HAL
open science

Étude et caractérisations par cathodoluminescence de couches minces d'InGaN pour le photovoltaïque

Youssef El Gmili

▶ **To cite this version:**

Youssef El Gmili. Étude et caractérisations par cathodoluminescence de couches minces d'InGaN pour le photovoltaïque. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0228 . tel-01750596

HAL Id: tel-01750596

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750596

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

pour l'obtention du titre de docteur

Spécialité : Physique

présentée par :

EL GMILI Youssef

préparée au sein de l'**UMI**2958 **GT-CNRS**, du **LMOPS EA**4423 et du **LSSC** en cotutelle entre

l'Université de Lorraine & **l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fes**

Etude et caractérisations par cathodoluminescence de couches minces d'InGaN pour le photovoltaïque

---

Thèse soutenue publiquement le 17 octobre 2013, à Metz devant le jury composé de :

Mme E. Monroy	Pr., Université de Grenoble	Rapporteur
M. M. Molinari	Pr., Université de Reims	Rapporteur
M. G. Lerondel	Pr., Université de Technologie de Troyes	Examinateur
M. J. Leymarie	Pr., Université B. Pascal, Clermont-Ferrand	Examinateur
M. A. Jorio	PES., USMBA, Fès, Maroc	Examinateur
Mme G. Orsal	MC., Université de Lorraine, Metz	Co-directrice
M J-P. Salvestrini	Pr., Université de Lorraine, Metz	Co-directeur
M. A. Ahaitouf	PES., USMBA, Fès, Maroc	Co-directeur
M. A. Ougazzaden	Pr., Georgia Institute of Technology, Metz	Directeur de thèse

UMI 2958 GT-CNRS 2-3, rue Marconi 57070 METZ FRANCE

LMOPS EA4423, Supélec, 2, rue Edouard Belin 57070 METZ FRANCE

LSSC FST-USMBA Fes, Route d'Imouzzer B.P. 2202 Fes MAROC

Table des matières

Table des matières iii

Introduction 1

1 Le matériau InGaN pour les applications photovoltaïques 5

1.1 Matériau InGaN : propriétés fondamentales 6

1.1.1 Propriétés structurales 6

1.1.1.1 Structure cristallographique 6

1.1.1.2 Polarité 7

1.1.2 Propriétés électriques et électroniques 8

1.1.2.1 Polarisation spontanée 8

1.1.2.2 Polarisation piézoélectrique (induite) 9

1.1.2.3 Polarisation totale 11

1.1.2.4 Structure de bande d'énergie 11

1.1.2.5 Expression du gap des matériaux $In_xGa_{1-x}N$ 12

a Valeur du gap de l'InN 13

b Etat de contrainte de la couche InGaN 14

c Techniques de mesure du gap de l'alliage 15

d Evolution du gap avec la température 15

1.1.2.6 Propriétés de transport 16

1.1.3 Propriétés optiques 17

1.1.3.1 Indice de réfraction 17

1.1.3.2 Gap d'absorption 18

1.1.3.3 Gap d'émission 19

1.1.3.4 Déplacement de Stokes 21

1.1.4 Hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III 22

1.1.4.1 Désaccord de maille et contrainte biaxiale 23
1.1.4.2 Coefficient de dilatation thermique et contrainte thermique . . . 26
1.1.4.3 Épaisseur critique de relaxation plastique (h_c) 27
1.1.4.4 Relaxation de la contrainte via un changement de mode de croissance : transition 2D/3D 28
1.1.4.5 Défauts structuraux typiques des nitrures 29
a Dislocations 29
b Mosaïcité 31
1.2 Cellules solaires : présentation et état de l'art 32
1.2.1 Interêt de l'InGaN pour les cellules multijonctions 34
1.2.2 Intérêt de l'InGaN pour les cellules tandem (hétérojonction) 35
1.2.3 Etat de l'art des cellules solaires à base d'InGaN 36
1.2.3.1 Cellules hétérojonction pin 36
1.2.3.2 Cellules homojonction pin 37
1.2.3.3 Cellules InGaN/GaN MQWs 40
Conclusion 41

2 Méthode expérimentale : Cathodoluminescence 43
2.1 Microscope électronique à balayage 45
2.1.1 Principe de l'interaction électron-matière 45
2.1.2 Dispositif expérimental 47
2.1.2.1 Colonne électronique 48
2.1.2.2 La chambre du microscope : 49
2.1.3 Etude morphologique (SE2) 51
2.2 Cathodoluminescence 53
2.2.1 Principe 53
2.2.2 Intérêt de la technique 55
2.2.3 Les différents modes d'acquisition spectrale 56
2.2.4 Système expérimental 56
2.2.4.1 Miroir parabolique de CL RPM200 : 57
2.2.4.2 Miroir de commutation de position de faisceau : 58
2.2.4.3 Détecteurs : spectromètre et camera CCD 58

2.3 Modélisation analytique des spectres de cathodoluminescence 59
2.3.1 Coefficient d'absorption α 59
2.3.1.1 Matériau GaN 60
2.3.1.2 Matériau InGaN 60
2.3.2 Luminescence dans le matériau L_{um} 61
2.3.3 Détermination de la concentration des porteurs minoritaires 62
2.3.3.1 Fonction de génération des paires electron-trou 62
a Fonction de dissipation d'énergie $\Phi(u)$ 63
b Parcours électronique R_e 65
2.3.3.2 Résolution de l'équation de continuité 67
2.4 Simulation 68
2.4.1 Simulation en fonction de la tension d'accélération 68
2.4.2 Simulation en fonction du courant au niveau de l'échantillon 69
2.4.3 Simulation en fonction du diamètre du faisceau électronique 70
2.5 Modélisation Monte-Carlo 70
2.5.1 Calcul de la poire d'interaction 71
2.5.2 Interactions du faisceau d'électrons avec l'échantillon 71
2.5.3 Algorithme 72
2.5.4 Perte d'énergie suite aux collisions 76
2.5.5 Simulation 77
2.6 Procédure expérimentale 78
2.6.1 Préparation des échantillons 78
2.6.2 Conditions opératoires 79
2.6.3 Analyse spectrale 79
2.6.4 Cartographies hyperspectrales de CL 80
Conclusion 82

3 Caractérisation optique et microstructure du matériau InGaN pour les applications PV 83
3.1 Croissance de l'InGaN par la technique MOVPE 85
3.2 Caractérisation de l'InGaN «couches minces» 86
3.2.1 Propriétés structurales et morphologiques 86

3.2.2 Propriétés optiques 89
3.2.2.1 Analyse par photoluminescence 89
3.2.2.2 Analyse par cathodoluminescence 90
3.2.2.3 Calcul de la composition à partir du gap optique 92
3.3 Caractérisation de l'InGaN «couches épaisses» 94
3.3.1 Propriétés structurales et morphologiques 94
3.3.2 Propriétés optiques 98
3.3.2.1 Analyse par photoluminescence 98
3.3.2.2 Analyse par cathodoluminescence 100
3.3.2.3 Calcul de la composition à partir du gap d'émission optique dans le cas des couches relaxées 103
3.3.2.4 Calcul de la variation du gap dû à la contrainte 107
3.4 Caractérisation des défauts de surface 109
3.4.1 Propriétés morphologiques et structurales 109
3.4.2 Propriétés optiques 111
3.4.3 Mécanisme de formation des inclusions 114
Conclusion 116

4 Étude comparative de l'approche InGaN "multicouches" et InGaN couches "épaisses" **117**
4.1 Design de la cellule solaire à base d'InGaN 119
4.2 Design et croissance des structures 120
4.3 Caractérisation de la couche active obtenue pour : TMIn/III=12,5 120
4.3.1 Design des structures-M et -C 120
4.3.2 Propriétés morphologiques et structurales 121
4.3.3 Propriétés optiques 123
4.3.3.1 Caractérisations optiques de la structure-C 123
a Cathodoluminescence 123
b Photoluminescence 124
4.3.3.2 Caractérisations optique de la structure-M 125
a Photoluminescence 125
b Cathodoluminescence 126

4.3.3.3 Comparaison des cartographies de CL entre les structures-C et -M . . . 127
4.4 Caractérisation de la couche active obtenue pour : TMIn/III=40 . . . 129
4.4.1 Design des structures-M et -C . . . 129
4.4.2 Propriétés morphologiques et structurales . . . 129
4.4.3 Propriétés optiques . . . 130
4.5 Récapitulatif . . . 133
4.6 Caractérisations des structures pin . . . 133
4.6.1 Structures pin avec une couche active InGaN de type "monocouche" . . . 133
4.6.1.1 Caractérisations morphologiques . . . 134
4.6.1.2 Caractérisations structurales . . . 134
4.6.1.3 Caractérisations optiques . . . 135
4.6.2 Structure pin avec une couche active InGaN de type "multicouches" . . . 136
4.6.2.1 Caractérisation morphologiques . . . 137
4.6.2.2 Caractérisations structurales . . . 137
4.6.2.3 Caractérisation optiques . . . 138
Conclusion . . . 139

Conclusion générale **141**

Appendices **143**

A Etat de l'art des Cellules photovoltaïques **145**
A.1 Cellule photovoltaïque ou photopile . . . 145
A.1.1 Jonction PN . . . 145
A.1.2 Rendement d'une cellule photovoltaïque . . . 146
A.2 Spectre solaire . . . 147
A.3 État de l'art des principales filières pour le photovoltaïques . . . 149
A.3.1 Matériaux massifs . . . 150
A.3.1.1 Silicium monocristalin . . . 150
A.3.1.2 Silicium polycristallin . . . 150
A.3.2 Couches minces . . . 150
A.3.2.1 Silicium amorphe . . . 150

A.3.2.2 L'arséniure de gallium (GaAs) 151
A.3.2.3 Le tellurure de cadmium (CdTe) 151
A.3.2.4 Le diséléniure de gallium, de cuivre et d'indium ($CuInGaSe_2$) ou ($CIGS$) 151
A.3.3 Filière multijonctions à base des matériaux III-V 152
A.3.3.1 Structure multijonction à base de InGaP/InGaAs/Ge 152
A.3.3.2 Concentrateur de la lumière dans les multijonctions 154

B Microscopie électronique à balayage : quelques définitions et spécification technique **157**
B.1 Production de la sonde 157
B.2 Canon thermoélectronique 157
B.3 Performances des sources d'électrons 158
B.4 Spécifications technique du MEB SUPRA^{TM} 159

C Microscope à Force Atomique **161**

D Photoluminescence **163**

E Diffractions des Rayons X à Haute Résolution (HRXRD) **165**
E.1 Principe 165

F Liste de productions scientifiques et techniques pendant la thèse **167**
F.1 Publications 167
F.2 Conférences 168
F.2.1 Communications orales dans des conférences internationales 168
F.2.2 Communications par affiches dans des conférences internationales 169
F.2.3 Séminaires 169

Bibliographie **171**

Introduction

Le nitrure de gallium et ses alliages ternaires et quaternaires du système Ga(B,In,Al)N sont devenus au cours des dernières années des semi-conducteurs phare de l'optoélectronique. Cependant, bien que de nombreux dispositifs aient été démontrés et commercialisés, il reste plusieurs problèmes à résoudre. En effet, ces matériaux souffrent du manque de substrats en accord de mailles pour la croissance épitaxiale, d'une densité de défauts élevée, de la difficulté à réaliser le dopage de type-p (densité de trous et mobilité faibles, qualité structurale moyenne) et, plus particulièrement pour ce qui concerne ce travail sur le matériau InGaN, d'un problème de séparation de phase dans les couches "épaisses" contenant de l'indium.

Outre les applications déjà bien établies comme les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser ou les capteurs UV [1], de nouvelles fonctionnalités ont été proposées, voire démontrées pour les nitrures. En particulier, le nitrure de gallium et d'indium présente un intérêt pour le domaine du photovoltaïque depuis une dizaine d'années [2] puisque cet alliage possède un gap électronique qui balaye le spectre visible en entier, du proche infrarouge (gap du InN = $0,8$eV) à l'ultraviolet (gap du GaN = $3,4$eV) et se pose donc comme un très bon candidat pour la réalisation de cellules photovoltaïques multijonction à très haut rendement. Néanmoins, la croissance de couches épitaxiales d'InGaN avec une forte teneur en indium et une bonne qualité structurale et morphologique reste un challenge. En effet, il est nécessaire de trouver un compromis entre une température de croissance élevée qui favorise la décomposition de l'ammoniac et la bonne cristallinité des couches, et une température de croissance plus faible afin d'éviter la désorption de l'InN et donc une faible incorporation d'indium dans la couche. Par ailleurs, le désaccord de paramètre de maille entre les deux binaires GaN et InN est importants, de l'ordre de $10,7\%$ selon l'axe a et 15% selon l'axe c provoquant une distorsion de la maille cristalline et donc une contrainte interne importante qui induit une tendance à la séparation de phase. Il est possible de s'affranchir de cette fenêtre de non-miscibilité en jouant sur l'énergie élastique emmagasinée dans une couche épitaxiale contrainte. En effet, si la couche est suffisamment mince, la déformation induite

par le désaccord de maille reste élastique : le paramètre de maille de la couche s'adapte à celui du substrat dans le plan de croissance alors que le paramètre perpendiculaire au plan de croissance est déformé afin de conserver le volume de la maille. Au-delà d'une certaine épaisseur dite "épaisseur critique", le matériau reprend ses propres dimensions via la génération de dislocations ou via un changement de mode de croissance. Il en résulte de nombreux défauts qui sont fortement préjudiciables pour les performances des cellules solaires que l'on développe avec ces matériaux.

Les laboratoires UMI GT-CNRS et LMOPS ont été parmi les premiers laboratoires à relever ce challenge en proposant une technique de croissance originale consistant à insérer périodiquement de fines couches de GaN dans la couche épaisse d'InGaN. Ce travail s'inscrit dans ce contexte et porte sur les caractérisations morphologiques, structurales et optiques des différentes structures élaborées. Nos résultats ont permi l'optimisation du procédé de croissance et l'obtention de couches d'InGaN avec une teneur en indium de 15%, une épaisseur de 120nm et des qualités structurales et optiques de premier ordre. La partie centrale du travail a consisté en la mise en oeuvre et l'utilisation de la technique de cathodoluminescence pour l'étude des matériaux InGaN élaborés au laboratoire par MOVPE. Les principales avancées de ce travail, outre la contribution au succès de l'obtention de couches d'InGaN de grandes qualité, concernent l'étude du mode de croissance des couches d'InGaN (transition 2D-3D, type et rôle des inclusions de surface), la détermination de l'épaisseur critique, et la modélisation du phénomène de cathodoluminescence par la méthode Monte-Carlo.

Ce manuscrit se décompose en quatre parties :

Le *premier chapitre* concerne les propriétés fondamentales des matériaux du système (Ga,In)N ainsi que leur hétéroépitaxie dont les modes de croissance théorique et expérimental sont décrits. Le potentiel d'InGaN pour le photovoltaïque est abordé dans la deuxième partie du chapitre ainsi que l'état de l'art des cellules solaires à base d'InGaN.

Le *deuxième chapitre* porte sur les principales techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse, à savoir la microscopie électronique à balayage et la cathodoluminescence dont nous présenterons les dispositifs expérimentaux ainsi que les conditions opératoires. Nous at-

tacherons un intérêt tout particulier dans la description des modèles analytique et numérique d'interaction électron-matière dans la mise en équation de l'intensité du spectre de CL sur un substrat GaN en fonction de longueur d'onde.

Le *troisième chapitre* présente une étude des propriétés morphologiques, structurales et optiques de l'alliage InGaN en fonction de l'épaisseur de la couche afin de mettre en évidence le mécanisme responsable de la dégradation des propriétés des couches "épaisses". Plus particulièrement, je détaillerai les caractéristiques des couches InGaN "minces" 2D et contraintes ainsi que celles des couches InGaN "épaisses" 3D et relaxées et démontrerai que la valeur du paramètre de courbure intervenant dans le calcul du gap de l'alliage est différent pour ces deux cas extrêmes d'état de contrainte du matériau. La seconde partie du chapitre sera dédiée à l'étude d'une couche InGaN d'épaisseur "intermédiaire" afin de mettre en évidence le phénomène responsable de la transition 2D/3D.

Le *quatrième chapitre* détaille l'étude d'une structure InGaN "épaisse" basée sur une approche originale dite "multicouche". En particulier, les caractérisations structurales par diffraction des rayons-X (XRD) et optiques par cathodoluminescence (CL) et photoluminescence (PL) ont mis en évidence le potentiel de cette structure en la comparant à une structure classique de type "monocouche" de même épaisseur totale d'InGaN et composition nominale en indium. La dernière sous-partie du chapitre présente les premiers résultats de caractérisations de cellules solaires pin dont la couche active est basée sur l'approche "multicouche".

Cette thèse a fait l'objet de divers travaux écrits et présentations orales dans des conférences internationales. En particulier, deux papiers ont été publiés dans des revues à comités de lecture : Optical Materials Express (OME 3, 001111 2013) et Acta Materialia (Acta Mater. 61, 6587 – 6596 2013). La liste complète des publications, conférences et séminaires est citée en annexe F.

Le matériau InGaN pour les applications photovoltaïques

1

Sommaire

1.1 Matériau InGaN : propriétés fondamentales 6
1.1.1 Propriétés structurales 6
1.1.2 Propriétés électriques et électroniques 8
1.1.3 Propriétés optiques 17
1.1.4 Hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III 22
1.2 Cellules solaires : présentation et état de l'art 32
1.2.1 Interêt de l'InGaN pour les cellules multijonctions 34
1.2.2 Intérêt de l'InGaN pour les cellules tandem (hétérojonction) 35
1.2.3 Etat de l'art des cellules solaires à base d'InGaN 36
Conclusion 41

Ce premier chapitre présente les propriétés fondamentales des nitrures d'éléments III, en particulier des matériaux binaires GaN et InN et de leur ternaire $In_xGa_{1-x}N$. Nous détaillerons les caractéristiques morphologiques, structurales, électriques et optiques ainsi que les relations entre ces diverses propriétés. Les nitrures d'élément III souffrant du manque de substrat massif ou en accord de maille pour l'heteroepitaxie, plusieurs modes de croissance sont possibles selon l'état de contrainte de la couche. Une partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude théorique et expérimentale de ces modes de croissance. Finalement, nous présenterons le potentiel du matériau InGaN pour le photovoltaïque et l'état de l'art des différentes cellules solaires à base d'InGaN.

1.1 Matériau InGaN : propriétés fondamentales

1.1.1 Propriétés structurales

1.1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III sont formés par l'association d'un ou plusieurs éléments de la colonne III (Gallium (Ga), Indium (In), Aluminium (Al), Bore (B)...) et de l'élément Azote (N) de la colonne V de la classification de Mendeleïev. Il s'agit du nitrure de gallium (GaN), du nitrure d'indium (InN), du nitrure d'alluminium (AlN), du nitrure de bore (BN) et leurs alliages ternaires et quaternaires. Ces matériaux cristallisent principalement selon deux phases : zinc-blende ou wurtzite.

Dans la suite, nous allons uniquement détailler la structure wurtzite qui est la phase stable d'un point de vue thermodynamique. Pour les cristaux de symétrie hexagonale, la maille cristalline est un prisme droit de hauteur **c** dont la base est hexagonale d'arêtes de même longueur **a**, formant un angle de 120° (Fig. 1.1).

