuels ainsi que des ensembles de NFs. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la description de la microscopie EBIC, qui est la technique principale utilisée dans ce travail de thèse. Dans cette partie j'ai décrit tout d'abord

les potentialités de la microscopie EBIC pour la mesure et l'optimisation des paramètres électriques des cellules solaires. Deux configurations ont été présentées avec les avantages et les inconvénients de chacune: la configuration planaire et la configuration transverse. Pour cette dernière, j'ai présenté une étude bibliographique sur les effets de recombinaison de surface, de la tension d'accélération et de la courbure des bandes en surface ("surface band bending") sur les profils EBIC. Finalement, j'ai discuté la microscopie EBIC pour les NFs semiconducteurs en commençant par une description du montage expérimental utilisé. L'avantage de notre système est qu'il est équipé de 4 nano-manipulateurs mobiles qui donne la possibilité de tester un grand nombre des NFs dans un intervalle de temps relativement court. En revanche, le plus grand inconvénient de ce système est que les nanomanipulateurs que l'on utilise ne nous permettent pas d'établir un bon contact ohmique avec les NFs. En conséquence, une barrière Schottky est systématiquement présente ce qui dégrade la qualité de la collecte des charges.

Dans le chapitre 2 j'analyse les propretés électriques des NFs de GaAsP en vu de la fabrication des dispositifs photovoltaïques tandems. L'élaboration des NFs a été réalisée en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires en mode VLS auto-catalysée par des gouttelettes de Ga dans les ouvertures de masque en SiO2. Tout d'abord j'ai mené une étude sur le type de dopage sur des NFs de GaAsP dopés de façon homogène avec du Si et du Be. A partir de l'analyse du courant induit par le faisceau d'électrons à l'interface NF/manipulateur, on observe que contrairement aux NFs de GaAs, le Si conduit à un dopage type n dans les NFs de GaAsP. Les NFs dopés Be présentent un comportement d'un semiconducteur de type p. Cette étude nous a permis ensuite d'élaborer des jonctions p-n axiales en utilisant deux segments GaAsP dopé Be et GaAsP dopé Si. En vu d'estimer la concentration de dopage et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, des NFs individuels contenant des jonctions p-n ont été analysés avec la microscopie EBIC. Un comportement inattendu des profils EBIC en fonction de la tension de polarisation inverse a été observé montrant l'apparition d'un pic de courant induit à la jonction, ce qui pourrait être lié avec une forte recombinaison de surface dans ces NFs. Pour pouvoir estimer la concentration de dopage, on a mesuré la largeur de la zone de charge espace sans tension de polarisation externe ce qui a donné $W = 95 \mp 38$ nm avec $W_p = 39 \mp 14$ nm dans la partie p et $W_n = 52 \mp 16$ nm dans la partie n. A partir des valeurs de W_p et W_n, les concentrations

ont été estimées à environ $6.7 \pm 3.3x10^{17}$ cm^{-3} et $9.3 \pm 4.9x10^{17}$ cm^{-3} respectivement pour les électrons et les trous. La longueur de diffusion des trous dans la région dopé n est d'environ 62 nm. la longueur de diffusion des électrons est de l'ordre de 187 nm. Afin d'augmenter l'efficacité de collecte, il était nécessaire d'élargir la région de champ électrique ou d'agir sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Pour cela la structure a été modifiée et une jonction p-i-n axiale avec une région intrinsèque a été synthétisée entre les deux segments dopés n et p. Trois jonctions ont été crues avec différentes longueurs du segment supérieur dopé Be. L'analyse par microscopie EBIC des nanofils individuels de ces trois structures a montré que la jonction change de position en fonction du temps de croissance du segment supérieur.

Pour un temps de croissance de 2 min (échantillon S6) la région de collecte était localisée à l'interface du segment dopé Be et le segment non dopé ce qui a été attribué à un dopage résiduel type n de la partie GaAsP intrinsèque, dans ce cas le dopage effectif est considéré comme p-n-n. Ensuite en augmentant le temps de croissance, la jonction s'est déplacée pratiquement vers le centre du segment intrinsèque puis à l'interface entre le segment non dopé et le segment dopé n pour un temps de croissance de 6 min (échantillon S5) et 8 min (échantillon S4). Ce décalage a été expliqué par la diffusion des atomes de Be durant la croissance du segment supérieur dopé Be. Il a été remarqué que pour un temps de croissance de 6 min la région de collecte est pratiquement deux fois plus étendue que pour les deux autres structures avec une largeur de 240±40 nm. Cela montre que la structure effective de ce dernier est plus proche de la structure nominale p-i-n.

J'ai ensuite fabriqué et analysé un dispositif photovoltaïque macroscopique utilisant l'échantillon S6. L'ensemble des NFs a été en-capsulé par un polymère dite BCB, l'excès du polymère a été gravé et un contact supérieur transparent en ITO a été déposé. Le dispositif a été testé par des mesures I-V sous illumination par une lampe halogène. J'ai observé que le courant induit augmente avec la polarisation inverse, ce qui a été attribué au nombre croissant des NFs générant le signal EBIC sous polarisation inverse. Cette variation a été attribuée à la présence d'une barrière Schottky à l'interface NFs/ITO qui peut être aplatie en appliquant une polarisation inverse. Dans ce chapitre nous avons aussi étudié la passivation de surface. En effet, dans le but de réduire les effets de recombinaison de surface les NFs ayant une structure du cœur identique aux

deux échantillons S4 et S6 ont été passivés avec une coquille de GaP d'épaisseur de 5 nm. Les analyses EBIC des NFs individuels ont montré la présence d'une coquille non- intentionnelle dopée type p formée durant la croissance du segment supérieur dopé Be. Cette coquille est électriquement inactive sans passivation, tandis que la passivation a révélé son activité électrique.