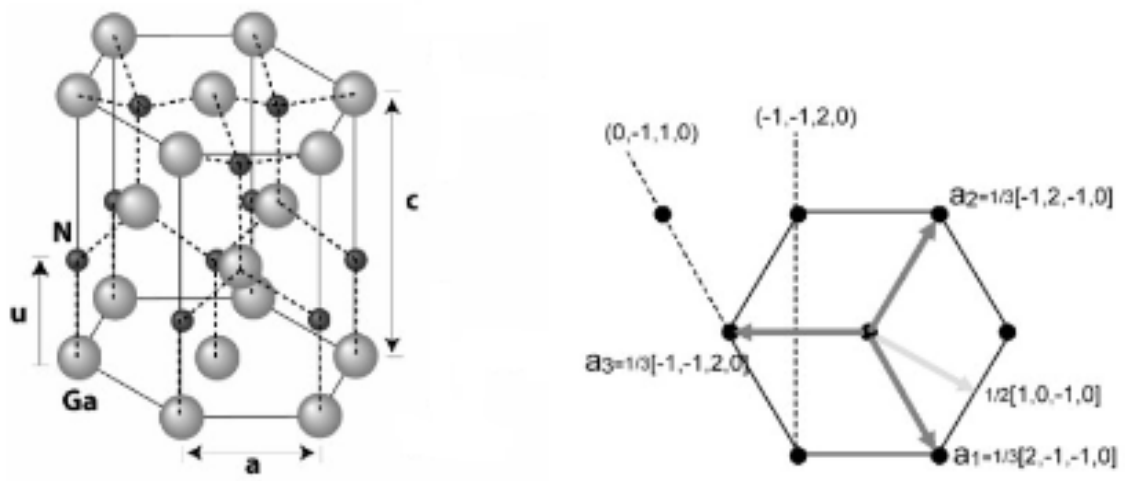


Figure 1.1 – *Maille wurtzite du GaN et représentation de son système d'axe cristallographique dans la base hexagonale.*

Dans le cas du GaN cette structure est formée par deux sous réseaux hexagonaux compacts, l'un formé par l'azote et l'autre par le gallium, décalés de 3/8 ème de **c**. En plus du côté **a** de l'hexagone et de la hauteur **c** de la maille, la structure wurtzite est décrite par la longueur de la liaison (notée **u**) entre les atomes d'azote et les atomes d'éléments III. Par ailleurs, du fait de la différence entre les rayons ioniques des cations, $r_{Ga^{3+}} = 0.47$Å et $r_{In^{3+}} = 0.79$Å, les mailles des matériaux nitrures GaN et InN ont des caractéristiques dimensionnelles différentes qui sont reportées dans le tableau 1.1.

TABLE 1.1 – *Paramètres de maille du GaN et de l'InN dans la phase wurtzite [3]. Valeurs expérimentales (exp.) et calculées (calc.)*

Wurtzite	$a_{exp.}$(Å)	$c_{exp.}$(Å)	$(c/a)_{calc.}$	$(c/a)_{exp.}$	u
GaN	3,189	5,185	1,6336	1,6259	0,376
InN	3,54	5,707	1,6270	1,6116	0,377

Pour décrire la structure wurtzite, il est possible d'utiliser la notation de Bravais-Miller à 4 indices (h, k, i, l) liés respectivement aux vecteurs a1, a2, a3 et c, dont les modules sont égaux à $\|a\|$ pour les 3 vecteurs contenus dans la base hexagonale de la maille (a1, a2, a3) (Fig. 1.1), le vecteur c étant perpendiculaire à la base hexagonale. La direction $[h, k, i, l]$ est donc colinéaire au vecteur $\vec{v} = h.\vec{a1} + k.\vec{a2} + i.\vec{a3} + l.\vec{c}$, et le plan coupant les axes a1, a2, a3 et c respectivement en 1/h, 1/k, 1/i, 1/l est noté $(h\,k\,i\,l)$. Ce plan est perpendiculaire à la direction $[h\,k\,i\,l]$. Dans la notation de Bravais-Miller à 4 indices, $i = -(h+k)$. Aussi, pour simplifier l'écriture on utilise plus couramment une notation à 3 indices $(h\,k\,l)$ ou encore $(h\,k\,.\,l)$. Par ailleurs, la distance interréticulaire entre deux plans $(h\,k\,l)$ est donnée par l'équation 1.1 :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3}\frac{h^2+h.k+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \tag{1.1}$$

L'accès aux valeurs expérimentales des paramètres de maille des cristaux est possible grâce à la technique de diffraction des rayons X (annexe E).

1.1.1.2 Polarité

La structure de la maille wurtzite n'est pas centrosymétrique puisque les liaisons pendantes à la surface du matériau dans les directions $(0\,0\,0\,1)$ et $(0\,0\,0\,\bar{1})$ ne sont pas équivalentes. On parle alors de polarité gallium $(0\,0\,0\,1)$ ou azote $(0\,0\,0\,\bar{1})$, cette polarité étant définie par l'orientation des liaisons de l'atome de gallium. Dans le cas où ce dernier possède trois liaisons dans le sens opposé à celui de la croissance, le matériau est dit de polarité Ga. À l'inverse, le matériau est dit de polarité N (Fig. 1.2). Il existe une polarisation spontanée (P_{SP}) [4] présente en l'absence de toute influence externe (contrainte ou champ électrique) dont le sens dépend de la face du GaN considérée. L'origine microscopique de la polarisation peut être attribuée au fait que le centre géométrique des charges négatives dans le solide ne coïncide pas avec le centre des charges positives.

1.1.2 Propriétés électriques et électroniques

1.1.2.1 Polarisation spontanée

La polarisation spontanée va séparer spatialement les électrons et les trous et créer ainsi une accumulation de charges aux extrémités de la couche perpendiculairement à l'axe **c** (interface substrat/couche épitaxiée ou surface de la couche épitaxiée) qui peut modifier les propriétés électriques du matériau. Il est donc important de connaître le sens de cette polarisation afin de pouvoir la contrôler. Le traitement de surface post-croissance ainsi que le procédé de croissance permettent d'orienter la polarisation dans la direction désirée. En effet, si la première couche atomique déposée est composée d'azote, la dernière sera alors composée d'atomes de gallium. On aura ainsi un excès de trous à la surface et une polarisation de type Ga $[0\,0\,0\,1]$. Inversement, si la première couche est composée de gallium, la dernière sera formée d'azote et présentera donc un excès d'électrons. On aura alors une polarisation N et l'axe de croissance sera appelé $[0\,0\,0\,\bar{1}]$.

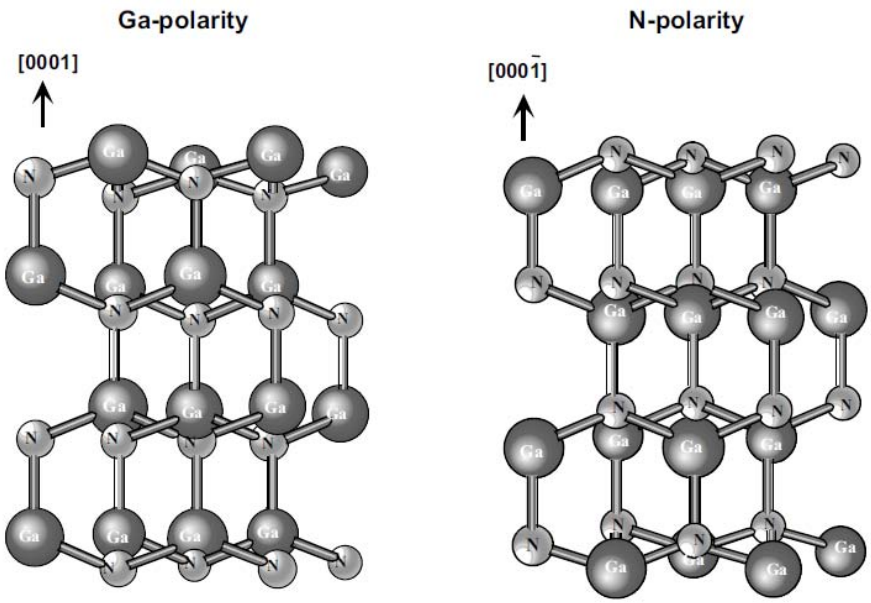


FIGURE 1.2 – *Polarisation Ga et N pour le GaN [5].*

La polarisation spontanée peut également interférer dans le comportement d'un composant. Par exemple, si le champ associé à la polarisation du matériau sépare spatialement les électrons et les trous réduisant ainsi la probabilité de recombinaisons radiatives, la polarisation va améliorer les performances du composant s'il s'agit de collecter les porteurs ou alors limiter le rendement s'il s'agit d'émettre de la lumière [6].

Le tableau 1.2 regroupe les valeurs de la polarisation spontanée dont le signe est toujours négatif pour les binaires GaN et InN.

TABLE 1.2 – *Valeur de la polarisation spontanée pour le GaN et l'InN.*

	GaN		InN	
	Bernardini et al. [7]	Vurgaftman et al. [3]	Bernardini et al. [7]	Vurgaftman et Meyer [3]
P_{SP}(C m^{-2})	-0,029	-0,034	-0,032	-0,042

Dans le cas du matériau ternaire $In_xGa_{1-x}N$, la polarisation spontannée est décrite par une relation non linéaire reliant la composition et les valeurs des constantes P_{sp} des deux binaires GaN et InN, dont le troisième terme correspond à une correction quadratique liée à une constante b (paramètre de courbure) comme le montre l'expression suivante [8, 9].

$$P_{sp}(InGaN) = x \times P_{sp}(InN) + (1-x) \times P_{sp}(GaN) - b \times x \times (1-x) \tag{1.2}$$

avec	x	concentration en indium dans l'$In_xGa_{1-x}N$
	$P_{sp}(InGaN)$	polarisation spontannée de l'InGaN [C m^{-2}]
	$P_{sp}(InN)$ et $P_{sp}(GaN)$	polarisation spontannées des binaires InN et GaN
	b	paramètre de courbure de la polarisation spontannée dans l'InGaN

Bernardini et al. [8] et Fiorentini et al. [9] ont rapporté un paramètre de courbure pour l'InGaN de $b = 0,037$C m^{-2}.

1.1.2.2 Polarisation piézoélectrique (induite)

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux à produire un dipôle électrique proportionnel à la contrainte mécanique (tension ou compression) qui les déforme. En appliquant une certaine pression sur les matériaux nitrures, on oblige la structure à s'accommoder aux contraintes par une variation de ses paramètres de maille (a,c) par rapport à ceux du matériau à l'état massif (a_0, c_0). Il en résulte une polarisation différente de la polarisation spontanée dite polarisation piézoélectrique (P_{PZ}). Cette dernière est due à la non centrosymétrie de la structure cristalline, à la nature fortement ionique des liaisons chimiques et aux déformations présentes dans le cristal. Ce type de polarisation peut être calculée à partir de la formule

suivante [4] :

$$P_{PZ} = 2 \times \epsilon_{xx} \times (e_{31} - \frac{e_{33}c_{13}}{c_{33}}) = 2 \times (\frac{a - a_0}{a_0}) \times (e_{31} - \frac{e_{33}c_{13}}{c_{33}}) \tag{1.3}$$

avec ϵ_{xx} allongement relatif du matériau dans le plan de croissance
e_{31} et e_{33} constantes piézoélectriques [C m^{-2}]
c_{13} et c_{33} constantes élastiques [GPa]
a et a_0 paramètres de maille dans le plan de la structure contrainte et à l'équilibre [Å]

Au regard des valeurs des constantes piézoélectriques et élastiques du GaN et de l'InN reportées dans le tableau 1.3, on remarque que l'expression $(e_{31} - \frac{e_{33}c_{13}}{c_{33}})$ est toujours négative. La polarisation piézoélectrique des nitrure d'élément III est donc négative si la structure est en tension sur son substrat $(a < a_0)$ et positive dans le cas contraire $(a > a_0)$.

TABLE 1.3 – *Constantes piézoélectrique du GaN et de l'InN.*

	e_{31}(C m^{-2})	e_{33}(C m^{-2})	c_{13}(GPa)	c_{33}(GPa)
GaN	-0,49[7] -0,32[10]	0,73[7, 10]	106[11],121[12] 92[13],96[14] 100[15]	398[11],182[12] 224[13],324[14] 392[15]
InN	-0,57[7]	0,97[7]	92[5],94[15]	224[5],200[15]

D'après les études théoriques menées par Bernardini et Fiorentini [8], et contrairement à la polarisation spontanée, la polarisation piézoélectrique de l'alliage InGaN pourrait être décrite par une loi de Vegard du type :

$$P_{pz}(In_xGa_{1-x}N, \epsilon_{xx}) = x \times P_{pz}(InN, \epsilon_{xx}) + (1 - x) \times P_{pz}(GaN, \epsilon_{xx}) \tag{1.4}$$

Ceci est assez surprenant et provient, selon les auteurs, de la forte importance de l'effet piézoélectrique du second ordre des binaires InN et GaN. En prenant en compte cette non linéarité, les auteurs montrent que l'évolution de la polarisation piézoélectrique de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ avec le ratio des éléments binaires selon une loi de Vegard est compatible avec celle calculée dans le cas d'un alliage complètement aléatoire.

1.1.2.3 Polarisation totale

En l'absence de polarisation externe, la polarisation totale dans un matériau à structure wurtzite est égale à la somme des polarisations spontanée et piézoélectrique :

$$\vec{P} = \vec{P}_{SP} + \vec{P}_{PZ} \tag{1.5}$$

Elle peut être positive ou négative et son orientation est elle-même définie selon que la structure est en tension ou en compression. En effet, dans le cas où le cristal est en tension, la polarisation spontanée et la polarisation piézoélectrique sont de même sens et la polarisation totale s'en trouve augmentée. Par contre, si le cristal est en compression, les deux polarisations sont de sens opposés et la polarisation totale diminue. Une représentation schématique de l'orientation des différentes polarisations dans la cas d'InGaN/GaN (structure en compression) est présentée sur la figure 1.3.

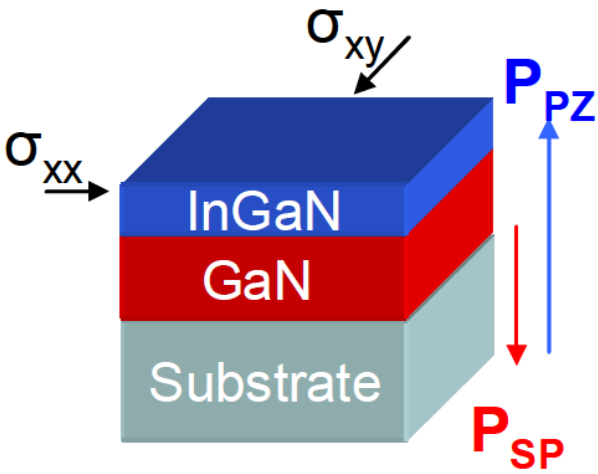


FIGURE 1.3 – *Orientation de la polarisation piézoélectrique (due à la compression) et de la polarisation spontanée de l'InGaN élaboré sur un pseudo-substrat de GaN.*

1.1.2.4 Structure de bande d'énergie

Du fait de l'anisotropie de la structure wurtzite et du couplage spin-orbite, le sommet de la bande de valence du GaN est séparé en trois niveaux d'énergie comme on peut le remarquer sur le graphe de la figure 1.4. Cette division résulte de l'énergie due aux interactions spin-orbites, E_{so}, et au champ électrique cristallin, E_{cr}. De la même façon, la bande de valence de l'InN (Fig. 1.5) présente trois niveau d'énergie pour ce binaire. Fritsch et al. [16] ont obtenu un gap de $0,79$eV, ce qui est très proche de la valeur de $0,78$eV calculé à 0K par Vurgaftman

et Meyer [3]. Il s'ensuit que l'on peut observer trois transitions excitoniques dont l'énergie est fonction de la contrainte dans la couche [17].

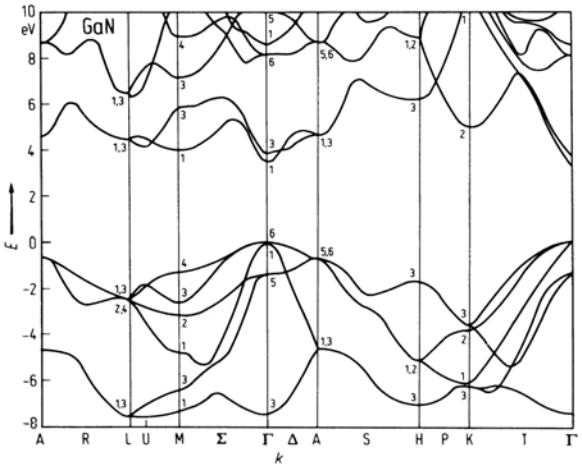


FIGURE 1.4 – *Structure de bande théorique du GaN. La bande de valence est constituée de trois bandes séparées à cause de la faible symétrie de la structure wurtzite du GaN et de l'interaction spin-orbite [18]*

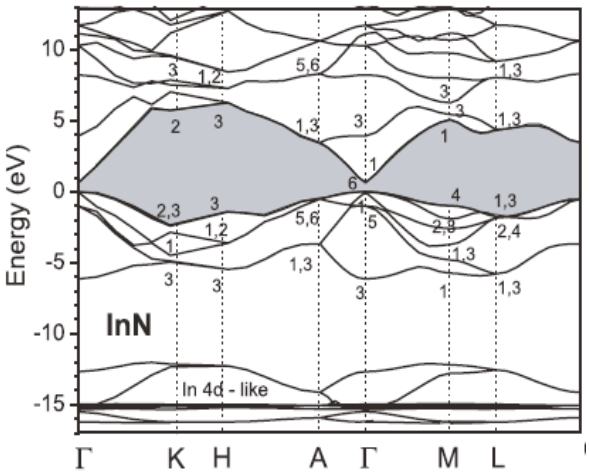


FIGURE 1.5 – *Diagramme de bande théorique de l'InN [19].*

1.1.2.5 Expression du gap des matériaux $In_xGa_{1-x}N$

Les paramètres de maille des alliages ternaires de nitrures d'éléments III peuvent être calculés selon la loi de Végard [20] qui relie la composition et les valeurs des paramètres de maille de l'alliage avec celles des composés binaires correspondants dans le cas où aucune contrainte ne déforme le réseau (le matériau est dit totalement relaxé). Dans le cas du ternaire $In_xGa_{1-x}N$, ces paramètres peuvent être calculés selon les expressions suivantes :

$$c_{In_xGa_{1-x}N} = x \times c_{InN} + (1-x) \times c_{GaN} \tag{1.6}$$

$$a_{In_xGa_{1-x}N} = x \times a_{InN} + (1-x) \times a_{GaN} \tag{1.7}$$

avec	x	concentration d'indium dans $In_xGa_{1-x}N$
	$c_{In_xGa_{1-x}N}$, c_{InN} et c_{GaN}	paramètres de mailles hors du plan des alliages $In_xGa_{1-x}N$, InN et GaN [Å]
	$a_{In_xGa_{1-x}N}$, a_{InN} et a_{GaN}	paramètres de mailles dans le plan des alliages $In_xGa_{1-x}N$, InN et GaN [Å]

Le gap de l'alliage ternaire peut aussi s'exprimer selon la loi de Vegard

$$Eg_{InGaN} = x \times Eg_{InN} + (1-x) \times Eg_{GaN} \tag{1.8}$$

avec Eg_{InGaN},Eg_{GaN} et Eg_{InN} gaps respectifs de l'InGaN, du GaN et de l'InN [eV]

De nombreux auteurs ont montré que l'adéquation entre les valeurs expérimentales et théoriques n'est obtenue que si l'on ajoute un terme supplémentaire à la loi de Végard. Ainsi, l'équation caractéristique $E_{g(InGaN)} = f(x)$ est une équation polynomiale dont le dernier terme fait apparaître la constante b appelée paramètre de courbure (b en eV).

$$Eg_{InGaN} = x \times Eg_{InN} + (1-x) \times Eg_{GaN} - b \times x \times (1-x) \tag{1.9}$$

Le tableau 1.4 synthétise les valeurs du paramètre de courbure reporté dans la littérature. On observe une disparité relativement importante des valeurs de b qui peuvent varier entre $1,4$ et $2,8$eV. Il est possible d'attribuer ces variations à plusieurs facteurs tels que la valeur théorique utilisée du gap de InN, l'état de contrainte de la couche ou encore la méthode de mesure de la valeur du gap de l'InGaN comme nous allons le détailler dans la suite.

TABLE 1.4 – *Valeur du paramètre de courbure reporté par différents groupes en fonction de l'épaisseur de la couche, la composition en indium ou l'état de contrainte de la couche. Note sur les abréviations : XRD : diffraction des rayons-X, SIMS : Spectrométrie de masse des ions secondaires, simul : données simulées, PL : photoluminescence, OT : transmission optique, OA : absorption optique, PR : photoréflexion, MOCVD (idem MOVPE) : épitaxie en phase vapeur aux organométalliques, MBE : épitaxie par jets moléculaires.*

Technique	Épaisseur d(nm)	Composition d'indium x	E_g	b(eV)	État de cotrainte	Croissance	Références
XRD	1500	0-0,4	PL	2,62	N.A.	MOVPE	Islam 2012 [21]
			OA	2,59			
XRD	N.A.	0-0,1	PL	2,8	N.A.	MOVPE	Moret 2009 [22]
XRD	250	0,61<x<1,0	PL	1,8	Relaxé	MBE	Kurouchi 2004 [23]
N.A.	200-7500	0-0,5	OA	1,4	N.A.	MBE	Wu 2003 [24]

a Valeur du gap de l'InN

Wu et al. [25] ont étudié expérimentalement l'évolution de la bande interdite de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$ en fonction de l'incorporation en gallium (Fig. 1.6). La valeur du paramètre de courbure, déduite de l'adéquation entre mesures expérimentales et simulation pour des valeurs de gap de l'InN de $1,9$eV et $0,77$eV, passe respectivement de $2,63$eV à $1,43$eV. Cette disparité nous a conduit à reporter dans le tableau 1.4 uniquement les valeurs du paramètre de courbure postérieures à la révision du gap d'InN [2], les valeurs du paramètre de courbure antérieures à 2002 étant potentiellement erronées.

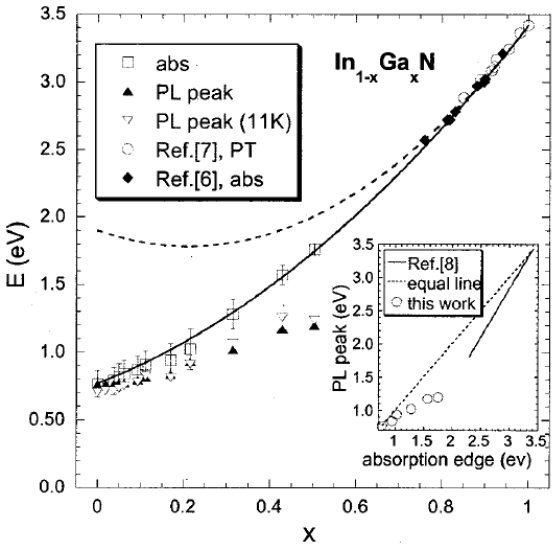


FIGURE 1.6 – *Variation du gap de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$ en fonction de la composition en gallium déduit de mesures d'absorption (□) et de photoluminescence (▲, ▽). Les courbes correspondent à l'ajustement des données expérimentales en prenant $b = 1,43$eV avec $E_{g(InN)} = 0,77$eV (trait plein) et $E_{g(InN)} = 1.9$eV (pointillé). Pour les références 6,7 et 8 sur les encarts voir la référence [25].*

b Etat de contrainte de la couche InGaN

Parker et al. [26] ont démontré que la valeur du paramètre de courbure dépend de l'état de contrainte du film d'InGaN. En effet, on observe sur la figure 1.7 qu'il existe une inflexion de la courbe c'est-à-dire une valeur de b plus importante dans le cas des couches relaxées par rapport aux couches contraintes.

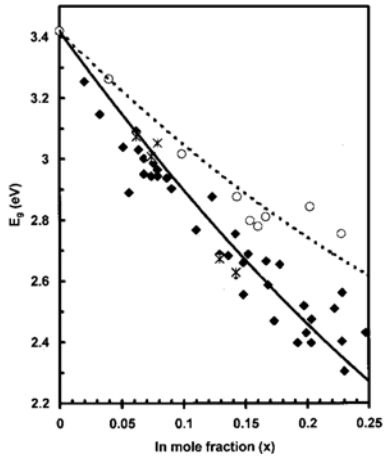


FIGURE 1.7 – *Evolution du gap déterminé expérimentalement par photoluminescence en fonction de l'incorporation en indium dans le cas des couches contraintes (○) et relaxées (⧫). Les valeurs du gap déduites de mesures de transmission optiques sont aussi reportées dans le cas des couches relaxées (X). Pour chaque état extrême de contrainte, les courbes représentent la simulation des données expérimentales en utilisant l'équation* (3.2).

c Techniques de mesure du gap de l'alliage

La mesure du gap d'un matériau par des méthodes optiques telles que la photoluminescence (PL) ou la cathodoluminescence (CL) conduit à une sous-estimation de la composition en indium en comparaison de l'utilisation de techniques de mesures telles que la spectroscopie UV-VIS-NIR (calcul du gap à partir des spectres de transmission, réflexion ou d'absorption) ou encore l'éllipsométrie. En effet, le gap d'émission de l'alliage est plus faible que le gap d'absorption due au déplacement de Stokes (section 1.1.3.4) comme le montre les travaux de Ponce et al. [27] reportés sur la figure 1.8.

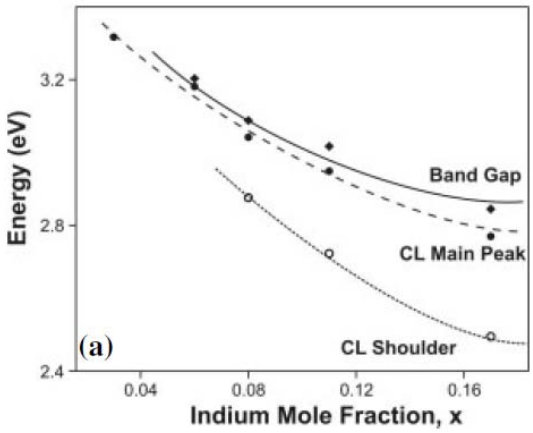


FIGURE 1.8 – *Comparaison entre les valeurs de gaps obtenues par des mesures d'absorption (band-gap) et des mesures de CL dans le cas des couches InGaN contraintes (CL main peak) et relaxées (CL shoulder).*

d Evolution du gap avec la température

La variation du gap des matériaux nitrures en fonction de la température est décrite par l'équation de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \times T}{T + \beta} \tag{1.10}$$

avec	$E_g(T)$	gap du matériau à une température donnée [eV]
	$E_g(0)$	gap du matériau à 0K [eV]
	α	une constante empirique [eV/K^{-1}]
	β	une constante associée à la température de Debye [K]
	T	température en [K]

Les paramètres $E_g(0)$, α et β sont rassemblés dans le tableau 1.5 dans le cas du GaN et de l'InN. Les figures 1.9 et 1.10 présentent la variation des gaps du GaN et de l'InN en fonction de la température.

TABLE 1.5 – *Paramètres de Varshni et gap à* 0K *et* 300K *du GaN et de l'InN.*

	GaN			InN	
	Monemar [28]	Bugrov et al. [29]	Vurgaftman et Meyer [3]	Wu et al. [2]	Vurgaftman et Meyer [3]
α[meV/K^{-1}]	0,508	0,77	0,909	0,41	0,245
β [K]	996	600	830	454	624
E_g[0K][eV]	3,5	3,47	3,51	0,69	0,78
E_g[300K][eV]	3,44	3,39	3,44	0,64	0,75

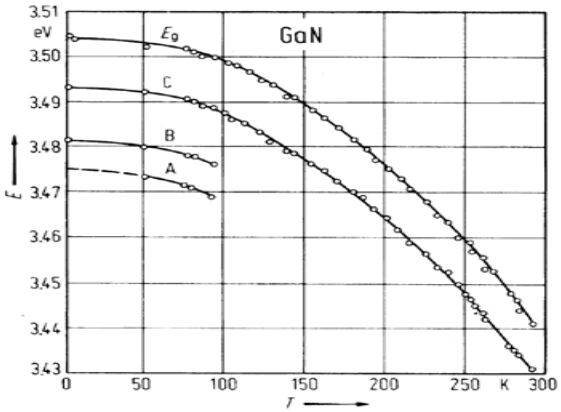


FIGURE 1.9 – *Évolution du gap du GaN en fonction de la température. Les courbes A, B et C font référence aux excitons du même nom [28].*

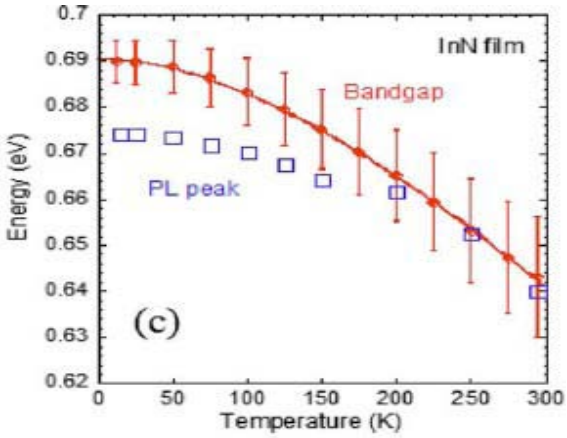


FIGURE 1.10 – *Évolution du gap de l'InN en fonction de la température [2].*

1.1.2.6 Propriétés de transport

L'InN possède la masse électronique effective la plus faible parmi les semi-conducteurs III-N offrant ainsi la possibilité de vitesses de saturation et de mobilités d'électrons élevées [30]. Les simulations de Monte-Carlo prédisent une vitesse de saturation crête des électrons de $4,3 \times 10^7$cm/s pour l'InN, significativement plus élevé par rapport à celle du GaN ($3,1 \times 10^7$cm/s) [31] alors que les résultats expérimentaux montrent des valeurs respectives de $2,5 \times 10^7$ et $2,7 \times 10^7$cm/s (Tab. 1.6). Par ailleurs, la mobilité des électrons mesurée expérimentalement dans l'InN de 2700cm^2/V$\cdot$s [32] reste de loin supérieure à la mobilité 900cm^2/V$\cdot$s la plus élevée rapportée pour le GaN [33]. Les principales propriétés intrinsèques du GaN et de l'InN sont regroupées dans le tableau 1.6.

TABLE 1.6 – *Propriétés électriques expérimentales des matériaux GaN et InN à* (300K) *[34].*

	E_g (eV)	μ_e (cm^2/V s)	μ_p (cm^2/V s)	v_{sat} (cm/s)	$E_{claquage}$
GaN	3,42	9×10^2 [33]	30	$2,7 \times 10^7$	50×10^5
InN	0,77	27×10^2 [32]	-	$2,5 \times 10^7$	10×10^5

1.1.3 Propriétés optiques

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

1.1.3.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide (c) sur la vitesse de la lumière dans le matériau (v) par : $n = \frac{c}{v}$. La vitesse de la lumière dans un matériau n'est pas constante car elle change avec la longueur d'onde. Dans le cas du GaN, l'indice de réfraction est égal à environ 2,3 [35], alors que pour l'InN il vaut environ 2,9 dans l'infrarouge [36]. Anani et al. [37] ont estimé expérimentalement la variation de l'indice de réfraction des alliages de nitrures d'éléments III en fonction de l'énergie d'un photon absorbé par le matériau $(E_g = \frac{hc}{\lambda})$. Le tracé de l'indice de réfraction en fonction de la composition reporté sur la figure 1.11 montre que l'équation qui relie ces valeurs est de type quadratique ≥ 2 (existence d'un paramètre de courbure).

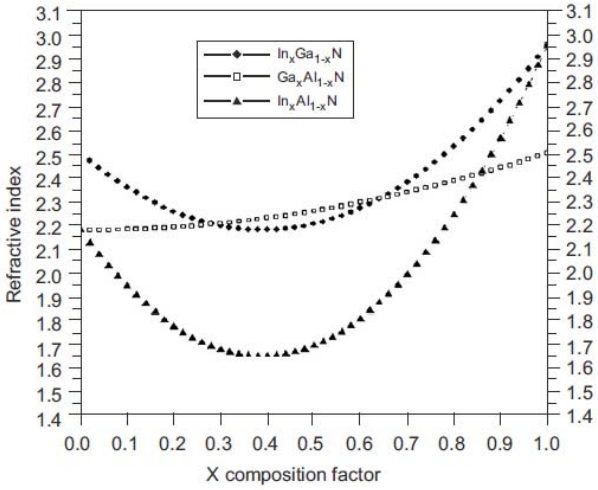


FIGURE 1.11 – *Variation de l'indice de réfraction dans l'InGaN, l'AlGaN et l'InAlN [37].*

1.1.3.2 Gap d'absorption

Pour les cellules solaires, le coefficient d'absorption est un paramètre important puisqu'il va déterminer la quantité de photons absorbés par le matériau et donc la quantité de porteurs pouvant être produits. L'absorption à travers une couche de semi-conducteur d'épaisseur d peut être décrite par l'équation suivante :

$$I_t(\lambda) = I_i(\lambda) \times \exp \alpha(\lambda) d \tag{1.11}$$

avec I_i intensité incidente
I_t intensité transmise
λ longueur d'onde
$\alpha(\lambda)$ coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde [cm^{-1}]

Des courbes expérimentales de transmission et réflexion d'un pseudo substrat de GaN ($3,5\mu m$ sur saphir) sont présentées sur la figure 1.12 [38]. Le seuil de transmission situé autour de 360nm correspond au gap du GaN.

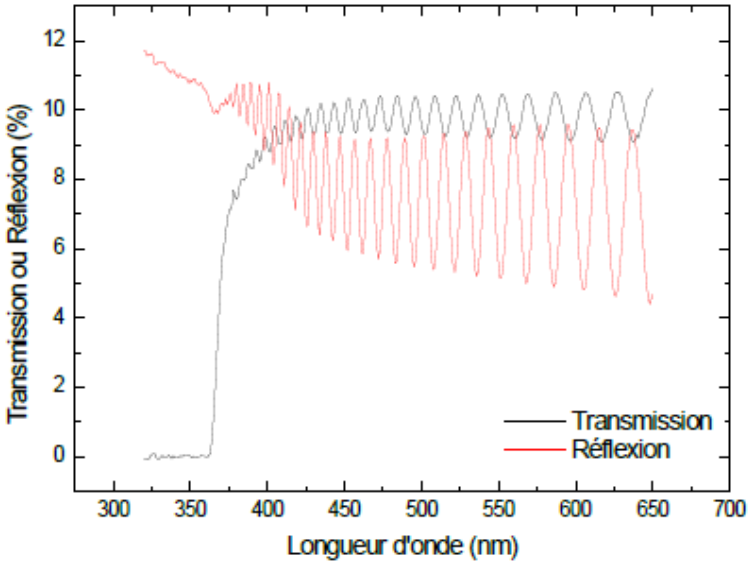


FIGURE 1.12 – *Courbes de transmission et de réflexion d'un pseudo substrat de GaN* ($3,5\mu m$ *sur saphir) [38].*

Par ailleurs, Singh et al. [39] et Trainor et al. [40] ont rapportés un coefficient d'absorption de $1 \times 10^5 cm^{-1}$ pour le GaN et $5 \times 10^4 cm^{-1}$ pour l'InN.

Concernant l'alliage InGaN, les résultats de trois études sont présentés sur la figure 1.13, à savoir que Hori et al. [41] et Wu et al. [25] ont élaborés leurs couches par MBE, et Jani et al. [42] par MOVPE avec de faibles densités de dislocations. Les données présentées par ces auteurs dans toute la gamme de composition correspondent au modèle d'absorption suivant :

$$\alpha(E) = \alpha_0 \times \frac{\sqrt{E - E_g}}{E} \tag{1.12}$$

avec $\alpha(E)$ coefficient d'absorption de l'alliage en fonction de l'énergie des photons E [eV]
E_g gap [eV]
α_0 paramètre d'ajustement [$\mathrm{eV}^{1/2}/\mathrm{cm}^{-1}$]

La valeur moyenne de α_0 que nous avons déduite à partir des données présentées sur la figure 1.13 est de 5×10^5 $\mathrm{eV}^{1/2}/\mathrm{cm}^{-1}$.

Les études précédemment citées confirment que les alliages InGaN absorbent environ dix fois plus de lumière que le silicium (gap indirect) ou d'autres composés semi-conducteurs à gap direct. Par exemple, à une longueur d'onde de 500nm, il faudrait uniquement 100nm d'$In_{0.3}Ga_{0.7}N$ contre 1µm de silicium cristallin pour absorber 90% de l'intensité lumineuse. L'alliage InGaN est donc un matériau de choix pour la fabrication de cellules solaires ultra-minces.

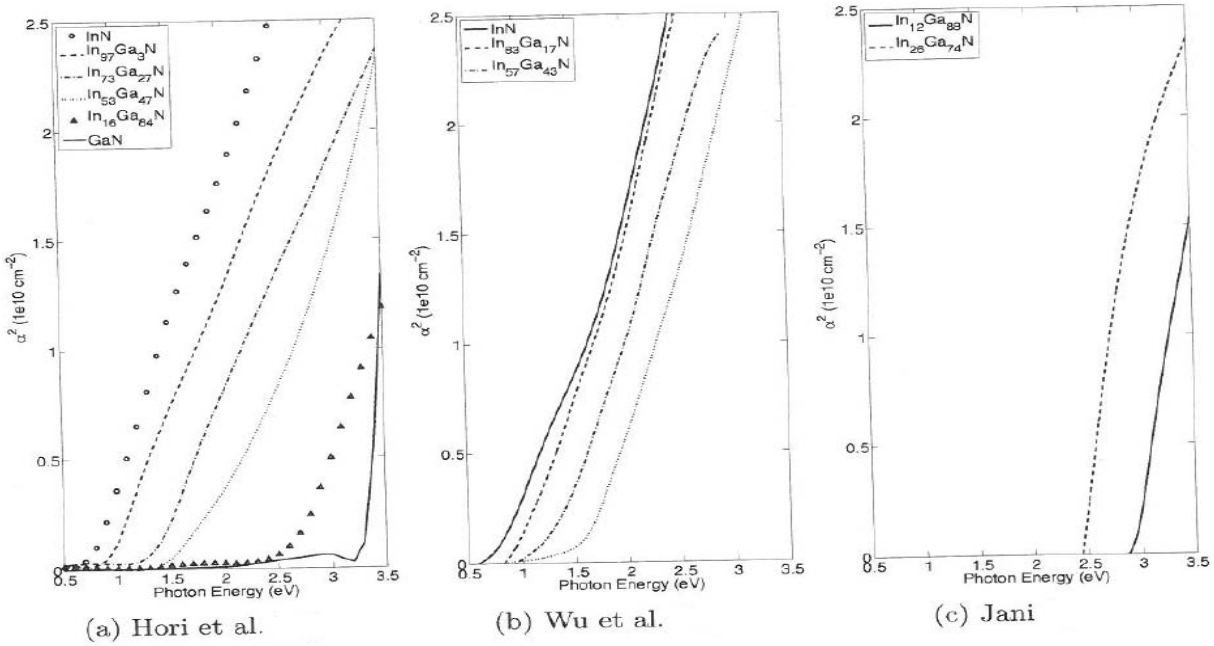


FIGURE 1.13 – *Courbes d'absorption expérimentales des alliages InGaN élaborés avec différentes compositions en indium selon les références a) [41], b) [25] et c) [42].*

1.1.3.3 Gap d'émission

L'observation expérimentale du pic caractéristique au gap d'émission optique d'un matériau est généralement une indication de la bonne qualité structurale et morphologique et peut fournir des informations sur les propriétés optiques de ce matériau. Ce gap d'émission

optique peut être determiné par des techniques telles que la photoluminescence ou la cathodoluminescence.