Dans le chapitre 3 je me suis intéressé aux NFs de nitrures pour la fabrication de cellules tandems sur Si. La croissance des NFs a été réalisée par EJM assistée par plasma dans la salle blanche du C2N. En premier temps deux jonctions p-n et n-p ont été synthétisées respectivement sur substrat de Si dopé type n et type p avec deux températures TSi=1150°C et TMg=450°C. Tous d'abord les NFs individuels des deux structures ont été analysés par la microscopie EBIC et par des mesures I-V. Les analyses EBIC de la jonction p-n ont révélé l'existence d'une coquille non intentionnelle dopée p crue autour du cœur du segment inférieur dopé Si. Cette coquille est due à une croissance latérale parasite durant la croissance du segment dopé Mg. Le problème a été résolue par le changement de l'ordre du dopage et l'élaboration d'une jonction n-p sur un substrat Si dopé p. Pour extraire la concentration des électrons et des trous, une série d'échantillons dopés Mg et Si a été crue et analysée par la spectroscopie de photoluminescence. Tout d'abord la concentration des atomes de Mg a été extraite à partir du rapport d'intensité d'émission DAP et de bord de bande en se basant sur les calibrations reportées dans la littérature [63]. La corrélation entre les mesures EBIC et PL nous a permis d'extraire une concentration des trous et d'électrons autours de $[1.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Dans la perspective de fabriquer des dispositifs photovoltaïques, une jonction p-i-n contenant un segment intrinsèque en InGaN a été analysée par EBIC également. Comme premiers résultats j'ai montré que les jonctions n GaN/i InGaN/p GaN sont prometteuses pour leur intégration dans des cellules solaires.

Comme perspectives, différents points peuvent être discutés. Premièrement en ce qui concerne les structures GaAsP, les deux difficultés actuelles sont le contrôle du profil de dopage et l'ohmicité du contact transparent. En particulier, il est nécessaire d'optimiser le dopage du segment intrinsèque en ajustant la longueur du segment supérieur dopé Be afin de faire d'une part un bon contact ohmique avec le contact supérieur entre les NFs et la couche d'ITO et d'autre part une compensation optimale de dopage résiduel dans la région intrinsèque pour aboutir à la structure nominale p-i-n. L'étape d'après sera consacrée à l'étude de la passivation de surface.

En effet il faut réduire les effets de la croissance radiale parasite soit in-situ soit par une étape de gravure humide ex-situ. D'autres méthodes de passivation peuvent être explorées également telles que par exemple la passivation à l'hydrazine. Finalement, une fois les structures p-i-n passivées auront été optimisées, la fabrication des dispositifs macroscopiques performants sera possible. De l'autre côté pour les NFs de nitrures, le point essentiel est le contrôle du dopage, mais aussi l'optimisation des structures p-i-n comportant une couche intrinsèque d'InGaN comme absorbeur.

Bibliographie

[1] Ahrenkiel, R. K., R. Ellingson, S. Johnston, and M. Wanlass (1998) "Recombination lifetime of In0.53Ga0.47As as a function of doping density," 72 (26), 3470–3472, 10.1063/1.121669.

[2] Alekseev, Prokhor A., Mikhail S. Dunaevskiy, Vladimir P. Ulin, Tatiana V. Lvova, Dmitriy O. Filatov, Alexey V. Nezhdanov, Aleksander I. Mashin, and Vladimir L. Berkovits (2015) "Nitride Surface Passivation of GaAs Nanowires: Impact on Surface State Density," 15 (1), 63–68, 10.1021/nl502909k.

[3] Ambridge, T. and M. M. Faktor (1975) "An automatic carrier concentration profile plotter using an electrochemical technique," 5 (4), 319–328, 10.1007/BF00608796.

[4] Baron, Elias, Rüdiger Goldhahn, Michael Deppe, Donat J. As, and Martin Feneberg, "Photoluminescence Line-Shape Analysis of Highly n-Type Doped Zincblende GaN," n/a, 1900522, 10.1002/pssb.201900522, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201900522.

[5] Benali, Abdennacer (2017) "Nanofils de Ga (AI) As sur silicium pour les cellules photovoltaïques de 3ème génération : simulation et croissance auto-catalysée," `http://www.theses.fr/2017LYSEC011`.

[6] Åberg, I., G. Vescovi, D. Asoli et al. (2016) "A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun," 6 (1), 185–190, 10.1109/JPHOTOV.2015.2484967.

[7] Bertness, K. A., A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, and N. A. Sanford (2007) "Nucleation conditions for catalyst-free GaN nanowires," 300 (1), 94–99, 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.209.

[8] Bolshakov, Alexey D., Alexey M. Mozharov, Georgiy A. Sapunov et al. (2018) "Dopant-stimulated growth of GaN nanotube-like nanostructures on Si(111) by molecular beam epitaxy," 9 (1), 146–154, 10.3762/bjnano.9.17, Publisher: Beilstein-Institut.

[9] Borgström, M. T., E. Norberg, P. Wickert et al. (2008) "Precursor evaluation forin situInP nanowire doping," 19 (44), 445602, 10.1088/0957-4484/19/44/445602, Publisher: IOP Publishing.

[10] Breuer, Steffen, Carsten Pfüller, Timur Flissikowski, Oliver Brandt, Holger T. Grahn, Lutz Geelhaar, and Henning Riechert (2011) "Suitability of Au- and self-assisted GaAs nanowires for optoelectronic applications," 11 (3), 1276–1279, 10.1021/nl104316t.

[11] Brubaker, Matt D., Igor Levin, Albert V. Davydov, Devin M. Rourke, Norman A. Sanford, Victor M. Bright, and Kris A. Bertness (2011) "Effect of AlN buffer layer properties on the morphology and polarity of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy," 110 (5), 053506, 10.1063/1.3633522.

[12] Cavalcoli, D., A. Cavallini, and A. Castaldini (1991) "Determination of minority-carrier diffusion length by integral properties of electron-beam-induced current profiles," 70 (4), 2163–2168, 10.1063/1.349454.