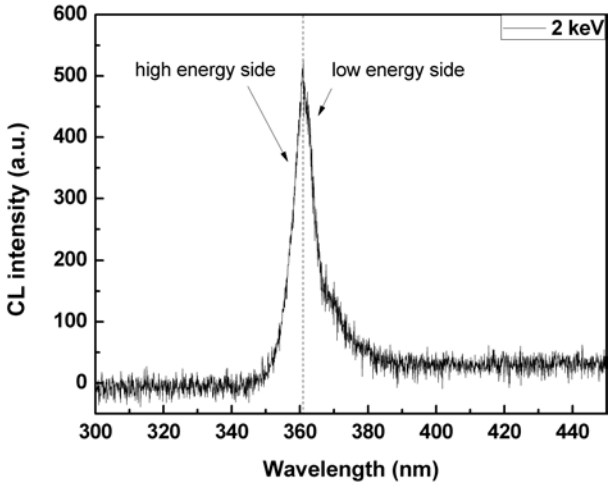


FIGURE 1.14 – *Spectre de CL à température ambiante d'un pseudo-substrat de GaN-ULDN mesuré à* 2keV *montrant l'asymétrie du gap d'émission optique.*

La figure 1.14 présente le spectre de CL réalisé à température ambiante d'un pseudo-substrat de GaN dont le pic d'émission est non symétrique comme c'est le cas pour les matériaux semi-conducteurs. Le comportement de luminescence peut être décrit de la façon suivante :

-la partie haute énergie du spectre (faibles longueurs d'ondes) décrit l'émission des états qui sont à quelques KT du bord de la bande, et peut être modélisée par l'équation de Maxwell :

$$E_{NBE} = A_0 \times \exp - \left(\frac{E - E_g}{\mathrm{K}T} \right)$$

avec A_0 constante
E et E_g énergie des photons et du gap [eV]
K constante de Boltzmann $8,617 \times 10^{-5}$ [eV $\cdot \mathrm{K}^{-1}$]
T temperature [K]

-la partie basse énergie du spectre reflète les inhomogénéités dans la bande interdite liés aux défauts, aux dopages, etc, et peut être modélisée par l'équation suivante :

$$E_{NBE} = B_0 \times \sqrt{E - E_g} \times \exp - \left(\frac{E - E_g}{\mathrm{K}T} \right)$$

avec B_0 constante

La longueur d'onde correspondant au maximum du pic ne reflète pas exactement la position du gap. Puisque, c'est celle correspondant au point d'inflexion du côté basse énergie qui donne une estimation plus précise de la bande interdite. Toutefois, si l'émission est intense, comme c'est généralement le cas pour les nitrures, la différence entre le maximum du pic et le point d'inflexion est négligeable. Pour cette raison, toutes les longueurs d'onde d'émission et donc les gaps d'émission rapportés dans cette thèse correspondent au maximum du pic d'émission.

Par ailleurs, il est possible de calculer le déplacement du gap d'émission de l'alliage InGaN lié à la contrainte dans toute la gamme de composition en accord avec les résultats de Parker et al. [26] selon :

$$\Delta E_{NBE} = E_{NBE}^{relaxe} - E_{NBE}^{contraint} \tag{1.13}$$

sachant que la contrainte dans le plan peut s'exprimer [43] par :

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_{InGaN_C} - a_{InGaN_R}}{a_{InGaN_R}} \approx 0,11 \times x \tag{1.14}$$

où $a_{InGaN_C} = a_{GaN}$
$a_{InGaN_R} = x \times a_{InN} + (1 - x) \times a_{GaN}$

Dans les références [26, 44] la variation du gap d'émission avec la composition est :

$$\Delta E_{NBE} = 1,56 \times x - 0,6244 \times x^2 \tag{1.15}$$

Néanmoins, ces résultats sont antérieurs à la réévaluation du gap de l'InN et seront donc réajustés en accord avec nos données expérimentales dans le chapitre 3.

1.1.3.4 Déplacement de Stokes

Comme nous l'avons précédement mentionné, le gap d'émission de l'alliage est plus faible que le gap d'absorption, cette différence est appelée déplacement ou effet Stokes.

Ponce et al. [27] ont montré que le déplacement de Stokes augmente avec l'incorporation du binaire InN dans l'alliage InGaN. Ceci pourrait être dû à la localisation de porteurs dans les inhomogénéités de l'alliage induites par la présence d'In [45]. La figure 1.17 illustre de façon schématique l'effet Stockes.

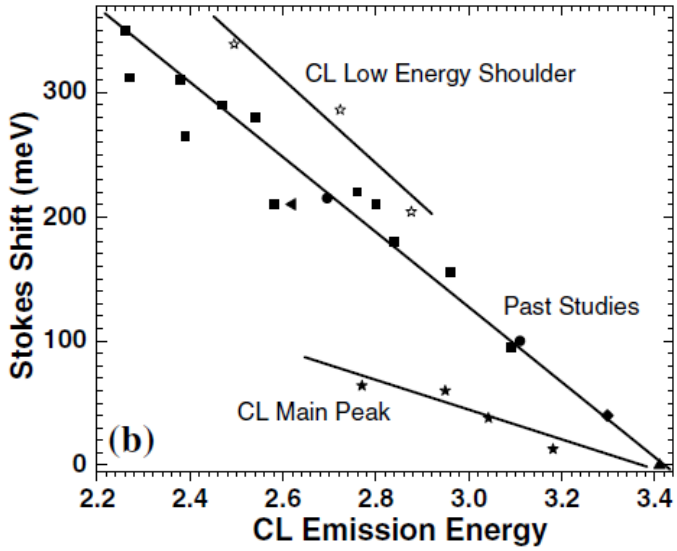


FIGURE 1.15 – *Variation du déplacement de Stokes dans le cas des couches InGaN contraintes (CL main peak), des couches relaxées (CL low energy shoulder) et des données de la littérature [27].*

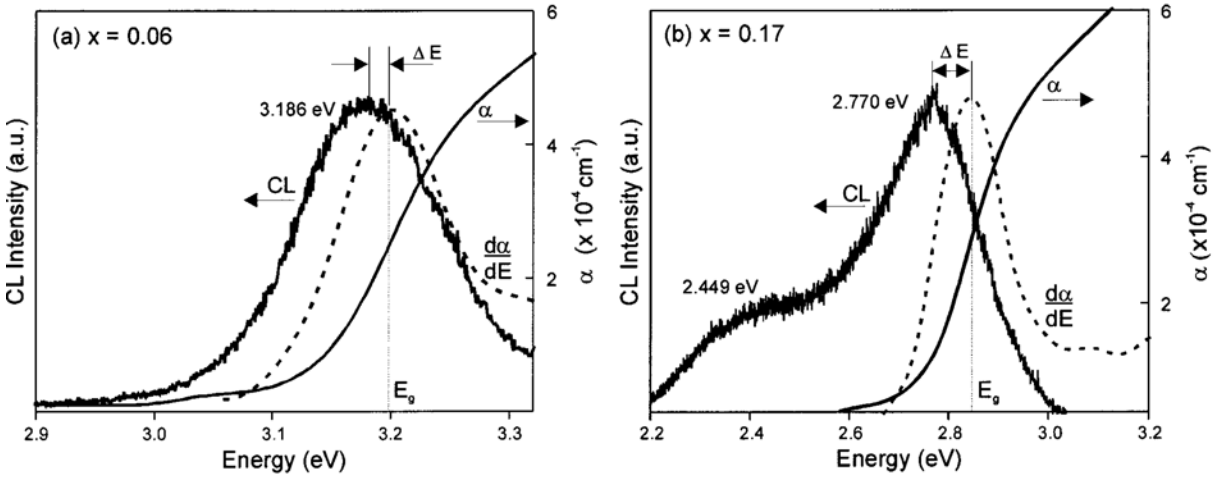


FIGURE 1.16 – *Mesures d'absorption et spectres de CL d'échantillons $In_xGa_{1-x}N$ obtenus pour (a) x=0,06 et (b) x=0,17. Le déplacement de Stokes est défini comme la différence (ΔE) entre la position en énergie du pic de CL et l'énergie de gap déterminée à partir de la dérivée du spectre d'absorption [46]*

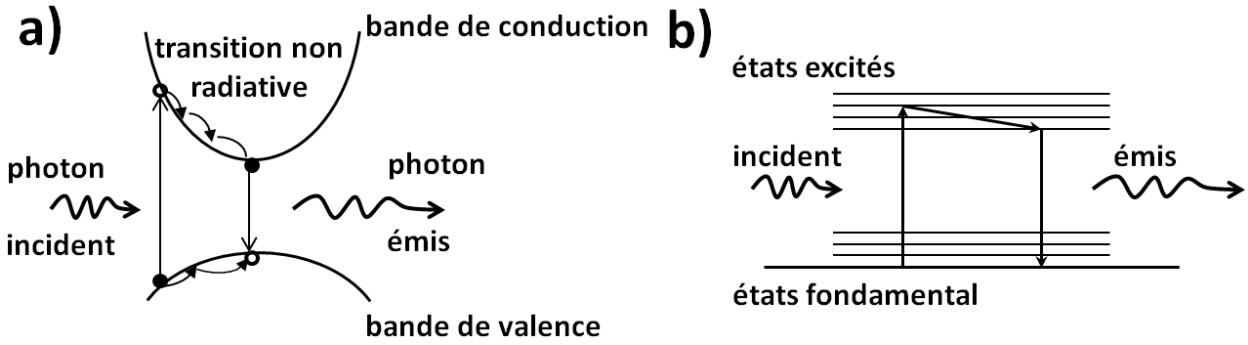


FIGURE 1.17 – *Représentation schématique de l'effet Stokes d'un point de vue a) cristallin et b) moléculaire.*

1.1.4 Hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III

Les nitrures d'élément III souffrent principalement du manque de substrats massifs ou en accord de maille pour la croissance épitaxiale. Les substrats couramment utilisés sont le saphir

(Al_2O_3), le carbure de silicium (SiC) ou le silicium (Si), tous trois présentant des désaccords de paramètres de réseau importants avec le GaN, respectivement de 16%, 3.5% et 17% (Tab. 1.7). Ce désaccord de paramètre de maille ainsi que les différences entre les coefficients de dilatation thermiques des matériaux, provoquent une très forte contrainte dans la couche mince. Il en résulte souvent une densité importante de défauts qui sont principalement des dislocations fortement préjudiciables aux propriétés électroniques et optiques des composants que l'on développe avec ces matériaux.

Dans le cadre de cette thèse nous avons principalement utilisé des pseudo-substrats commerciaux composés d'une couche de $3,5\mu m$ de GaN déposée sur saphir, dont la densité de dislocation varie entre 10^8 et $10^{10}cm^{-2}$.

Table 1.7 – *Caractéristiques physiques des substrats usuels utilisés pour la croissance du GaN [47]*

	Al_2O_3 (0001)	6H-SiC (0001)	Si (111)	GaN (0001)	AlN (0001)
Paramètre de maille a (300 K)	4,76	3,08	5,43	3,19	3,1
Déssacord paramètrique/GaN	-16%	-3,40%	17%	0%	-2,40%
Coeff. d'expansion thermique α_a $(\times 10^{-6}K^{-1})$	5,8	4,46	2,6	5,6	2,9

1.1.4.1 Désaccord de maille et contrainte biaxiale

Lorsque l'on dépose une couche mince (a_F) sur un substrat (a_S), c'est ce dernier (épaisseur importante) qui va imposer son paramètre de maille dans le plan. Le désaccord paramétrique entre la couche et le substrat s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_F - a_S}{a_S}$$

On distingue 2 cas comme illustrés sur la figure 1.18 en fonction de la valeur du paramètre de maille dans le plan du film (a_F) par rapport au paramètre de maille dans le plan du substrat (a_S).

-si $a_F < a_S$ le paramètre de maille dans le plan du film va subir une contrainte en tension pour s'adapter au paramètre de maille dans le plan du substrat : le film est dit en tension,

-si $a_F > a_S$ le paramètre de maille dans le plan du film va subir une contrainte en compression pour s'adapter au paramètre de maille dans le plan du substrat : le film est dit en compression. C'est le cas de l'alliage InGaN déposé sur pseudo-substrat de GaN.

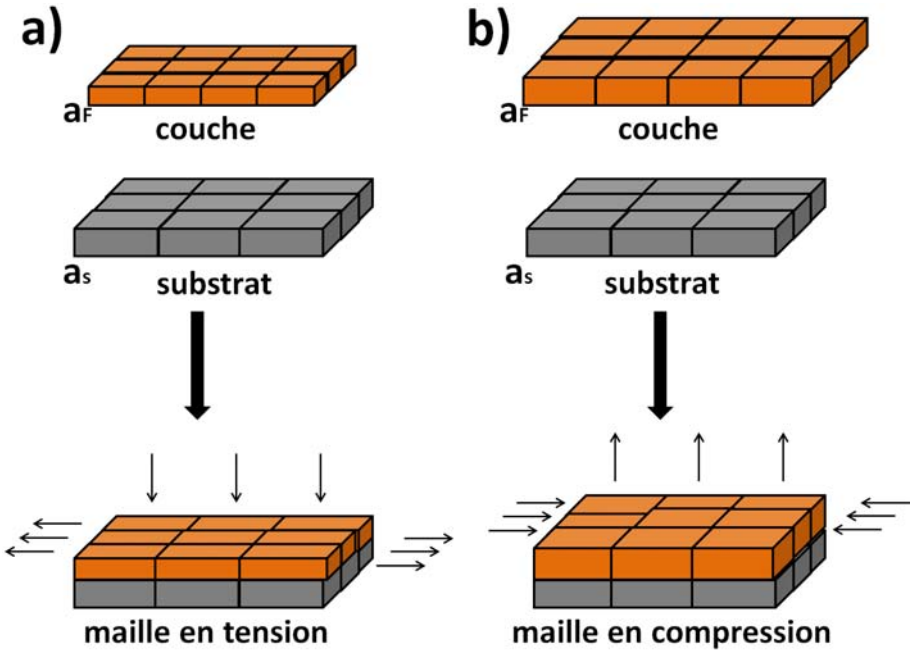


FIGURE 1.18 – *Contrainte liée au désaccord de maille : Cas (a), $(a_F < a_S)$, la maille est en tension. Cas (b), $(a_F > a_S)$, la maille est en compression.*

Dans le cas du matériau InGaN élaboré sur GaN, la déformation engendrée par $(\frac{\Delta a}{a})$ est de 11% signifiant qu'une couche active d'$In_xGa_{1-x}N$ avec $x = 0,2$ possède un désaccord paramètrique considérable de $2,2\%$. Pour chaque incorporation supplémentaire de 10% d'indium dans l'InGaN élaboré sur GaN, le déssacord de maille augmente de $1,1\%$ comme le montre la figure 1.19.

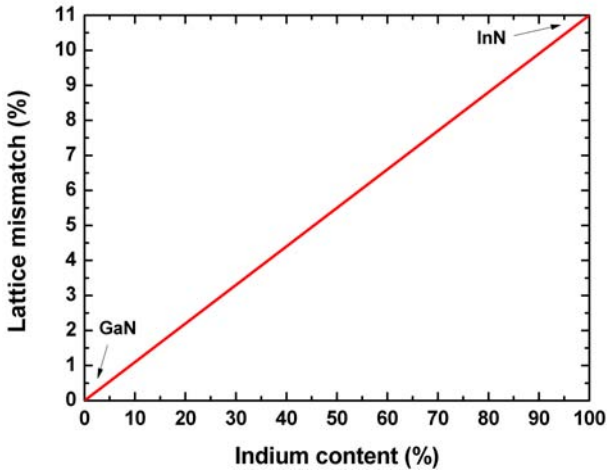


FIGURE 1.19 – *Variation du déssacord de maille d'InGaN élaboré sur pseudo-substrat de GaN.*

Le volume de la maille étant conservé, le paramètre c va varier proportionnellement à la variation de a. On parle de contrainte biaxiale qui peut être décrite par la loi de Hooke généralisé. Cette loi permet de determiner la variation entre les champs des contraintes (σ_{ij})

et les déformations relatives dans le cristal (ϵ_{kl}) qui sont reliées par le tenseur des constantes élastiques c_{mn}.

L'allongement relatif dans le matériau épitaxié (ϵ) peut ainsi se définir comme la variation de ses paramètres de maille (a, c) par rapport à leur valeur totalement relaxée (a_0, c_0), avec :

$$\epsilon_{zz} = \frac{c-c_0}{c_0}, \text{ allongement relatif suivant l'axe } \mathbf{c}$$
$$\epsilon_{xx} = \frac{a-a_0}{a_0}, \text{ allongement relatif suivant l'axe } \mathbf{a}$$

La loi de Hooke généralisée a pour expression :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

La contrainte épitaxiale étant biaxiale, les seules composantes non nulles sont les contraintes contenues dans le plan d'épitaxie :

$$\sigma_{zz} = c_{13}\epsilon_{xx} + c_{13}\epsilon_{yy} + c_{33}\epsilon_{zz} = 0$$

Ce qui donne l'expression suivante : $\epsilon_{zz} = \frac{-c_{13}.(\epsilon_{xx}+\epsilon_{zz})}{c_{33}}$

et, en considérant pour des raisons de symétrie que $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$, on obtient :

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2c_{13}}{c_{33}}\epsilon_{xx} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\epsilon_{xx}$$

Ces équations permettent d'établir la relation entre l'allongements relatifs selon l'axe **c** et l'allongement dans la direction de la surface. Le facteur $-\frac{2c_{13}}{c_{33}}$ s'appelle le coefficient de poisson biaxial et ν est le coefficient de poisson qui est de $0,183$ pour le GaN (croissance MOVPE et densité de dislocations relativement faible) et de $0,272$ pour l'InN [48].

Lorsque la couche mince est contrainte sur le substrat, on applique une correction à la loi de Vegard (1.6) et la valeur de la composition peut être déduite à partir de l'équation suivante :

$$x = \frac{1-\nu}{1+\nu} \times \frac{C_{mes}^{InGaN} - C_{mes}^{GaN}}{C_0^{InN} - C_{mes}^{GaN}} \tag{1.16}$$

avec C_{mes} correspondant aux valeurs du paramètre c pour l'InGaN et le GaN déduites des données expérimentales et $C_0^{InN} = 5,702$nm (valeur pour l'InN massif).

1.1.4.2 Coefficient de dilatation thermique et contrainte thermique

Le coefficient de dilatation thermique noté α décrit la dilatation d'un réseau cristallin suite à une variation de température. Il depend du matériau mais aussi de la stoechiométrie, des défauts étendus et de la concentration en charges libres dans le matériau. Le tableau 1.8 synthétise les valeurs de α dans le plan et hors du plan pour le GaN et le InN.