[13] Chan, D.S.H., V.K.S. Ong, and J.C.H. Phang (1995) "A direct method for the extraction of diffusion length and surface recombination velocity from an EBIC line scan: planar junction configuration," 42 (5), 963–968, 10.1109/16.381995.

[14] Chang, Chia-Chi, Chun-Yung Chi, Maoqing Yao et al. (2012) "Electrical and Optical Characterization of Surface Passivation in GaAs Nanowires," 12 (9), 4484–4489, 10.1021/nl301391h.

[15] Chee, Augustus K. W., Conny Rodenburg, and Colin John Humphreys (2007) "The Effect of Surface States on Secondary Electron (SE) Dopant Contrast from Silicon p-n Junctions," 1026, 10.1557/PROC-1026-C04-02, Publisher: Cambridge University Press.

[16] Chee, Kuan W. A., Ziqiang Tang, Hong Lü, and Feng Huang (2018) "Anti-reflective structures for photovoltaics: Numerical and experimental design," 4, 266–273, 10.1016/j.egyr.2018.02.002.

[17] Chen, Hung-Ling (2018) "Ultrathin and nanowire-based GaAs solar cells," `https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02100507`.

[18] Chen, Hung-Ling, Chalermchai Himwas, Andrea Scaccabarozzi et al. (2017) "Determination of n-Type Doping Level in Single GaAs Nanowires by Cathodoluminescence," 17 (11), 6667–6675, 10.1021/acs.nanolett.7b02620.

[19] Chèze, Caroline, Lutz Geelhaar, Oliver Brandt et al. (2010) "Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires," 3 (7), 528–536, 10.1007/s12274-010-0013-9.

[20] Colombo, C., M. Hei, M. Grätzel, and A. Fontcuberta i Morral (2009) "Gallium arsenide p-i-n radial structures for photovoltaic applications," 94 (17), 173108, 10.1063/1.3125435, Publisher: American Institute of Physics.

[21] Coulon, Pierre-Marie (2014) "Croissance et caractérisation de nanofils/microfils de GaN," `http://www.theses.fr/2014NICE4020`.

[22] Czaban, Josef A., David A. Thompson, and Ray R. LaPierre (2009) "GaAs CoreShell Nanowires for Photovoltaic Applications," 9 (1), 148–154, 10.1021/nl802700u, Publisher: American Chemical Society.

[23] van Dam, Dick, Niels J. J. van Hoof, Yingchao Cui, Peter J. van Veldhoven, Erik P. A. M. Bakkers, Jaime Gómez Rivas, and Jos E. M. Haverkort (2016) "High-Efficiency Nanowire Solar Cells with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned Indium–Tin–Oxide Mie Scatterers," 10 (12), 11414–11419, 10.1021/acsnano.6b06874.

[24] Dennai, Benmoussa, A. Hemmani, H.-Ben Slimane, and A.Helmaoui (2013) "Simulation of multi-junction solar cells based on InGaN using AMPS-1D," *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2 (11), `https://www.ijert.org/simulation-of-multi-junction-solar-cells-based-on-ingan-using-amps-1d-2`.

[25] Dimroth, Frank, Tobias Roesener, Stephanie Essig et al. (2014) "Comparison of Direct Growth and Wafer Bonding for the Fabrication of GaInP/GaAs Dual-Junction Solar Cells on Silicon," 4 (2), 620–625, 10.1109/JPHOTOV.2014.2299406, Conference Name: IEEE Journal of Photovoltaics.

[26] Dong, Shaoguang, Kanghua Chen, Guojie Chen, and Xin Chen (2015) "Solar Cells with InGaN/GaN and InP/InGaAsP and InGaP/GaAs Multiple Quantum Wells," *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, 10.5772/58899.

[27] Donolato, C. (1981) "An analytical model of SEM and STEM charge collection images of dislocations in thin semiconductor layers: I. Minority carrier generation, diffusion, and collection," 65 (2), 649–658, 10.1002/pssa.2210650231.

[28] ——— (1982) "On the analysis of diffusion length measurements by SEM," 25 (11), 1077–1081, 10.1016/0038-1101(82)90144-7.

[29] Dubrovskii, V. G., G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko, and V. M. Ustinov (2005) "Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment," 71 (20), 205325, 10.1103/PhysRevB.71.205325, Publisher: American Physical Society.

[30] Dubrovskii, V. G., N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov (2006) "Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during

molecular beam epitaxy," 73 (2), 021603, 10.1103/PhysRevE.73.021603, Publisher: American Physical Society.

[31] Dufouleur, Joseph, Carlo Colombo, Tonko Garma, Bernt Ketterer, Emanuele Uccelli, Marco Nicotra, and Anna Fontcuberta i Morral (2010) "P-Doping Mechanisms in Catalyst-Free Gallium Arsenide Nanowires," 10 (5), 1734–1740, 10.1021/nl100157w.

[32] Fan, Shizhao, Zhengshan J. Yu, Yukun Sun et al. (2019) "20%-efficient epitaxial GaAsP/Si tandem solar cells," 202, 110144, 10.1016/j.solmat.2019.110144.

[33] Fan, Zhiyong, Haleh Razavi, Jae-won Do et al. (2009) "Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates," 8 (8), 648–653, 10.1038/nmat2493, Number: 8 Publisher: Nature Publishing Group.

[34] Fang, Xuan, Zhipeng Wei, Dan Fang et al. (2018) "Surface State Passivation and Optical Properties Investigation of GaSb via Nitrogen Plasma Treatment," 3 (4), 4412–4417, 10.1021/acsomega.7b01783, Publisher: American Chemical Society.

[35] Fang, Zhihua (2017) "N and p-type doping of GaN nanowires : from growth to electrical properties," `https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01628203`.

[36] Fang, Zhihua, Fabrice Donatini, Bruno Daudin, and Julien Pernot (2017) "Axial p–n junction and space charge limited current in single GaN nanowire," 29 (1), 01LT01, 10.1088/1361-6528/aa9a0e.

[37] Fang, Zhihua, Eric Robin, Elena Rozas-Jiménez, Ana Cros, Fabrice Donatini, Nicolas Mollard, Julien Pernot, and Bruno Daudin (2015) "Si Donor Incorporation in GaN Nanowires," 15 (10), 6794–6801, 10.1021/acs.nanolett.5b02634, Publisher: American Chemical Society.

[38] Glas, Frank (2006) "Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires," 74 (12), 121302, 10.1103/PhysRevB.74.121302.

[39] Goktas, N. Isik, E. M. Fiordaliso, and R. R. LaPierre (2018) "Doping assessment in GaAs nanowires," 29 (23), 234001, 10.1088/1361-6528/aab6f1.

[40] Goto, Hajime, Katsutoshi Nosaki, Katsuhiro Tomioka, Shinjiro Hara, Kenji Hiruma, Junichi Motohisa, and Takashi Fukui (2009) "Growth of Core–Shell InP Nanowires for Photovoltaic Application by Selective-Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy," 2, 035004, 10.1143/APEX.2.035004.

[41] Grassman, Tyler J., Mark R. Brenner, Maria Gonzalez, Andrew M. Carlin, Raymond R. Unocic, Ryan R. Dehoff, Michael J. Mills, and Steven A. Ringel (2010) "Characterization of Metamorphic GaAsP/Si Materials and Devices for Photovoltaic Applications," 57 (12), 3361–3369, 10.1109/TED.2010.2082310.

[42] Grassman, Tyler J., Daniel J. Chmielewski, Santino D. Carnevale, John A. Carlin, and Steven A. Ringel (2016) "GaAs0.75P0.25/Si Dual-Junction Solar Cells Grown by MBE and MOCVD," 6 (1), 326–331, 10.1109/JPHOTOV.2015.2493365, Conference Name: IEEE Journal of Photovoltaics.

[43] Green, M. A. (1982) "Solar cells: Operating principles, technology, and system applications," `http://adsabs.harvard.edu/abs/1982ph...book.....G`.

[44] Green, Martin A., Yoshihiro Hishikawa, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, and Anita W. Y. Ho-Baillie (2019) "Solar cell efficiency tables (Version 53)," 27 (1), 3–12, 10.1002/pip.3102.

[45] Götz, W, R. S Kern, C. H Chen, H Liu, D. A Steigerwald, and R. M Fletcher (1999) "Hall-effect characterization of III–V nitride semiconductors for high efficiency light emitting diodes," 59 (1), 211–217, 10.1016/S0921-5107(98)00393-6.

[46] Gutsche, Christoph, Raphael Niepelt, Martin Gnauck, Andrey Lysov, Werner Prost, Carsten Ronning, and Franz-Josef Tegude (2012) "Direct Determination of Minority Carrier Diffusion Lengths at Axial GaAs Nanowire p–n Junctions," 12 (3), 1453–1458, 10.1021/nl204126n.

[47] Gutsche, Christoph, Ingo Regolin, Kai Blekker, Andrey Lysov, Werner Prost, and Franz J. Tegude (2009) "Controllable p-type doping of GaAs nanowires during vapor-liquid-solid growth," 105 (2), 024305, 10.1063/1.3065536.

[48] Han, Ning, Fengyun Wang, Jared J. Hou, Fei Xiu, SenPo Yip, Alvin T. Hui, TakFu Hung, and Johnny C. Ho (2012) "Controllable p–n Switching Behaviors of GaAs Nanowires via an Interface Effect," 6 (5), 4428–4433, 10.1021/nn3011416.

[49] Haney, Paul M., Heayoung P. Yoon, Benoit Gaury, and Nikolai B. Zhitenev (2016) "Depletion region surface effects in electron beam induced current measurements," 120 (9), 095702, 10.1063/1.4962016.

[50] Himwas, C, S Collin, H-L Chen et al. (2019) "Correlated optical and structural analyses of individual GaAsP/GaP core–shell nanowires," 30 (30), 304001, 10.1088/1361-6528/ab1760.

[51] Himwas, C., S. Collin, P. Rale et al. (2017) "In situ passivation of GaAsP nanowires," 28 (49), 495707, 10.1088/1361-6528/aa9533.

[52] Hocker, Matthias, Pascal Maier, Lisa Jerg et al. (2020) "Determination of axial and lateral exciton diffusion length in GaN by electron energy dependent cathodoluminescence: Journal of Applied Physics: Vol 120, No 8," `https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4961417`.

[53] Holloway, H. (1984) "Peripheral electron-beam induced current response of a shallow p-n junction," 55 (10), 3669–3675, 10.1063/1.332917, Publisher: American Institute of Physics.

[54] Holm, Jeppe V., Henrik I. Jørgensen, Peter Krogstrup, Jesper Nygård, Huiyun Liu, and Martin Aagesen (2013) "Surface-passivated GaAsP single-nanowire solar cells exceeding 10% efficiency grown on silicon," 4, 1498, 10.1038/ncomms2510.

[55] Holt, D.B. (1989) "The Conductive Mode," in *Techniques in Physics*, 12, 241–338: Elsevier, 10.1016/B978-0-12-353855-0.50012-9.

[56] Horng, Ray-Hua, Mu-Tao Chu, Hung-Ruei Chen, Wen-Yih Liao, Ming-Hsien Wu, Kuo-Feng Chen, and Dong-Sing Wuu (2010) "Improved Conversion Efficiency of Textured InGaN Solar Cells With Interdigitated Imbedded Electrodes," *IEEE Electron Device Letters*, 31 (6), 585–587, 10.1109/LED.2010.2046615.