TABLE 1.8 – *Coefficients de dilatation thermique dans le plan (α_a) et hors du plan (α_c) du GaN et de l'InN [49].*

	GaN[5]	InN[5]
$\alpha_a(\times 10^{-6}K^{-1})$	5,59	2,85
$\alpha_c(\times 10^{-6}K^{-1})$	3,17	3,75 - 5,7 (260 - 800K)

Lors du refroidissement post-croissance où l'on passe d'une température supérieure ou égale à 1000°C à la température ambiante, la contrainte thermoélastique emmagasinée par la couche est donnée par la formule :

$$\epsilon_{th} = \Delta T \times (\alpha_s - \alpha_F) \tag{1.17}$$

avec	ΔT	différence de température entre la température de dépôt et la température ambiante ($\Delta T < 0$)
	α_s et α_F	coefficients de dilatation thermique respectifs du substrat et du film.
ainsi :		
-pour	$\alpha_F < \alpha_s$ et $\Delta T < 0$ (refroidissement)	la déformation dans la couche est négative et correspond à une contrainte thermique compressive. À l'inverse, le substrat est soumis à une contrainte en tension. Ce cas correspond au dépôt d'InGaN sur GaN.
-pour	$\alpha_F > \alpha_s$ et $\Delta T < 0$	la déformation dans la couche est positive et correspond à une contrainte thermique extensive alors que le substrat est soumis à une contrainte compressive.

1.1.4.3 Épaisseur critique de relaxation plastique (h_c)

Pour un désaccord de maille donné, l'énergie emmagasinée par la couche augmente avec l'épaisseur jusqu'à une épaisseur dite "épaisseur critique" de relaxation plastique à partir de laquelle des dislocations sont générées dans le film. En dessous de cette épaisseur critique, l'alliage épitaxié est déformé élastiquement pour adapter son paramètre de maille **a** à celui du substrat (Fig. 1.18). Au-delà de cette épaisseur, le matériau se relaxe en générant des dislocations (zones de libération des contraintes) lui permettant de reprendre partiellement ou totalement ses paramètres de maille nominaux.

La figure 1.20 présente les modèles théoriques developpés par People et Bean [50, 51], Fischer et al. [52] et Matthews et Blakeslee [53] ainsi que les modèles expérimentaux [44, 46] de la variation de l'épaisseur critique de relaxation plastique (h_c) de l'InGaN sur pseudo-substrat GaN en fonction du taux d'indium dans la couche.

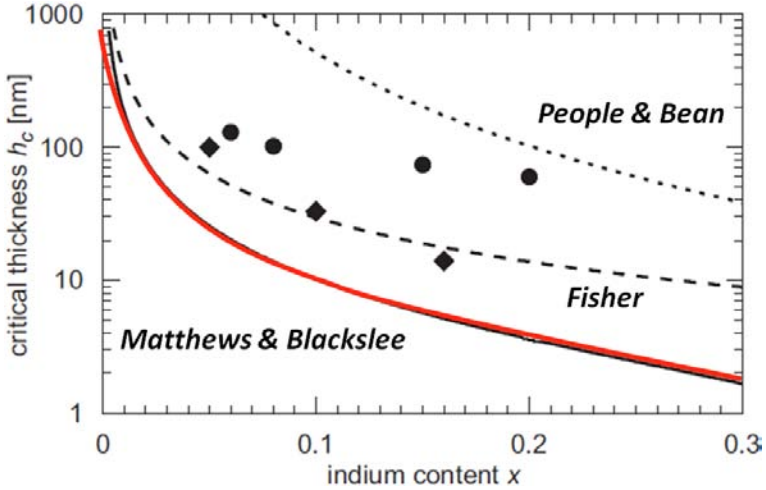


FIGURE 1.20 – *Épaisseur critique de relaxation plastique calculée à partir des modèles de People et Beam [50, 51], Fisher et al. [52] et Matthews et Blackslee [53] avec celles obtenues expérimentalement par Parker et al. (•) [44] et Srinivasan et al. (♦) [46]*

Les équations permettant le tracé théorique de l'épaisseur critique de relaxation plastique (h_c) en fonction de la composition (x) : $h_c = f(x)$ sont les suivantes :

⇒ **modèle de People et Bean [50, 51]**.

$$h_c(x) = \left(\frac{1-\nu(x)}{1+\nu(x)}\right) \times \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}}\right) \times \left(\frac{b^2}{a(x)}\right) \times \left[\left(\frac{1}{f^2(x)}\right) \times \ln\left(\frac{h_c(x)}{b}\right)\right] \tag{1.18}$$

avec $\nu(x)$ coefficient de Poisson de l'alliage en fonction de la composition x.
a(x) paramètre de maille dans le plan en fonction de la composition.
b norme du vecteur de burger.
f(x) désaccord paramétrique ($\frac{\Delta a}{a}$).

⇒ **modèle de Fischer et al. [52]**.

$$x = \left(\frac{b\cos\lambda}{0,0836h_c}\right) \times \left(1 + \frac{1-(\nu/4)}{4\pi\cos^2\lambda(1+\nu)}\right) \times \ln(\frac{h_c}{b}) \tag{1.19}$$

avec x incorporation en gallium dans l'alliage $Ga_xIn_{1-x}N$,
λ angle entre le vecteur de Burgers et l'interface.

⇒ **modèle de Matthews et Blakeslee [53]**.

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \times \frac{1-\nu\cos^2\alpha}{(1+\nu)\cos^2\lambda} \times \left(\ln\frac{h_c}{b} + 1\right) \tag{1.20}$$

avec α angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burger.

1.1.4.4 Relaxation de la contrainte via un changement de mode de croissance : transition 2D/3D

De nombreux auteurs et notamment le groupe de Pereira et al. [54] ont observé un changement de mode de croissance au delà d'une certaine épaisseur comme le montre la figure 1.21. La croissance peut être décrite de la façon suivante :

- Proche de l'interface : la couche est pseudomorphique ($a_F = a_S$) de croissance 2D (zone A) et la composition en indium est homogène.
- Au delà d'une certaine épaisseur : le matériau InGaN est dit totalement relaxé. Dans cette région la croissance est de type 3D en surface (zone C) et l'incorporation en indium est supérieure à celle observée dans la sous-couche inférieure (zone A). Dans cette région le matériau InGaN peut être décrit comme un "empilement" de deux sous-couches.

Il existe une région intermédiaire où le matériau InGaN est partiellement relaxé, ce changement d'état de contrainte facilite l'incorporation des atomes d'indium dans l'alliage InGaN et on observe ainsi une région ou l'état de contrainte et la composition varient.

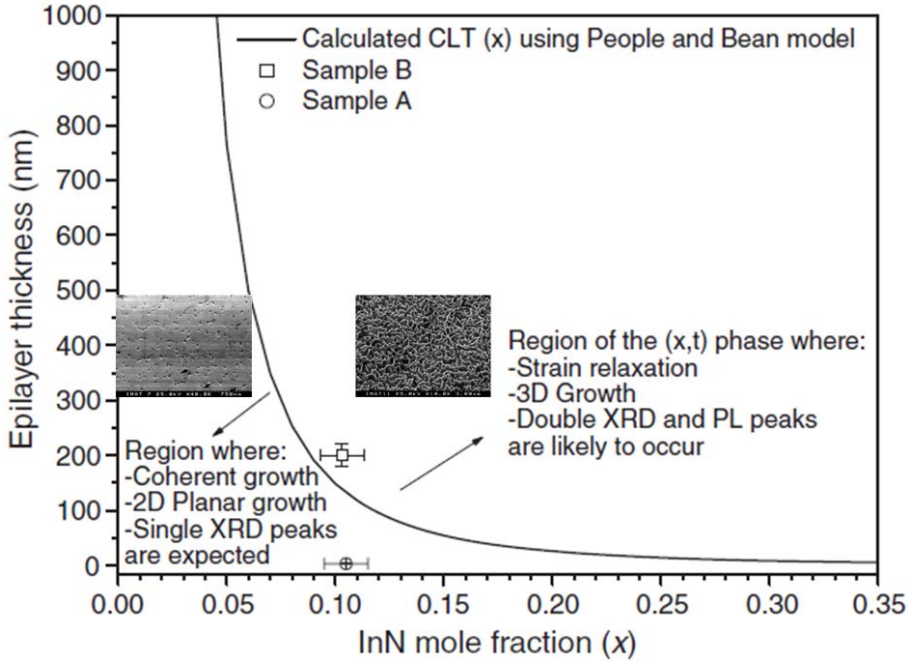


FIGURE 1.21 – *Synthèse des données expérimentales obtenus par Pereira et al. [54] dans le cas où l'on se trouve en dessous ou au-dessus du tracé de l'épaisseur critique CTL(x) donné par le modèle de People et Beam [51].*

La figure 1.22 montre une représentation schématique du mode de croissance 2D/3D des couches InGaN épaisses et riches en indium. Ce type de croissance est celui que nous observons expérimentalement et qui sera étudié en détail dans le chapitre 3.

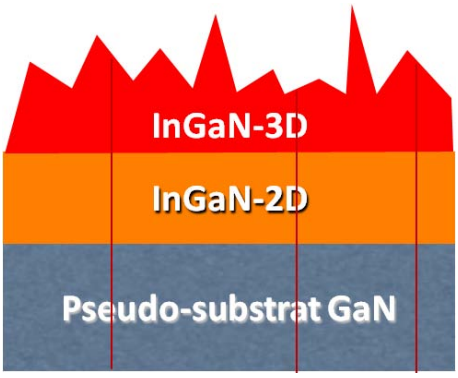


FIGURE 1.22 – *Représentation schématique du mode de croissance 2D/3D.*

1.1.4.5 Défauts structuraux typiques des nitrures

a Dislocations

Le manque de substrat en accord de maille pour la croissance des nitrures d'éléments III induit des défauts structuraux qui sont majoritairement des dislocations traversantes induites par le désaccord de maille couche/substrat. Dans le cas du GaN, ces dislocations peuvent présenter trois types d'orientations comme le montre la figure 1.23a.

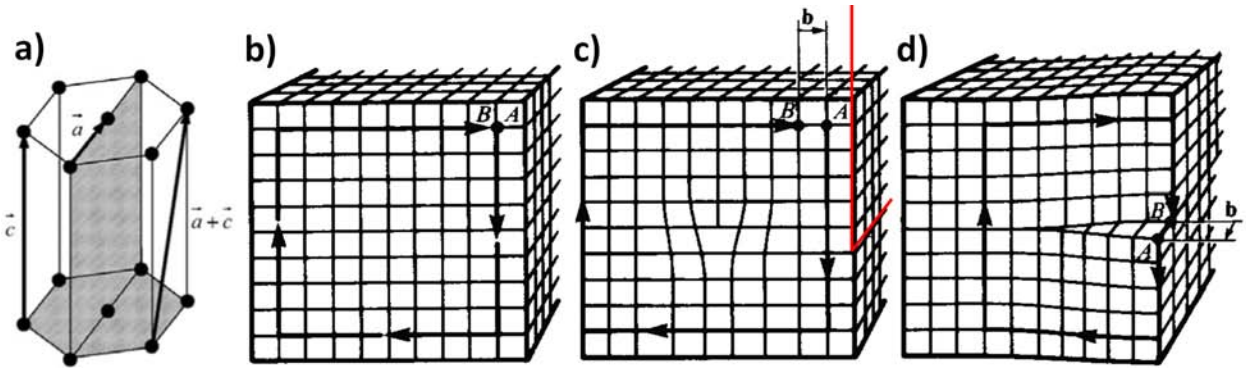


FIGURE 1.23 – *(a) Maille primitive du GaN et orientation des vecteurs de Burgers des trois types de dislocations traversantes et représentation de la structure cristalline des nitrures (b) parfait, (c) avec une dislocation de type coin et (d) une dislocation de type vis.*

Une dislocation est un défaut de type linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline caractérisée par [55] :

- la direction de sa ligne dont la norme du vecteur unitaire est u,
- un vecteur appelé vecteur de Burger dont la norme b représente l'amplitude de la déformation locale du réseau.

Dans le cas des nitrures d'élément III, il existe 3 types de dislocations appelées :

- type coin (ou type a) : les vecteurs b et u sont perpendiculaires (b = $\langle 1\,1\,\bar{2}\,0 \rangle$) (Fig. 1.23c)
- type vis (ou c) : les vecteurs b et u sont parallèles (b = $\langle 0\,0\,0\,1 \rangle$) (Fig. 1.23d)
- type mixte (ou a+c) : comporte une composante vis et coin.

La figure 1.24 présente la coupe transversale d'un échantillon de GaN déposé sur substrat SiC. Proche de l'interface, on observe de nombreuses dislocations (due au désaccord paramétrique) qui peuvent s'annihiler via des boucles de dislocations ou remonter à la surface de la couche (dislocations traversantes).

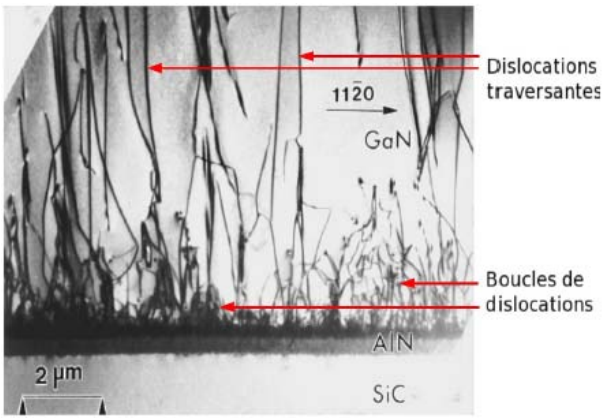


FIGURE 1.24 – *Image de TEM en section transverse d'une couche de GaN épitaxiée sur substrat de SiC*

Les figures 1.25 et 1.26 présentent la morphologie de la surface d'une couche de GaN

élaborée sur un substrat de sapphir sans (Fig. 1.25) et avec (Fig. 1.26) reprise de croissance du GaN.

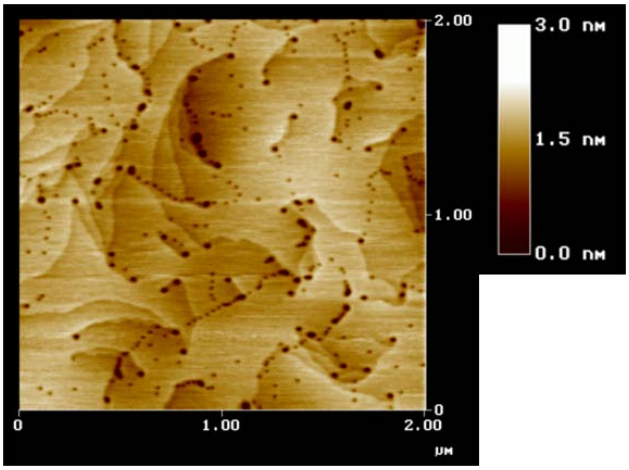


FIGURE 1.25 – *Image AFM de la surface d'un échantillon de GaN élaboré sur sapphir*

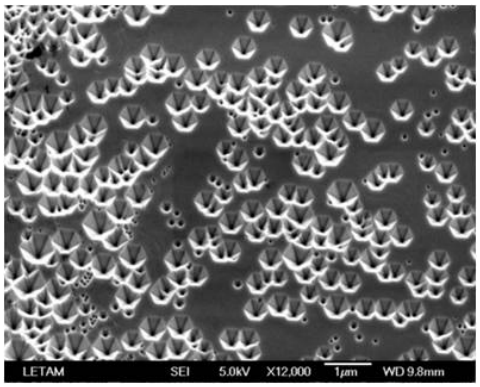


FIGURE 1.26 – *Image MEB présentant les défauts de surface de type V sur un échantillons de GaN élaboré sur sapphir*

On observe sur la figure 1.25 des dépressions (points noirs) qui correspondent aux points d'émergence des dislocations traversantes observées sur la figure 1.24. Par ailleurs, la forme de type pyramidale inversée à base hexagonale est directement liée à la structure cristalline du GaN. Les dislocations observées sur l'image AFM de la figure 1.25 sont majoritairement des dislocations de type a (coin). Les dislocations peuvant se déplacer hors de leur plan de "création" dans le cas de températures de croissance relativement élevées (montée des dislocations).

b Mosaïcité

La croissance hétéroépitaxiale des films de nitrures d'élèment III peut être modélisée comme un ensemble de micro-structures colonaires désorientées les unes par rapport aux autres (figures 1.28 et 1.27) et définies principalement par quatre paramètres qui sont :

- l'inclinaison par rapport à l'axe c (tilt),
- la rotation autour de l'axe c (twist),
- la longueur de cohérence verticale,
- la longueur de cohérence latérale.

La diffraction des rayons X permet d'accéder aux valeurs de l'inclinaison (tilt) et de la rotation (twist) des micro-structures colonaires. Il est ainsi possible d'obtenir une indication sur le nombre et le type de dislocations de type mixtes (dues au tilt) ou coin (due au twist) comme on peut le voir en annexe E.

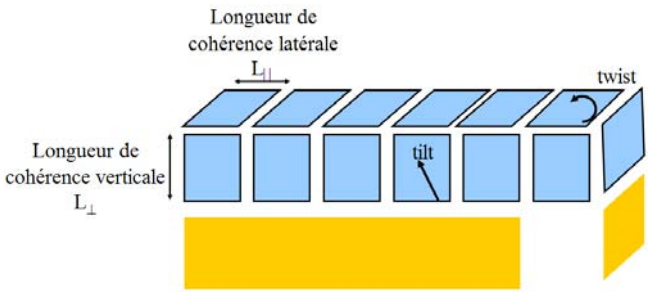


FIGURE 1.27 – *Représentation des microstructures colonaires.*

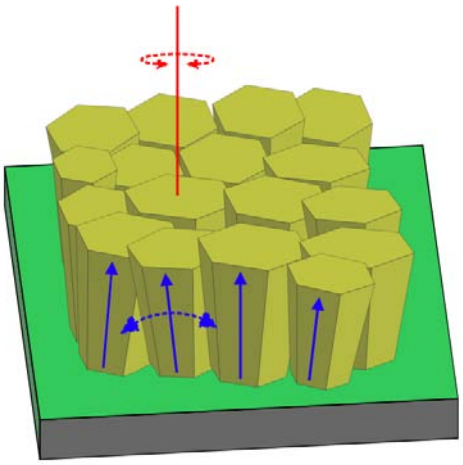


FIGURE 1.28 – *Représentation de la mosaïcité d'une couche de nitrure (adapté de [56]).*

1.2 Cellules solaires : présentation et état de l'art

L'électricité photovoltaïque (PV) est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité au moyen des photopiles. Parmi les principaux avantages par rapport aux autres sources d'énergie on peut citer :

- une maintenance facile et non excessive des modules qui ne présentent pas de dégradation notable dans le temps,
- des systèmes non polluants et sans risques,
- la facilité d'intégration aux habitations,
- la fiabilité et durabilité des modules dans des milieux hostiles.

L'étude du phénomène PV a fait son apparition dès le début du siècle dernier mais n'a vu son application industrielle qu'après la seconde guerre mondiale sous forme de panneaux solaires alimentant les premiers satellites. C'est la crise mondiale de l'énergie des années 1970 qui a poussé les chercheurs à s'orienter vers une utilisation de cette énergie pour la production de l'électricité à usage terrestre. Ceci est d'autant plus avantageux pour une utilisation en sites isolés ou dans les pays en voie de développement pour lesquels les implications économiques et sociales peuvent se révéler très importantes.