[57] Hu, X. F., S. J. Li, J. Wang, Z. M. Jiang, and X. J. Yang (2020) "Investigating Size-Dependent Conductive Properties on Individual Si Nanowires," 15 (1), 52, 10.1186/s11671-020-3277-3.

[58] Hultin, Olof, Gaute Otnes, Magnus T. Borgström, Mikael Björk, Lars Samuelson, and Kristian Storm (2016) "Comparing Hall Effect and Field Effect Measurements on the Same Single Nanowire," 16 (1), 205–211, 10.1021/acs.nanolett.5b03496.

[59] Ioannou, D. E. (1980) "A SEM-EBIC minority-carrier lifetime-measurement technique," 13 (4), 611–616, 10.1088/0022-3727/13/4/014, Publisher: IOP Publishing.

[60] Ioannou, D.E. and C.A. Dimitriadis (1982) "A SEM-EBIC minority-carrier diffusion-length measurement technique," 29 (3), 445–450, 10.1109/T-ED.1982.20721, Conference Name: IEEE Transactions on Electron Devices.

[61] Jarrett, C. P., R. H. Friend, A. R. Brown, and D. M. de Leeuw (1995) "Field effect measurements in doped conjugated polymer films: Assessment of charge carrier mobilities," 77 (12), 6289–6294, 10.1063/1.359096.

[62] Joannou, D. E. and S. M. Davidson (1979) "Diffusion length evaluation of boron-implanted silicon using the SEM-EBIC/Schottky diode technique," 12 (8), 1339–1344, 10.1088/0022-3727/12/8/014, Publisher: IOP Publishing.

[63] Kamimura, Jumpei, Peter Bogdanoff, Manfred Ramsteiner, Pierre Corfdir, Felix Feix, Lutz Geelhaar, and Henning Riechert (2017) "p-Type Doping of GaN Nanowires Characterized by Photoelectrochemical Measurements," 17 (3), 1529–1537, 10.1021/acs.nanolett.6b04560.

[64] Kayes, Brendan M., Harry A. Atwater, and Nathan S. Lewis (2005) "Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells," 97 (11), 114302, 10.1063/1.1901835, Publisher: American Institute of Physics.

[65] Ketterer, B., E. Mikheev, E. Uccelli, and A. Fontcuberta i Morral (2010) "Compensation mechanism in silicon-doped gallium arsenide nanowires," 97 (22), 223103, 10.1063/1.3517254.

[66] Ketterer, Bernt, Emanuele Uccelli, and Anna Fontcuberta i Morral (2012) "Mobility and carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission Raman spectroscopy," 4 (5), 1789–1793, 10.1039/C2NR11910B.

[67] Kirnstötter, Stefan, Martin Faccinelli, Peter Hadley, Reinhart Job, Werner Schustereder, Johannes G. Laven, and Hans-Joachim Schulze (2013) "Investigation of Doping Type Conversion and Diffusion Length Extraction of Proton Implanted Silicon by EBIC," 50 (5), 115, 10.1149/05005.0115ecst.

[68] Klosek, K., M. Sobanska, G. Tchutchulashvili, Z.R. Zytkiewicz, H. Teisseyre, and L. Klopotowski (2013) "Optimization of nitrogen plasma source parameters by measurements of emitted light intensity for growth of GaN by molecular beam epitaxy," 534, 107–110, 10.1016/j.tsf.2013.02.013.

[69] Kobayashi, T. (1972) "Average energy to form electron-hole pairs in GaP diodes with alpha particles," 21 (4), 150–152, 10.1063/1.1654321.

[70] Kotsar, Yulia (2012) "Puits quantiques GaN/Al(Ga)N pour l'optoélectronique inter-sous-bande dans l'infrarouge proche, moyen et lointain," `http://www.theses.fr/2012GRENY071`.

[71] Kumar, Ankit, Srinivas Sista, and Yang Yang (2009) "Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells," 105 (9), 094512, 10.1063/1.3117513.

[72] Kumaragurubaran.B and Anandhi.S (2014) "Reduction of reflection losses in solar cell using Anti Reflective coating," in *2014 International Conference on Computation of Power, Energy, Information and Communication (ICCPEIC)*, 155–157, 10.1109/ICCPEIC.2014.6915357, ISSN: null.

[73] Kurniawan, O. and V. K. S. Ong (2009) "Choice of Generation Volume Models for Electron Beam Induced Current Computation," 56 (5), 1094–1099, 10.1109/TED.2009.2015159.

[74] Kurtz, Sarah R., P. Faine, and J. M. Olson (1990) "Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter," 68 (4), 1890–1895, 10.1063/1.347177, Publisher: American Institute of Physics.

[75] Laleyan, David Arto, Songrui Zhao, Steffi Y. Woo et al. (2017) "AlN/h-BN Heterostructures for Mg Dopant-Free Deep Ultraviolet Photonics," 17 (6), 3738–3743, 10.1021/acs.nanolett.7b01068, Publisher: American Chemical Society.

[76] LaPierre, R. R. (2011) "Theoretical conversion efficiency of a two-junction III-V nanowire on Si solar cell," 110 (1), 014310, 10.1063/1.3603029.

[77] Largeau, Ludovic, Elisabeth Galopin, Noelle Gogneau, Laurent Travers, Frank Glas, and Jean-Christophe Harmand (2012) "N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111)," 12 (6), 2724–2729, 10.1021/cg300212d.

[78] Lavenus, Pierre (2015) "Propriétés optoélectroniques de LEDs à nanofils coeur-coquille InGaN/GaN," `http://www.theses.fr/2015PA112227`.

[79] Leamy, H. J. (1982) "Charge collection scanning electron microscopy," 53 (6), R51–R80, 10.1063/1.331667.

[80] Legeay, Gérard (2011) "Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation,structure, évolution et fonctionnalisation sousrayonnements UV," `https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00567155/file/ThA_se_G_Legeay.pdf`.

[81] Lähnemann, Jonas, Uwe Jahn, Oliver Brandt, Timur Flissikowski, Pinar Dogan, and Holger T. Grahn (2014) "Luminescence associated with stacking faults in GaN," 47 (42), 423001, 10.1088/0022-3727/47/42/423001.

[82] Liuyang, Xu, Gao Xin, Yuan Xuze, Cao Xiwen, Xia Xiaoyu, Qiao Zhongliang, and Bo Baoxue (2015) "Surface passivation on (100) oriented GaAs materials by hydrazine solution," in *2015 International Conference on Optoelectronics and Microelectronics (ICOM)*, 321–323, 10.1109/ICoOM.2015.7398832, ISSN: null.

[83] Lépinau, Romaric de, Andrea Scaccabarozzi, Gilles Patriarche, Laurent Travers, Stéphane Collin, Andrea Cattoni, and Fabrice Oehler (2019) "Evidence and control of unintentional As-rich shells in GaAs1–x P x nanowires," 30 (29), 294003, 10.1088/1361-6528/ab14c1.

[84] M. H.M. Weert, Van, O. Wunnicke, A. L. Roest, T. J. Eijkemans, A. Y. Silov, J. E. M. Haverkort, 'T G. W. Hooft, and E. P. a. M. Bakkers (2006) "Large redshift in photoluminescence of p-doped InP nanowires induced by Fermi-level pinning," 88 (4), 043109–1/3, 10.1063/1.2168255, Publisher: American Institute of Physics.

[85] Mallorquí, Anna Dalmau, Esther Alarcón-Lladó, Ignasi Canales Mundet et al. (2015) "Field-effect passivation on silicon nanowire solar cells," 8 (2), 673–681, 10.1007/s12274-014-0551-7.

[86] Marcelot, O., S. I. Maximenko, and P. Magnan (2014) "Plan View and Cross-Sectional View EBIC Measurements: Effect of e-Beam Injection Conditions on Extracted Minority Carrier Transport Properties," 61 (7), 2437–2442, 10.1109/TED.2014.2323997.

[87] Marchat, Clément, Letian Dai, José Alvarez, Sylvain Le Gall, Jean-Paul Kleider, Soumyadeep Misra, and Pere Roca i Cabarrocas (2019) "Local VOC Measurements by Kelvin Probe Force Microscopy Applied on P-I-N Radial Junction Si Nanowires," 14 (1), 398, 10.1186/s11671-019-3230-5.

[88] Minj, Albert, Ana Cros, Thomas Auzelle, Julien Pernot, and Bruno Daudin (2016) "Direct assessment of p–n junctions in single GaN nanowires by Kelvin probe force microscopy," 27 (38), 385202, 10.1088/0957-4484/27/38/385202.

[89] Misra, Soumyadeep, Linwei Yu, Martin Foldyna, and Pere Roca i Cabarrocas (2015) "New Approaches to Improve the Performance of Thin-Film Radial Junction Solar Cells Built Over Silicon Nanowire Arrays," 5 (1), 40–45, 10.1109/JPHOTOV.2014.2366688.

[90] Monemar, B., P. P. Paskov, G. Pozina et al. (2014) "Properties of the main Mg-related acceptors in GaN from optical and structural studies," 115 (5), 053507, 10.1063/1.4862928, Publisher: American Institute of Physics.

[91] Moore, James E., Chaffra A. Affouda, Sergey I. Maximenko, and Phillip Jenkins (2018) "Analytical and numerical simulation of electron beam induced current profiles in p-n junctions," 124 (11), 113102, 10.1063/1.5049117.

[92] Morassi, Martina (2018) "Croissance de nanofils InGaN pour les dispositifs de récupération d'énergie photovoltaïques et piézoélectriques," `http://www.theses.fr/2018SACLS249`.

[93] Narchi, Paul, Vladimir Neplokh, Valerio Piazza et al. (2017) "Surface potential investigation on interdigitated back contact solar cells by Scanning Electron Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy: Effect of electrical bias," 161, 263–269, 10.1016/j.solmat.2016.12.009.

[94] Nichiporuk, Oleksiy (2005) "Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités," http://www.theses.fr/2005ISAL0028.

[95] "COMSOL: Multiphysics Software for Optimizing Designs," https://www.comsol.fr/.

[96] "Electron Interactions," https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html, Library Catalog: serc.carleton.edu.

[97] , "nextnano - Software for semiconductor nanodevices," https://www.nextnano.de/.

[98] "Photoluminescence — Projet L3 effet tunnel," http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page9.html#titre9.

[99] "Principe du microscope," https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope/, Library Catalog: www.ecam.fr.

[100] , "Solar panels of Swiss Insolight achieve efficiency of 29%," /news/solar-panels-of-swiss-insolight-achieve-efficiency-of-29-644004/, Library Catalog: renewablesnow.com.

[101] , "Standard Solar Spectra | PVEducation," https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra.

[102] Nogues, Gilles, Thomas Auzelle, Martien Den Hertog, Bruno Gayral, and Bruno Daudin (2014) "Cathodoluminescence of stacking fault bound excitons for local probing of the exciton diffusion length in single GaN nanowires," 104 (10), 102102, 10.1063/1.4868131, Publisher: American Institute of Physics.

[103] Norman, Carl E. (2001) "Challenging the Spatial Resolution Limits of CL and EBIC," 78-79, 19–28, 10.4028/www.scientific.net/SSP.78-79.19.

[104] Ong, Vincent K. S., Oka Kurniawan, Grigore Moldovan, and Colin J. Humphreys (2006) "A method of accurately determining the positions of the edges of depletion regions in semiconductor junctions," 100 (11), 114501, 10.1063/1.2369652.