Dans le monde, le parc solaire photovoltaïque (PV) croît en moyenne de 35% par an depuis 1998. Fin 2012, la capacité totale installée était évaluée à près de 102156MW, contre 1500MW en 2000, comme le montre la figure 1.29. La croissance du marché serait satisfaisante pour n'importe quel produit conventionnel mais, dans le cas du photovoltaïque elle s'avère insuffisante par rapport aux objectifs. En effet, le taux de croissance actuel ne permettrait au

photovoltaïque d'occuper une part importante de la demande en énergie mondiale que dans la deuxième moitié du siècle, la principale raison de cette faible pénétration étant le prix de revient encore élevé et les problèmes de stockage.

Bien que différentes filières technologiques se partagent le marché du PV, la figure 1.30 montre que c'est toujours le silicium cristallin qui en occupe la plus grosse part répartie presque équitablement entre le silicium monocristallin et polycristallin.

Néanmoins, dans un souci de réduction des coûts, d'autres filières, telle que celle des photopiles en couches minces enregistrent des progrès rapides grâce à certaines de leurs propriétés intrinsèques et plus particulièrement :

- la faible quantité de matière nécessaire (environ cent fois moins que pour le silicium cristallin) grâce à la forte absorption optique de certains matériaux,
- les modules qui peuvent être fabriqués sur de grandes surfaces unitaires,
- les faibles épaisseurs des couches élaborées avec des vitesses de croissance plus faibles compatibles avec des processus de fabrication utilisant des températures moins élevées.

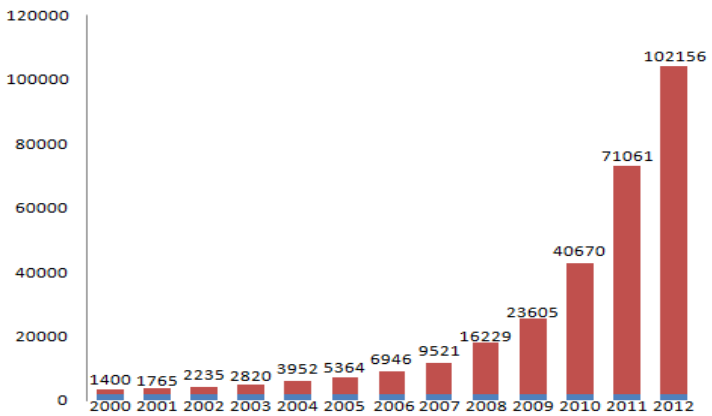


FIGURE 1.29 – *Évolution de la capacité mondiale des modules photovoltaïque jusqu'en* 2012 *(Production de modules en* MW*).*

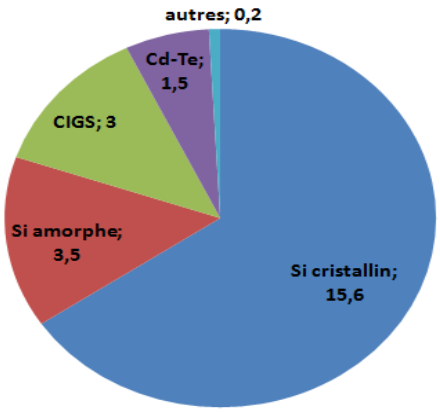


FIGURE 1.30 – *Répartition du marché photovoltaïque en 2012 par technologies en* GW.

Un état de l'art des principales filières pour le photovoltaiques est présenté en détail dans l'annexe A.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes interessé au matériau InGaN qui présente un fort potentiel pour la réalisation de cellules solaire depuis une dizaine d'année, notamment avec la révision de la valeur du gap de l'InN en 2003 par Wu et al [25]. Cet alliage se caractérise par un gap direct pouvant varier de $0,77$eV (gap de l'InN) à $3,4$eV (gap du GaN) couvrant, ainsi la totalité du spectre solaire, comme on peut le constater sur la figure 1.31.

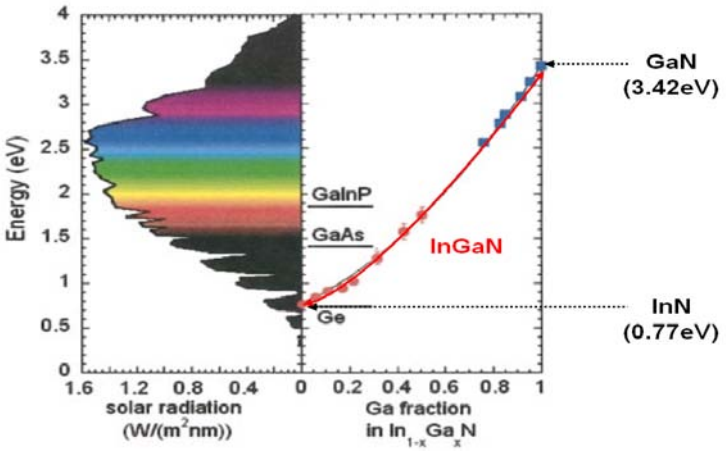


FIGURE 1.31 – *Variation du gap de l'alliage $In_{1-x}Ga_xN$ dans la gamme du spectre solaire [57].*

Dans la suite, nous allons présenter les potentialités de l'alliage InGaN pour les cellules multijonctions, les cellules tandem à hétérojonction ainsi que l'état de l'art de la filière InGaN simple jonction.

1.2.1 Interêt de l'InGaN pour les cellules multijonctions

Le tableau 1.9 regroupe les valeurs théoriques des rendements de conversion obtenus dans le cas de structures multijonctions comportant entre 1 et 7 sous-cellules à base d'InGaN sous un spectre AM1.5. On pourrait ainsi obtenir un rendement de 33,68% pour une cellule simple jonction dont la couche active possèderait un gap égal à 1,34eV et, un rendement de 51,58% pour une triple-jonction possédant des gaps de 0,94 ; 1,37 et 1,90eV. Pour une cellule comportant 7 jonctions, le rendement maximum pourrait atteindre 60.78%.

TABLE 1.9 – *Résultats de simulation pour des cellules multi-jonctions possédant entre 1 et 7 sous cellules sous un spectre AM1.5 [58].*

Sous un spectre AM1.5								
E_{g1}	E_{g2}	E_{g3}	E_{g4}	E_{g5}	E_{g6}	E_{g7}	E_{g8}	Rendement[%]
1,34								33,68
0,94	1,60							45,71
0,94	1,37	1,90						51,58
0,71	1,11	1,49	2,00					55,31
0,70	1,01	1,33	1,67	2,14				57,61
0,69	0,96	1,20	1,47	1,79	2,24			59,41
0,69	0,93	1,14	1,37	1,60	1,90	2,33		60,78

La figure 1.32 présente le diagramme de bande théorique d'une structure à base d'InGaN comportant 10 sous-cellules. On observe que le bas de la bande de conduction de la cellule n se trouve au même niveau énergétique que le haut de la bande de valence de la cellule

$n-1$, formant ainsi une jonction tunnel. La figure 1.33 montre qu'à partir de 5 jonctions, le rendement de conversion théorique de cette structure est situé autour 50%. La différence entre ces valeurs et celles données dans le tableau 1.9 peuvent être expliquées par la valeur du gap de chaque sous-cellule constituant la structure mais aussi par le type de jonction entre les différentes sous-cellules.

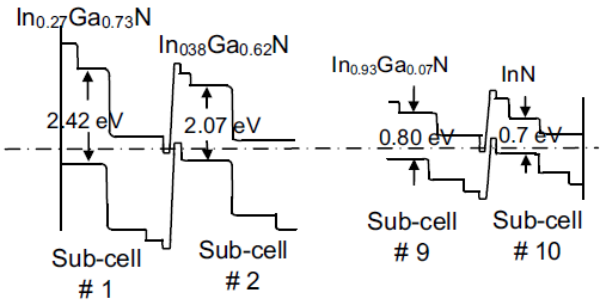


FIGURE 1.32 – *Diagramme de bande d'une structure 10 jonctions à base d'InGaN [59]*

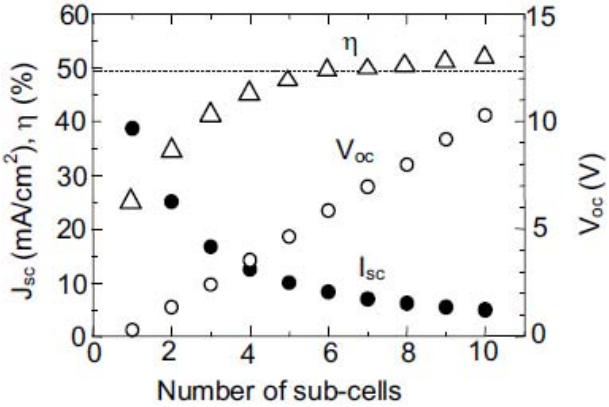


FIGURE 1.33 – *Rendement et propriétés électriques de structure InGaN en fonction du nombre de sous-cellules [59]*

1.2.2 Intérêt de l'InGaN pour les cellules tandem (hétérojonction)

Kurtz et al. [60] ont démontré qu'une cellule solaire tandem $P-In_{0,5}Ga_{0,5}N/N-In_{0,5}Ga_{0,5}N/P-Si/N-Si$ dont les matériaux ont des gaps respectifs de $1,1$ et $1,75$eV peut atteindre un rendement théorique de 39%. Par ailleurs, cette structure avec environ 50% d'indium bénéficie d'un alignement de bandes avantageux comme l'ont montré les travaux de Hsu et al [61] présentés sur la figure 1.34. Dans ce cas, le bas de la bande de conduction de l'InGaN se trouve à la même énergie que le haut de la bande de valence du silicium formant ainsi une jonction ohmique de faible résistance. Il est ainsi possible d'atteindre en théorie 31% de rendement pour un gap d'InGaN de $1,65$eV et une épaisseur de silicium de 20µm, comme on peut le voir sur la figure. 1.35 [61]. Récemment, Gazai et al. [62] ont rapporté un rendement de $9,74\%$ pour une cellule à hétérojonction $Al_{0,08}In_{0,08}Ga_{0,84}N/Si$.

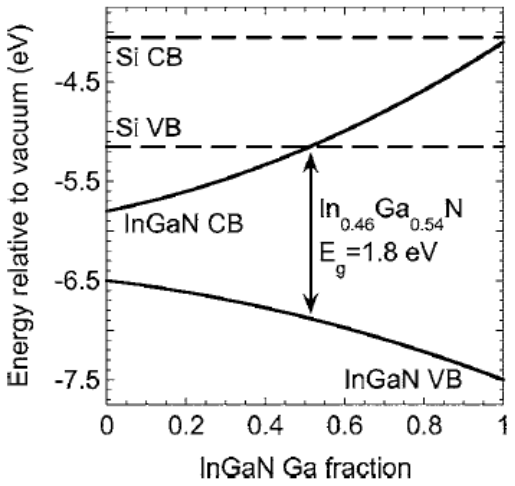


FIGURE 1.34 – *Diagramme d'énergie montrant les bandes de valence et de conduction de l'InGaN en fonction de la concentration de gallium. Les traits pointillés représentent les bandes de valence et de conduction du silicium [61]*

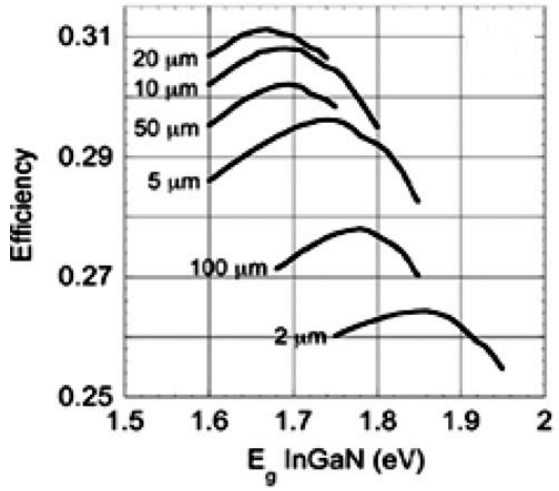


FIGURE 1.35 – *Calcul de rendement d'une cellule solaire haute qualité InGaN/Si à deux jonctions en fonction du gap de l'InGaN. les différentes courbes représentent les rendements en fonction de l'épaisseur du silicium [61]*

1.2.3 Etat de l'art des cellules solaires à base d'InGaN

Les cellules solaires à base d'InGaN ont suscité de nombreuses études dont les résultats le plus remarquables sont présentés ci-après.

1.2.3.1 Cellules hétérojonction pin

En 2007, Jani et al. [63] ont élaboré une cellule PV dont les caractéristiques sont une tension en circuit ouvert (V_{co}) de $2,4$V, une densité de courant de court-circuit (J_{sc}) de $3,7$mA/cm^2 et un facteur de remplissage (FF) de 0,78. Ces valeurs ont été obtenues pour un spectre solaire amplifié dans la gamme UV dont la puissance incidente n'a pas été précisée. Le schéma de la structure est presenté sur la figure 1.36 et la caractéristique courant-tension asssociée sur la figure 1.37.

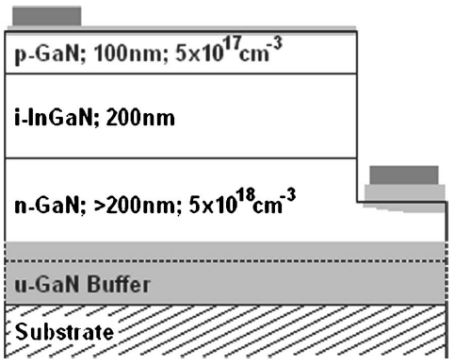


FIGURE 1.36 – *Schéma de la cellule solaire pin en double hétérojonction proposée par Jani et al. [63]*

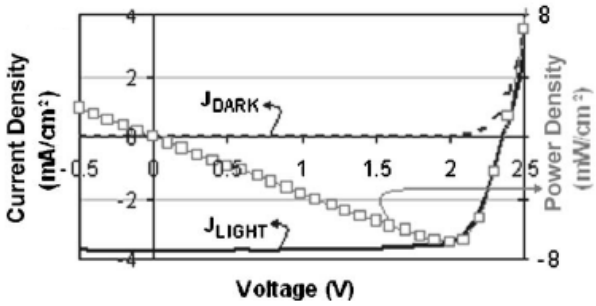


FIGURE 1.37 – *Caractéristique courant-tension obtenue par Jani et al. [63] montrant un rendement de* $6,93\%$ *avec un* V_{co} *de* $2,4$V, *un* J_{cc} *de* $3,7$mA/cm^2 *et un FF de* $0,78$.

En 2008, Neufeld et al. [64] ont également rapporté des résultats intéressants avec un V_{co} de 1,81V, un J_{cc} de 4,2mA/cm^2 et un FF de 0,753, donnant une puissance maximum de 5,7mW/cm^2 (rendement de 4,4%) sous un spectre AMo. Le schéma de la structure et la caractéristique $I_{sc}(V)$ associée sont donnés respectivement sur les figures 1.38 et 1.39.

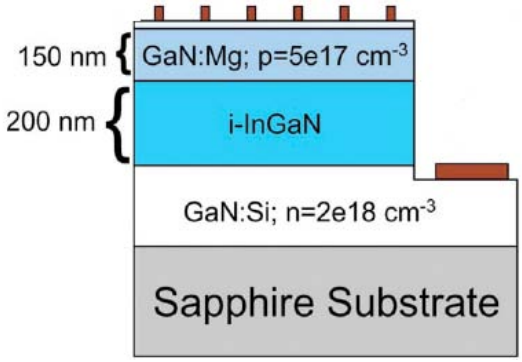


FIGURE 1.38 – *Schéma de la cellule solaire pin en double hétérojonction proposée par Neufeld et al. [64]*

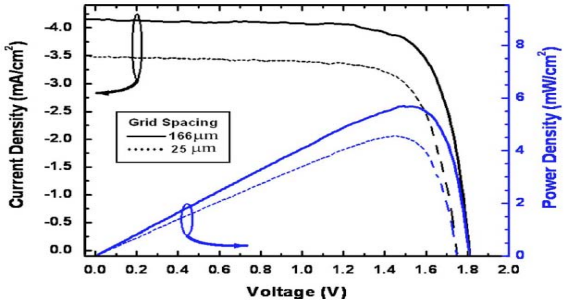


FIGURE 1.39 – *Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire pin à base d'InGaN/GaN obtenue par Neufeld et al. [64] sous un spectre AMo pour différentes configurations de contacts.*

En 2012, Tran et al. [65] ont étudié une cellule photovoltaïque composée d'une couche active de 300nm d'$In_{0,4}Ga_{0,6}N$ (Fig. 1.40) dont le rendement de conversion atteint 7%. Bien que cette valeur soit la plus elevée à ce jour, elle reste faible en comparaison des résultats obtenus pour d'autres filières PV en couches minces. La différence entre la valeur du rendement théorique (dans ce cas 26%) et expérimental est principalement expliquée par une grande variation de la composition en indium responsable de l'allure multi-pic du spectre de PL de la figure 1.41. Ce comportement est causé par le phénomène de séparation de phase qui se produit systématiquement dans le cas de couches InGaN "épaisses" et riches en indium.

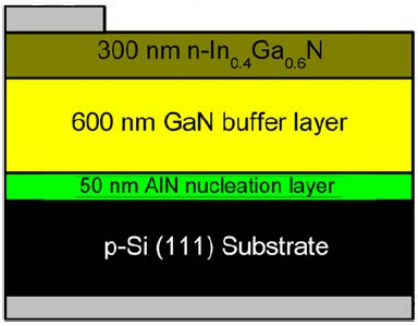


FIGURE 1.40 – *Schéma de la cellule solaire pin à hétérojonction $n-In_{0,4}Ga_{0,6}N/p-Si$ proposée par Tran et al. [65].*

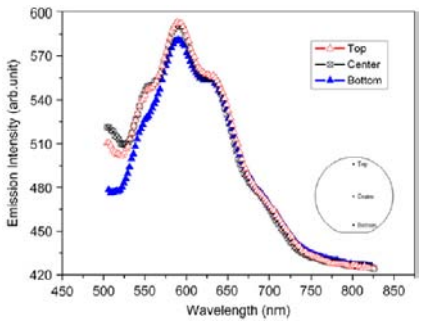


FIGURE 1.41 – *Spectres de PL en fonction de longueur d'onde.*

1.2.3.2 Cellules homojonction pin

En 2009, Zeng et al. [66] ont proposés des cellules solaires pin uniquement à base d'InGaN dans le but d'augmenter le taux d'incorporation en indium et l'épaisseur des couches mais

aussi de résoudre le problème de la formation d'un contact ohmique entre le métal et le GaN de type P. Les figures 1.42 et 1.43 présentent la structure de cette cellule solaire et les caractéristiques électriques associées.