[105] Onno, Arthur, Nils-Peter Harder, Lars Oberbeck, and Huiyun Liu (2016) "Simulation study of GaAsP/Si tandem solar cells," 145, 206–216, 10.1016/j.solmat.2015.10.028.

[106] Otnes, Gaute, Enrique Barrigón, Christian Sundvall et al. (2018) "Understanding InP Nanowire Array Solar Cell Performance by Nanoprobe-Enabled Single Nanowire Measurements," 18 (5), 3038–3046, 10.1021/acs.nanolett.8b00494, Publisher: American Chemical Society.

[107] Otnes, Gaute, Magnus Heurlin, Xulu Zeng, and Magnus T. Borgström (2017) "InxGa1−xP Nanowire Growth Dynamics Strongly Affected by Doping Using Diethylzinc," 17 (2), 702–707, 10.1021/acs.nanolett.6b03795.

[108] Parida, Santanu, Aloka Ranjan Sahoo, Kishore K. Madapu, S. Mathi Jaya, and Sandip Dhara (2020) "Role of the surface density of states in understanding size-dependent surface band bending in GaN nanowires," 510, 145502, 10.1016/j.apsusc.2020.145502.

[109] Parola, Stéphanie, Abdelmounaim Harouri, Loic Lalouat, Corina Barbos, Régis Orobtchouk, Mustapha Lemiti, and Danièle Blanc-Pélissier (2015) "Time-resolved Photoluminescence for the Measurement of the Effective Carrier Lifetime in Si Photonic Structures," 84, 25–33, 10.1016/j.egypro.2015.12.291.

[110] Pasemann, L. (1981) "A contribution to the theory of the ebic contrast of lattice defects in semiconductors," 6 (3), 237–250, 10.1016/S0304-3991(81)80159-3.

[111] Pauc, N., M. R. Phillips, V. Aimez, and D. Drouin (2006) "Carrier recombination near threading dislocations in GaN epilayers by low voltage cathodoluminescence," 89 (16), 161905, 10.1063/1.2357881.

[112] Pfüller, Carsten, Pierre Corfdir, Christian Hauswald et al. (2016) "Nature of excitons bound to inversion domain boundaries: Origin of the 3.45-eV luminescence lines in spontaneously formed GaN nanowires on Si(111)," 94 (15), 155308, 10.1103/PhysRevB.94.155308.

[113] Piazza, V., S. Wirths, N. Bologna, A. A. Ahmed, F. Bayle, H. Schmid, F. Julien, and M. Tchernycheva (2019) "Nanoscale analysis of electrical junctions in InGaP nanowires grown by template-assisted selective epitaxy," 114 (10), 103101, 10.1063/1.5085405.

[114] Piazza, Valerio (2018) "Electron Beam-based Techniques for the Characterization of Nanowire Solar Cells," `http://www.theses.fr/2018SACLS521`.

[115] Piazza, Valerio, Marco Vettori, Ahmed Ali Ahmed et al. (2018) "Nanoscale investigation of a radial p–n junction in self-catalyzed GaAs nanowires grown on Si (111)," 10 (43), 20207–20217, 10.1039/C8NR03827A.

[116] Rappaport, P. (1954) "The Electron-Voltaic Effect in p-n Junctions Induced by Beta-Particle Bombardment," 93, 246–247, 10.1103/PhysRev.93.246.2.

[117] Ren, G. B., D. J. Dewsnip, D. E. Lacklison, J. W. Orton, T. S. Cheng, and C. T. Foxon (1997) "Donor acceptor pair in molecular beam epitaxy grown GaN," 43 (1), 242–245, 10.1016/S0921-5107(96)01875-2.

[118] Romanov, I. S., I. A. Prudaev, and V. N. Brudnyi (2018) "Diffusion of Magnesium in Led Structures with InGaN/GaN Quantum Wells at True Growth Temperatures 860–980°C of p-GaN," 61 (1), 187–190, 10.1007/s11182-018-1383-9.

[119] Saive, Rebecca (2019) "S-Shaped Current–Voltage Characteristics in Solar Cells: A Review," 9, 1477–1484, 10.1109/JPHOTOV.2019.2930409.

[120] Saket, Omar, Fabien Bayle, Chalermchai Himwas et al. (2019a) "Axial junction GaAsP nanowires for solar cells applications (Conference Presentation)," in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices VIII*, 10913, 109130N: International Society for Optics and Photonics, 10.1117/12.2506889.

[121] Saket, Omar, Chalermchai Himwas, Valerio Piazza et al. (2019b) "Nanoscale electrical analyses of axial-junction GaAsP nanowires for solar cell applications," 10.1088/1361-6528/ab62c9.

[122] Sanchez-Garcia, M.A., E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, and R. Beresford (1998) "The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1)," 183 (1), 23–30, 10.1016/S0022-0248(97)00386-2.

[123] Selberherr, S. (2012) *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*: Springer Science & Business Media, Google-Books-ID: E7roCAAAQBAJ.

[124] de sherbrooke, Université, "Casino," `http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html`.

[125] Sheu, Jinn-Kong, Chih-Ciao Yang, Shang-Ju Tu, Kuo-Hua Chang, Ming-Lun Lee, Wei-Chih Lai, and Li-Chi Peng (2009) "Demonstration of GaN-Based Solar Cells With GaN/InGaN Superlattice Absorption Layers," *IEEE Electron Device Letters*, 30 (3), 225–227, 10.1109/LED.2008.2012275.

[126] Shockley, W. and W. T. Read (1952) "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," 87 (5), 835–842, 10.1103/PhysRev.87.835, Publisher: American Physical Society.

[127] Siladie, Alexandra-Madalina, Gwénolé Jacopin, Ana Cros et al. (2019) "Mg and In Codoped p-type AlN Nanowires for pn Junction Realization," 19 (12), 8357–8364, 10.1021/acs.nanolett.9b01394, Publisher: American Chemical Society.