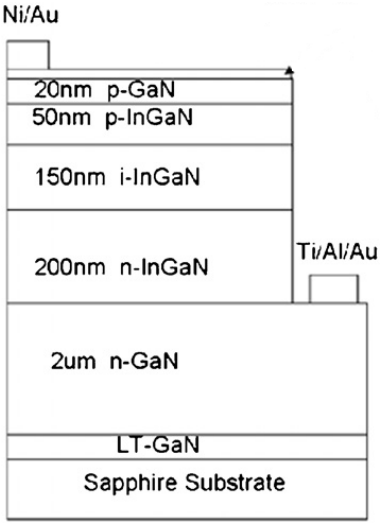


FIGURE 1.42 – *Schéma de la cellule solaire pin à double hétérojonction proposée par Zeng et al. [66]*

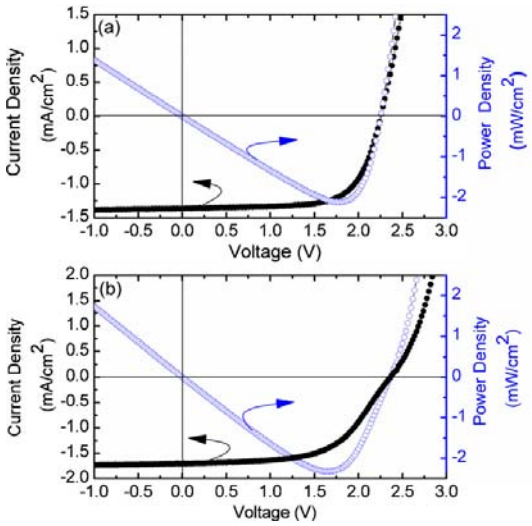


FIGURE 1.43 – *Caractéristiques $J-V$ et $P-V$ de la cellule solaire P-i-N à base d'InGaN avec différents configuration de contact semi-transparent.*

Par ailleurs, Cai et al. [67] ont étudié les caractéristiques courant-tension de cellules à homojonction P-InGaN/i-InGaN/N-InGaN en fonction du pourcentage d'indium (0,02<x<0,15). Les meilleures performances sont atteintes pour les cellules possédant le moins d'indium, soit $\eta = 5,14\%$ pour un incorporation de 4% d'indium, la qualité cristalline du matériau InGaN "épais" étant toujours au coeur du problème. Les figures 1.44 et 1.45 présentent la structure de cette cellule solaire et les caractéristiques électriques associées.

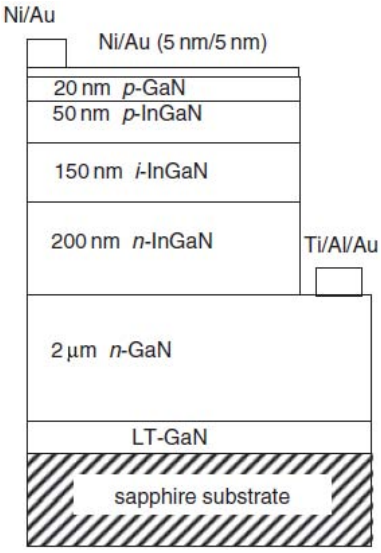


FIGURE 1.44 – *Schéma de la cellule solaire pin proposée par Cai et al. [67]*

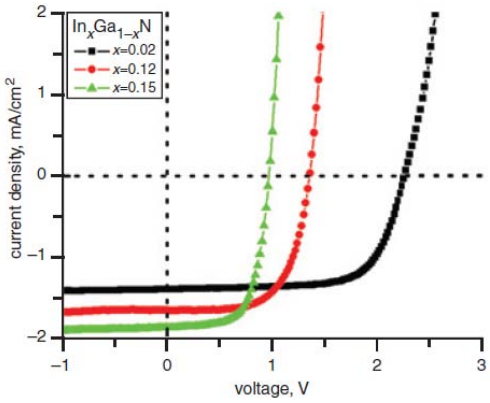


FIGURE 1.45 – *Caractéristiques $J-V$ de la cellule solaire P-i-N à base d'InGaN en fonction compositions d'indium.*

En 2013, Islam et al. [21] ont élaboré une structure homo-jonction $In_{0,16}Ga_{0,84}N$ de type $n^+ - p$ sur $0,65\mu m$ de GaN. Sous (AM 1.5), ces auteurs obtiennent une tension en circuit ouvert de $1,4V$ et une densité de courant de court-circuit de $0,25mA/cm^2$. Pour améliorer les performances et augmenter les photons solaires capturés, le dispositif est ensuite fabriqué sur un substrat de GaN épais avec une incorporation en indium de 25%. Les caractéristiques de cette cellule solaire élaborée par MOVPE présentent une tension en circuit ouvert de $1,5V$ et une densité de courant à court-circuit de $0,5mA/cm^2$ d'où un rendement de conversion très faible $\eta < 1\%$. Les figures 1.46 et 1.47 présentent la structure de cette cellule solaire et les caractéristiques électriques associées.

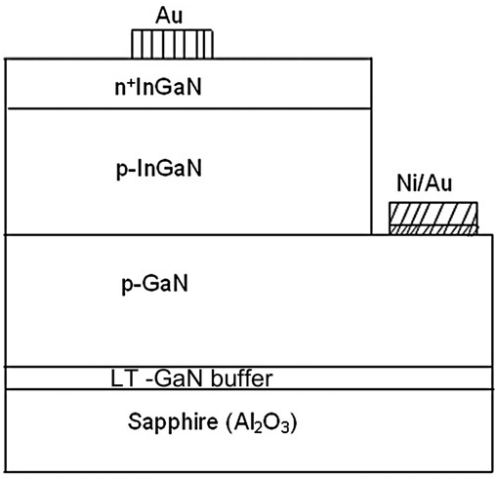


FIGURE 1.46 – *Schéma de la cellule solaire pin homojonction proposée par Islam et al. [21]*

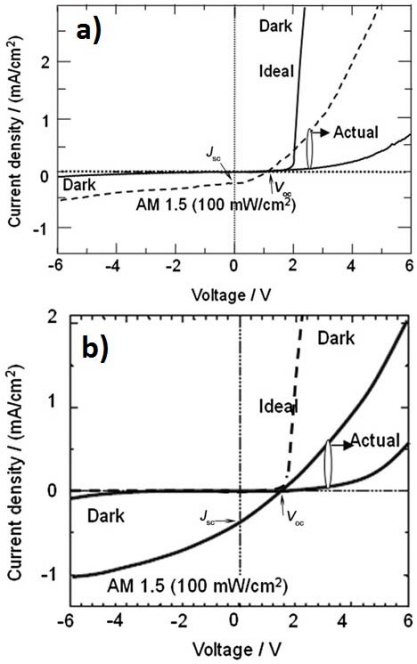


FIGURE 1.47 – *Caractéristiques $J - V$ de la structure comprenant une couche active a) $In_{0,25}Ga_{0,75}N$ et b) $In_{0,16}Ga_{0,84}N$.*

Le tableau 1.10 synthétise les données de la littérature concernant les cellules solaires à base d'InGaN. Pour chaque type de structure nous avons reporté non seulement les caractéristiques électriques mais aussi les propriétés morphologiques, structurales et optiques. La principale limitation à l'amélioration du rendement réside dans la difficulté d'obtenir des couches InGaN contraintes "épaisses" et riches en indium comme l'on montré les études réalisées sur toute la gamme de composition en indium par El-masry et al. [68], Pantha et al. [69] et Ploch et al. [70] dans le cas des couches InGaN élaborées par MOVPE et par Singh et al. [39] et Tabata et al. [71] dans le cas des couches InGaN élaborées par MBE.

TABLE 1.10 – *État de l'art de cellule solaire à base d'InGaN sur substrat GaN/Al_2O_3.*

Épaisseur	*In*%	Rendement	Remarques	Ref.
			Structures pin hétérojonctions à base d'InGaN	
60nm (AM1.5)	12%	1,57%	-transmission et reflection	Matioli 2011 [72]
		1,16%	-couches de p-GaN élaborées sous différentes T	
			-influence du RMS sur l'absorption	
90nm	11%	1,41%	-croissance MBE	Lang 2011 [73]
			-caractérisations vs épaisseur de p-GaN	
			-InGaN complétement contraint (HR-XRD)	
			-surface 2D (AFM)	
200nm (AM0)	12%	4,6%	-InGaN contraint (HR-XRD)	Neufeld 2008 [64]
		5,7%	-un seul pic d'InGaN à 412nm (PL)	
150nm (AM1.5)	10%		-InGaN contraint (HR-XRD)	Zheng 2008 [74]
			-aucune séparation de phase (PL)	
200nm	4%		-séparation de phase (PL)	Jani 2007 [75]
	5%		-grande résistance de contact (I-V)	
			-bonne qualité crystalline (HR-XRD)	
			Structures pin homojonctions à base d'InGaN	
InGaN homo (AM1.5)	16%	$< 1\%$	-$V_{oc} = 1,4$V et $J_{sc} = 0,25mA.cm^{-2}$	Islam 2013 [21]
	25%		-$V_{oc} = 1,5$V et $J_{sc} = 0,5mA.cm^{-2}$	
InGaN homo (AM1.5)	17%		-$V_{oc} = 1,47$V et $J_{sc} = 0,26mA.cm^{-2}$	Jampana 2010 [76]
200nm	4%	5,14%	-séparation de phase (PL)	Cai 2009 [67]
	5%		-grande résistance de contact (I-V)	
			-bonne qualité crystalline (HR-XRD)	
50/150/200 (nm)	2%		-FWHM augmente avec l'indium (HR-XRD)	Cai 2009 [77]
	5%		-$V_{oc} = 2,5$V diminue avec le taux d'indium	
	12%			
80/300/800 (nm)	$< 0,3\%$		-$V_{oc} = 2,5$V et $FF = 61\%$ (MBE)	Chen 2008 [78]
InGaN homo	18%		-$V_{oc} = 0,43$V, $FF = 0,57$ et $J_{sc} = 0,04mA.cm^{-2}$	Yang 2007 [79]

1.2.3.3 Cellules InGaN/GaN MQWs

Dans l'optique d'augmenter l'épaisseur des couches d'InGaN et l'incorporation d'indium des multi-puits quantiques (MQW pour Multiple Quantum Wells) InGaN/GaN ont été développés en tant que couche active [80–83]. Ces MQWs sont généralement déposés entre deux couches de GaN de type P et N. Le principal avantage de ce type de structure réside dans une amélioration de la qualité cristalline du matériau InGaN puisque ce dernier est contraint, n'étant déposé que sur de faibles épaisseurs et bien en dessous de l'épaisseur critique de relaxation des contraintes. Le tableau 1.11 synthétise les caractéristiques des cellules InGaN à multi-puits-quantiques. À ce jour, le meilleur rendement de conversion de 2,95% est bien inférieur aux données théoriques annoncant 35% [84]. Les recombinaisons radiatives et la réabsorption des photons dans les structures MQWs favorise le choix des couches simple d'InGaN épaisses pour les applications photovoltaïques. La structure développée par Dahal et al. [83] ainsi, que les rendements de conversion expérimentaux associés sont présentés sur les figures 1.48 et 1.49.

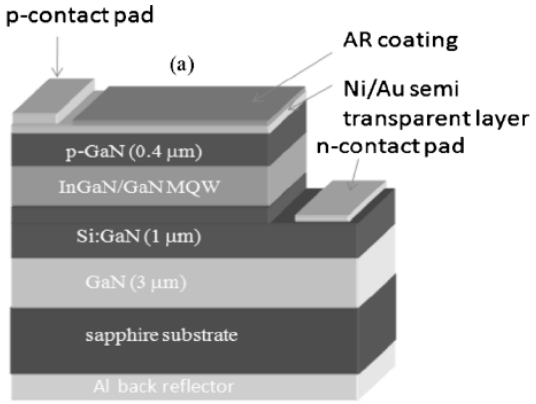


FIGURE 1.48 – *Schéma de la cellule solaire pin MQWs avec 12 périodes $InGaN(3\text{nm})/GaN(17\text{nm})$ proposée par Dahal et al. [83]*

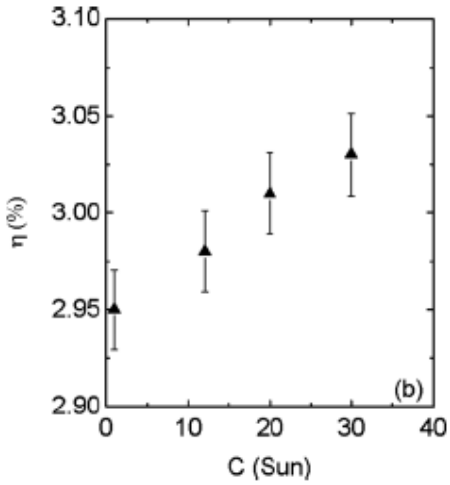


FIGURE 1.49 – *Rendements de conversion, η, en fonction de la concentration solaire, C.*

.

TABLE 1.11 – *État de l'art des cellules solaires à base de multipuits quantiques (MQWs) d'InGaN élaborées sur substrat GaN/Al_2O_3 par la technique MOVPE.*

Structures	In%	Remarques	Ref.
10 InGaN(2, 2nm)		-puits GaN élaborés à basse température	Hu 2012 [85]
/GaN-cap(1, 5 − 3nm)		-barrière GaN élaborés à haute température	
/GaN-barrier(4, 5 − 3nm)		-longueur de pic se déplace vers le rouge de 507 à 527nm	
		Vs de l'épaisseure du puit de GaN (1, 5; 2; 3nm).	
10 InGaN(2, 5nm)/GaN(14, 5nm)		- $\eta = 2,13\%$ pour 1 soleil et 2, 23% pour 150 soleils	Yang 2011 [86]
11 InGaN(3nm)/GaN(16nm)	35%	- $\eta = 2,95\%$ pour 1 soleils et 3, 03% pour 30 soleils	Dahal 2010 [83]
8 InGaN(3nm)/GaN(8nm)	30%	-FWHM augmente pour des composition en indium de	Dahal 2009 [80]
		$0,2 < x < 0,5$ (ω-scanXRD)	
	40%	-caractéristiques de la structure à base de $In_{0,4}Ga_{0,6}N$	
		sont inférieurs à celles de $In_{0,3}Ga_{0,7}N$ (I-V)	
5 GaN(7nm)/InGaN(3nm)		rendement à 340°C :	Jeng 2009 [82]
	20%	-$\eta = 0,79\% - 1,06\%$ (476nm)	
	28%	-$\eta = 0,65\% - 1,02\%$ (534nm)	

CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les principales propriétés des nitrures d'élément III et plus particulièrement de l'InGaN. Nous avons aussi abordé la problématique de la croissance hétéro-épitaxiale de ce matériau qui présente des défauts préjudiciables à la réalisation des cellules solaires au-delà d'une certaine épaisseur et composition en indium. L'état de l'art des cellules PV à base d'InGaN montre que ce matériau possède des atouts non négligeables, pour la réalisation de cellules solaires haut rendement.

Méthode expérimentale : Cathodoluminescence

2

Sommaire

2.1 Microscope électronique à balayage . . . 45
2.1.1 Principe de l'interaction électron-matière . . . 45
2.1.2 Dispositif expérimental . . . 47
2.1.3 Etude morphologique (SE2) . . . 51
2.2 Cathodoluminescence . . . 53
2.2.1 Principe . . . 53
2.2.2 Intérêt de la technique . . . 55
2.2.3 Les différents modes d'acquisition spectrale . . . 56
2.2.4 Système expérimental . . . 56
2.3 Modélisation analytique des spectres de cathodoluminescence . . . 59
2.3.1 Coefficient d'absorption α . . . 59
2.3.2 Luminescence dans le matériau L_{um} . . . 61
2.3.3 Détermination de la concentration des porteurs minoritaires . . . 62
2.4 Simulation . . . 68
2.4.1 Simulation en fonction de la tension d'accélération . . . 68
2.4.2 Simulation en fonction du courant au niveau de l'échantillon . . . 69
2.4.3 Simulation en fonction du diamètre du faisceau électronique . . . 70
2.5 Modélisation Monte-Carlo . . . 70
2.5.1 Calcul de la poire d'interaction . . . 71
2.5.2 Interactions du faisceau d'électrons avec l'échantillon . . . 71
2.5.3 Algorithme . . . 72
2.5.4 Perte d'énergie suite aux collisions . . . 76
2.5.5 Simulation . . . 77
2.6 Procédure expérimentale . . . 78
2.6.1 Préparation des échantillons . . . 78
2.6.2 Conditions opératoires . . . 79
2.6.3 Analyse spectrale . . . 79
2.6.4 Cartographies hyperspectrales de CL . . . 80
Conclusion . . . 82

Ce chapitre est dédié à la technique de caractérisation de base de cette thèse, à savoir le système de cathodoluminescence couplé à la microscopie électronique à balayage. L'utilisation combinée de ces deux méthodes d'analyse permet d'obtenir une corrélation jusqu'à l'échelle micrométrique entre les propriétés structurales et optiques des couches minces.

La première partie du chapitre concerne le principe de l'interaction électrons-matière dont ces deux techniques sont issues. Dans la suite, nous présentons plus particulièrement l'appareillage de CL ainsi que les divers modèles permettant de simuler les spectres de CL dont l'intensité peut varier en fonctions de divers paramètres expérimentaux tels que la valeur de la tension d'accélération ou de l'intensité du faisceau électronique. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux conditions expérimentales typiques que nous utilisons pour l'analyse de nos matériaux nitrures.

2.1 Microscope électronique à balayage

2.1.1 Principe de l'interaction électron-matière

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface d'un échantillon. Sous l'impact de ce faisceau primaire, il y a émission de plusieurs rayonnements et particules qui pourront être analysés par des détecteurs adéquats. La figure 2.1 présente les principaux rayonnements et particules issus de cette interaction électron-matière. Par ailleurs, on observe qu'un certain volume est balayé lors de l'interaction (Fig. 2.2). En réalité, un électron ne transmet pas son énergie de manière constante selon l'énergie qu'il possède initialement. La trajectoire d'un électron peut donc être décrite comme une succession de libres parcours rectilignes formant des angles de diffusion dépendant des interactions de cet électron avec la matière. La loi de Bethe, que nous verront en détail dans le paragraphe 2.5.4 permet d'établir le chemin moyen parcouru entre chaque interaction en fonction de la probabilité pour qu'un type d'interaction se produise et l'énergie initiale de l'électron. Cette loi permet d'obtenir un volume d'interaction des électrons dans le matériau appelé "poire d'interaction".

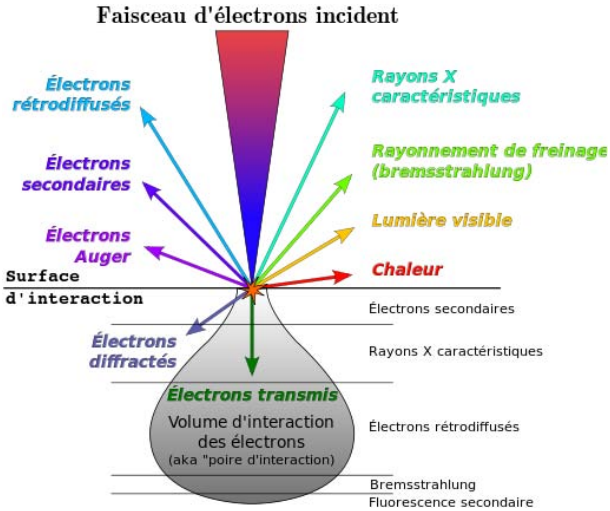


Figure 2.1 – *Représentation des signaux émis lors de l'interaction du faisceau électronique avec l'échantillon.*

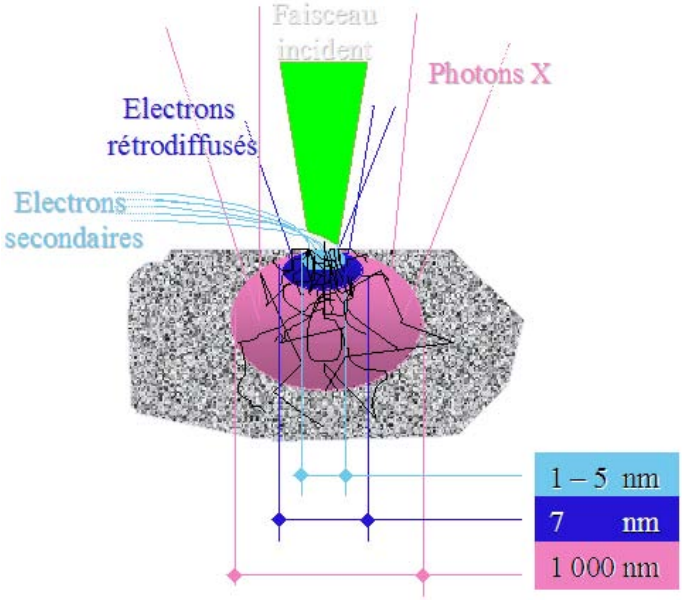


Figure 2.2 – *Représentation schématique de la taille de la poire d'interaction en fonction du type de signal généré.*

La quantification des rayonnements et particules produits lors de l'interaction des électrons primaires avec un échantillon permet d'accéder à de nombreuses informations sur le matériau analysé comme nous allons le voir dans la suite.