[128] Smith, Kevin K. (1981) "Photoluminescence of semiconductor materials," 84 (2), 171–182, 10.1016/0040-6090(81)90465-X.

[129] Sánchez-García, M. A., E. Calleja, F. J. Sanchez et al. (1998) "Growth optimization and doping with Si and Be of high quality GaN on Si(111) by molecular beam epitaxy," 27 (4), 276–281, 10.1007/s11664-998-0399-2.

[130] Songmuang, R., O. Landré, and B. Daudin (2007) "From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer," 91 (25), 251902, 10.1063/1.2817941.

[131] Soukup, R. J. and J. P. Ekstrand (1985) "Electron-beam-induced currents collected by a p-n junction of finite junction depth," 57 (12), 5386–5395, 10.1063/1.334860, Publisher: American Institute of Physics.

[132] Spicer, W. E., I. Lindau, P. Pianetta, P. W. Chye, and C. M. Garner (1979) "Fundamental studies of III–V surfaces and the (III–V)-oxide interface," 56 (1), 1–18, 10.1016/0040-6090(79)90048-8.

[133] Szaniawski, P., J. Lindahl, T. Törndahl, U. Zimmermann, and M. Edoff (2013) "Light-enhanced reverse breakdown in Cu(In,Ga)Se2 solar cells," 535, 326–330, 10.1016/j.tsf.2012.09.022.

[134] Tchoulfian, P., F. Donatini, F. Levy, A. Dussaigne, P. Ferret, and J. Pernot (2014) "Direct Imaging of p–n Junction in Core–Shell GaN Wires," 14 (6), 3491–3498, 10.1021/nl5010493.

[135] Tian, Bozhi, Xiaolin Zheng, Thomas J. Kempa, Ying Fang, Nanfang Yu, Guihua Yu, Jinlin Huang, and Charles M. Lieber (2007) "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," 449 (7164), 885–889, 10.1038/nature06181, Number: 7164 Publisher: Nature Publishing Group.

[136] Tourbot, Gabriel (2012) "Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN," `http://www.theses.fr/2012GRENY026`.

[137] Vaisman, Michelle, Kevin Nay Yaung, Yukun Sun, and Minjoo L. Lee (2016) "GaAsP/Si solar cells and tunnel junctions for III-V/Si tandem devices," in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2043–2047, 10.1109/PVSC.2016.7749988, ISSN: null.

[138] Vauthelin, Alexandre, "Fabrication et caractéristiques de cellules photovoltaïques multijonctions à base de matériaux antimoniures (III-Sb) pour applications sous fortes concentrations solaires," 139.

[139] Vettori, Marco (2019) "Growth optimization and characterization of regular arrays of GaAs/AIGaAs core/shell nanowires for tandem solar cells on silicon," `http://www.theses.fr/2019LYSEC010`.

[140] Wagner, R. S. and W. C. Ellis (1964) "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," 4 (5), 89–90, 10.1063/1.1753975, Publisher: American Institute of Physics.

[141] Wallentin, Jesper, Nicklas Anttu, Damir Asoli et al. (2013) "InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit," 339 (6123), 1057–1060, 10.1126/science.1230969.

[142] Wang, Q., X. Liu, M. G. Kibria et al. (2014) "p-Type dopant incorporation and surface charge properties of catalyst-free GaN nanowires revealed by micro-Raman scattering and X-ray photoelectron spectroscopy," 6 (17), 9970–9976, 10.1039/C4NR01608D.

[143] Watanabe, M., G. Actor, and H.C. Gatos (1977) "Determination of minority-carrier lifetime and surface recombination velocity with high spacial resolution," 24 (9), 1172–1177, 10.1109/T-ED.1977.18901, Conference Name: IEEE Transactions on Electron Devices.

[144] Wood, Brendan A., Paul Kuyanov, Martin Aagesen, and Ray R. LaPierre (2017) "GaAsP nanowire-on-Si tandem solar cell," 7 (4), 042502, 10.1117/1.JPE.7.042502, Publisher: International Society for Optics and Photonics.

[145] Xing, Zhiwei, Wenxian Yang, Zhengbing Yuan et al. (2019) "Growth and Characterization of High In-content InGaN grown by MBE using Metal Modulated Epitaxy Technique (MME)," *Journal of Crystal Growth*, 10.1016/j.jcrysgro.2019.03.021.

[146] Yao, Maoqing, Sen Cong, Shermin Arab, Ningfeng Huang, Michelle L. Povinelli, Stephen B. Cronin, P. Daniel Dapkus, and Chongwu Zhou (2015) "Tandem Solar Cells Using GaAs Nanowires on Si: Design, Fabrication, and Observation of Voltage Addition," 15 (11), 7217–7224, 10.1021/acs.nanolett.5b03890.

[147] Yao, Maoqing, Ningfeng Huang, Sen Cong et al. (2014) "GaAs Nanowire Array Solar Cells with Axial p–i–n Junctions," 14 (6), 3293–3303, 10.1021/nl500704r.

[148] Yoshizawa, Masaki, Akihiko Kikuchi, Masashi Mori, Nobuhiko Fujita, and Katsumi Kishino (1997) "Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al2O3(0001) by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy," 36 (4), L459, 10.1143/JJAP.36.L459, Publisher: IOP Publishing.

[149] Zhao, Songrui and Zetian Mi (2017) "Recent Advances on p-Type III-Nitride Nanowires by Molecular Beam Epitaxy," 7 (9), 268, 10.3390/cryst7090268, Number: 9 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

[150] Zhou, Ruinan, Mingzhe Yu, David Tweddle et al. (2020) "Understanding and optimizing EBIC pn-junction characterization from modeling insights," 127 (2), 024502, 10.1063/1.5139894.

[151] Zhu, Jia, Zongfu Yu, George F. Burkhard et al. (2009) "Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays," 9 (1), 279–282, 10.1021/nl802886y, Publisher: American Chemical Society.