☐ **Électrons secondaires (*SE*2 pour Secondary Electron) :**

Les électrons secondaires sont des électrons peu liés de la bande de conduction qui sont éjectés lors du choc des électrons primaires issus du faisceau électronique avec les atomes du matériau (Fig. 2.3). Un électron primaire va générer un ou plusieurs électrons secondaires de faible énergie (environ 50eV cf. Fig. 2.4) d'où une profondeur moyenne d'échappement de l'ordre de 5nm (Fig. 2.2). Les SE2 sont donc principalement issus des couches proches de la surface de l'échantillon c'est à dire d'une zone ou la topographie du matériau varie. La quantification de la quantité d'électrons secondaire éjectés permet ainsi d'obtenir une image de la morphologie de surface de l'échantillon.

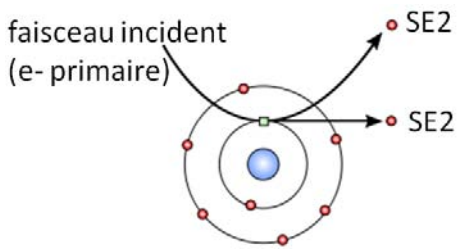


FIGURE 2.3 – *Représentation schématique de la génération des SE2*

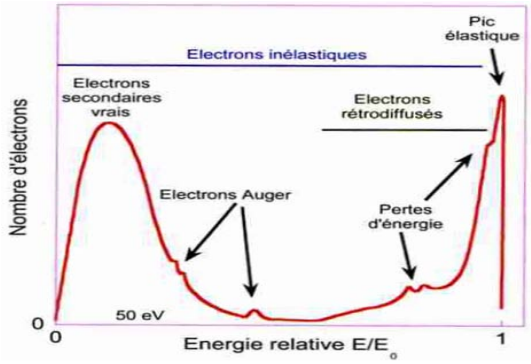


FIGURE 2.4 – *Energie relative des électrons produits dans un MEB*

☐ **Électrons rétrodiffusés (EBS pour Electron Back Scattered) :**

Les électrons rétrodiffusés sont issus de l'interaction élastique du faisceau d'électron primaire avec les noyaux des atomes du matériau analysé comme le montre la figure 2.5. L'énergie de ces électrons est relativement importante (environ 30keV) et ils sont donc émis de régions profondes de l'échantillon. Par ailleurs, ce type d'électrons est sensible au numéro atomique des atomes (les atomes lourds émettent plus d'électrons que les atomes légers) permettant ainsi une cartographie de composition ou de phase de l'échantillon.

☐ **Rayons X :**

Lorsque le rayonnement incident possède une énergie relativement importante, le choc des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon provoque l'ejection d'un électron d'une couche profonde. Lors du retour à l'état fondamental (désexcitation), un électron d'une couche périphérique vient combler le "trou" (lacune) créé par l'électron éjecté en perdant une quantité d'énergie sous forme de photons X (rayon X) (Fig. 2.6). L'analyse de ces rayons X permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon.

☐ **Électrons Auger :**

Lors de la désexcitation précedemment décrite, l'électron périphérique peut aussi transférer l'énergie qu'il a perdue à un autre électron périphérique de l'atome (donc peu énergétique) qui peut être à son tour éjecté ; c'est l'émission Auger (Fig. 2.7). Dans ce cas le photon-X émis est recapturé par l'atome lui même. L'analyse Auger permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

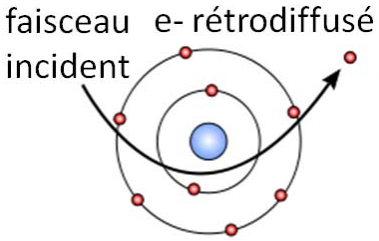


FIGURE 2.5 – *Représentation schématique du mécanisme de génération des électrons rétrodiffusés*

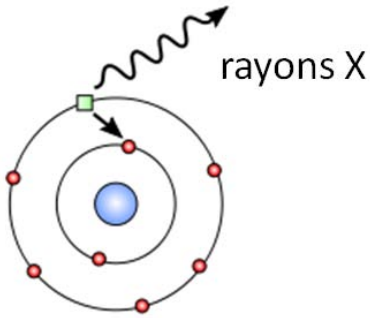


FIGURE 2.6 – *Représentation schématique de la génération des rayons X*

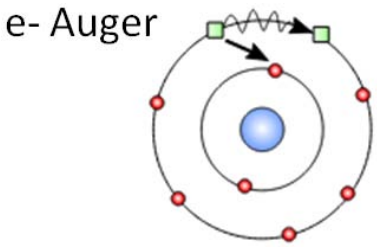


FIGURE 2.7 – *Représentation schématique du mécanisme de génération des électrons Auger.*

2.1.2 Dispositif expérimental

La figure 2.8 présente une photographie du microscope électronique de balayage (MEB) de modèle ZEISS Supra-TM 55 VP couplé au détecteur de cathodoluminescence (CL) de notre laboratoire.

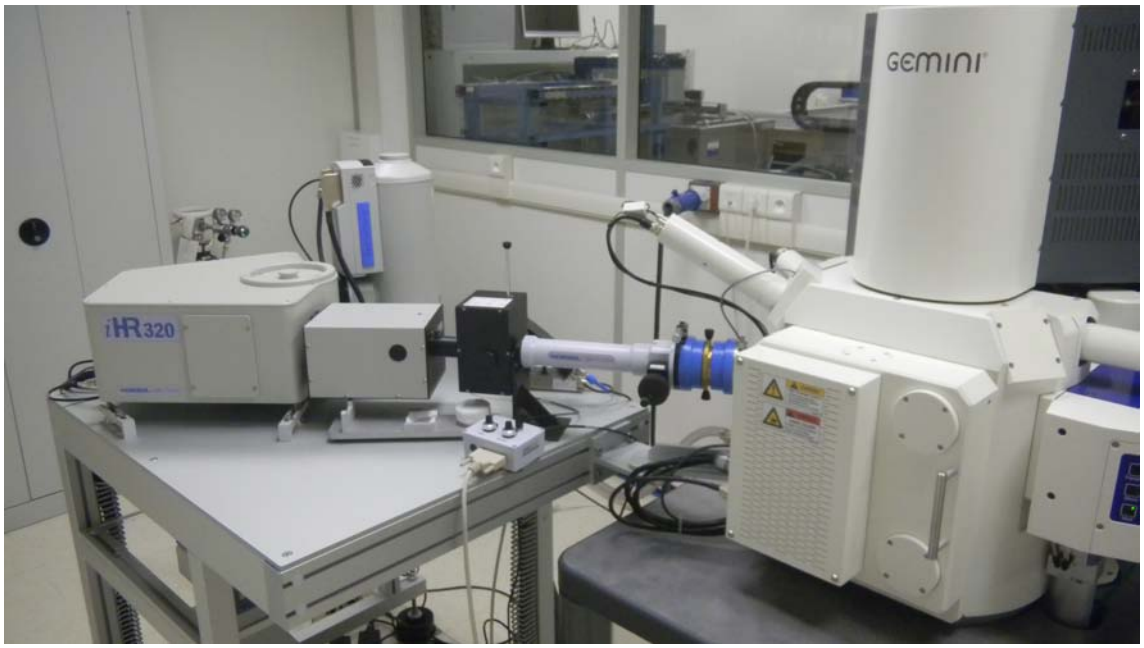


FIGURE 2.8 – *Microscope électronique à balayage ZEISS Supra-TM 55 VP avec colonne GEMINI couplé au détecteur de cathodoluminescence.*

Les principaux composant d'un MEB sont la colonne électronique et la chambre du microscope :

2.1.2.1 Colonne électronique

La colonne "Gemini" de notre microscope est présentée sur la figure 2.9. Les principaux éléments qui la compose sont les suivants :

☐ **Canon à effet de champ :**

L'utilisation de sources dites à «*Canon à émission de champ*» (Field Emission Gun) permet, par rapport aux sources thermoïonique (Voir annexe B.1), d'améliorer la brillance d'un facteur cent à mille. Elles procèdent par extraction directe ou amplification de l'extraction des électrons par l'application d'un champ électrique très intense sur la pointe qui diminue le travail de sortie des électrons. La différence de potentiel E_0 entre la cathode et l'anode représente l'énergie du faisceau (tension d'accélération), et peut varier de quelques centaines d'eV (avec un effet de champ) à 25keV. Il existe deux types de canons à émission de champ :

- L'émission à champ froid (CFE pour Cold Field Emission), où la pointe reste à température ambiante.
- L'émission de champ assistée thermiquement (TFE pour Thermal Field Emission), où la pointe est portée à une température de 1800°K.

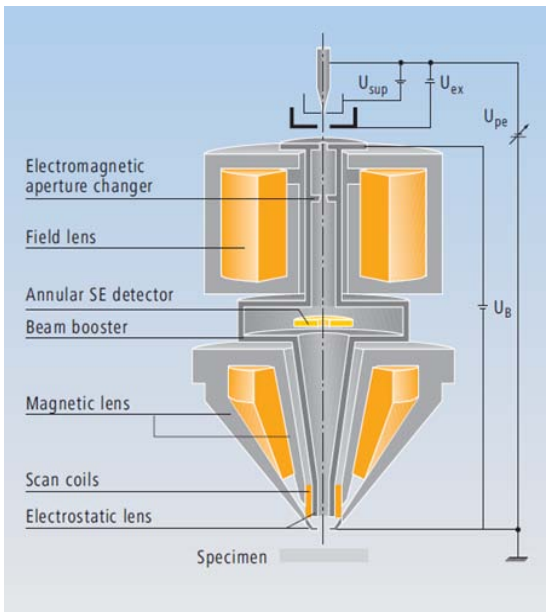


FIGURE 2.9 – *Schéma de la colonne GEMINI de notre MEB*

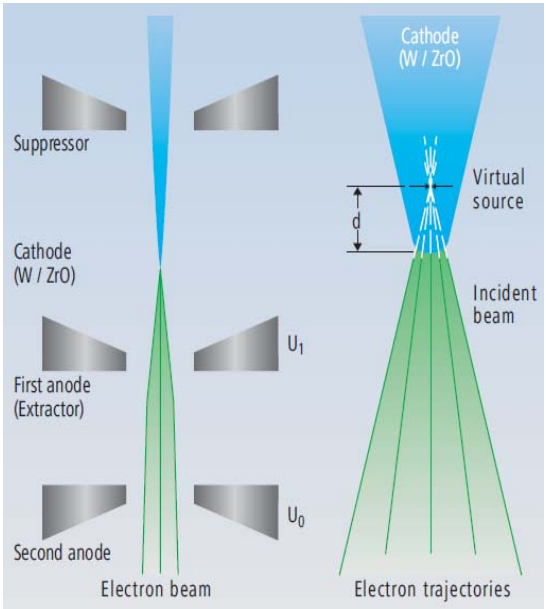


FIGURE 2.10 – *Schéma de la source d'électron dite "émission de champ par effet Schottky" utilisé dans notre MEB*

Nous utilisons ce deuxième type de canon appelé aussi canon à "émission de champ par effet Schottky (ECS)" (Fig. 2.10) qui présente l'avantage de combiner la brillance élevée et une faible énergie de propagation caractéristiques de l'émission à champ froid avec la stabilité élevée et le faible bruit de faisceau caractéristiques de l'émission thermoionique. L'autre avantage de ce type de source consiste en un courant d'émission 50 fois plus important réduisant ainsi drastiquement la sensibilité aux vibrations de l'environnement. Le tableau B.1 de l'annexe B.3 présente des informations détaillées sur les différentes sources d'électrons ainsi que la comparaison de leurs performances.

☐ **Les lentilles de focalisation magnétique :**

Le faisceau d'électrons, qui a généralement une énergie allant de $0,1$keV à 25keV, est focalisé par des lentilles électromagnétiques sur l'échantillon. La taille du spot varie de $0,4$nm à 5nm de diamètre en fonction de la valeur de la tension d'accélération. Dans la lentille finale le faisceau est ensuite dévié selon les axes x et y par des paires de bobines de balayage ou des paires de plaques déflectrices lui permettant de balayer de façon matricielle une zone rectangulaire de la surface de l'échantillon.

2.1.2.2 La chambre du microscope :

La chambre, maintenue sous un vide de l'ordre de 10^{-6}mbar, contient le porte échantillon et différents détecteurs comme le montre la figure 2.11.

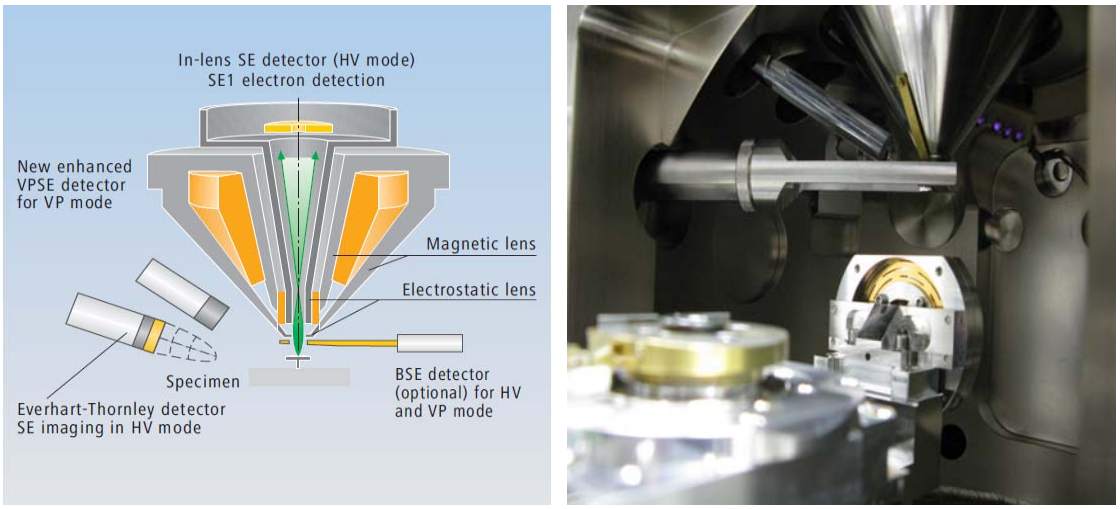


FIGURE 2.11 – *a) configuration des détecteurs dans le système sous pression variable SUPRA VP avec, 1) détecteur In-lens SE pour SE1 dans le mode vide poussée, 2) détecteur VPSE de SE en mode pression variable,3) détecteur Everhart-Thornley pour l'imagerie SE en mode pression variable, et 4) détecteur de BSE (optionnel) pour l'imagerie dans le vide poussée et la pression variable. b) Chambre de Microscope 55VP SUPRA^{TM} vue de l'intérieur.*

Notre microscope posséde un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley qui associe un scintillateur et un photomultiplicateur. Son schéma de principe est donné sur la figure 2.12.

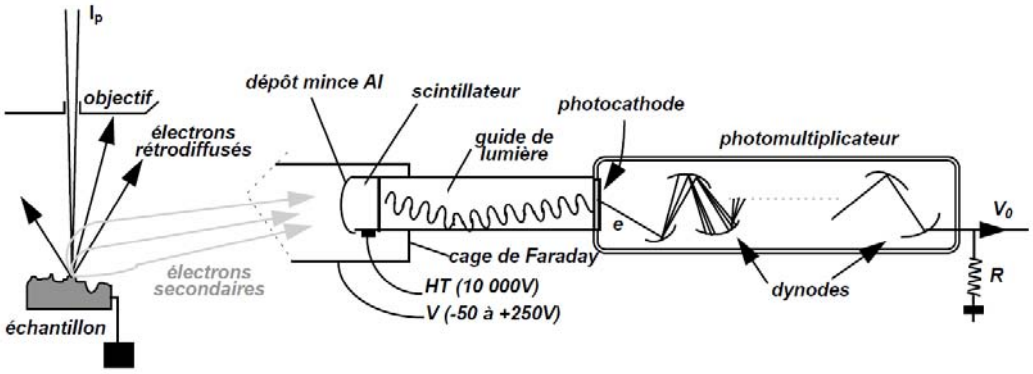


FIGURE 2.12 – *Schéma de principe du détecteur d'Everhart-Thornley*

En polarisant la cage de Faraday à +250V, il est possible de collecter l'ensemble des électrons secondaires, même ceux émis par des zones qui ne sont pas en vue directe du détecteur.

☐ **Le mode pression variable (VP)**

Une des particularités de notre système est la possibilité de maintenir la chambre sous pression variable grâce à quatre régions de régulation de pression (Fig. 2.13).

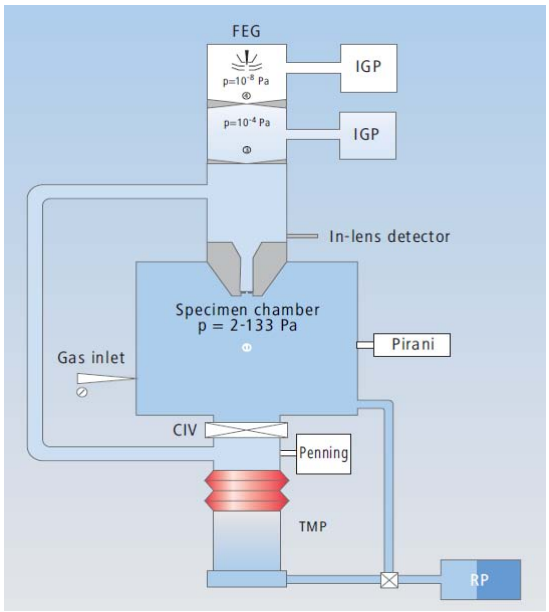


FIGURE 2.13 – *Schéma du système SUPRA^{TM} 55 VP montrant la répartition de pression dans le MEB.*

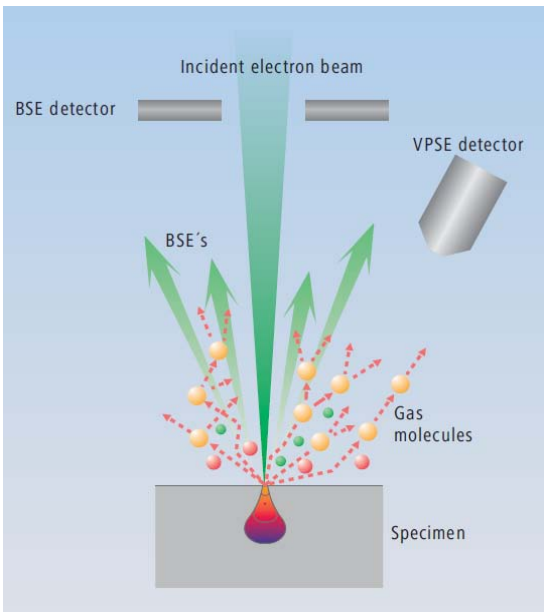


FIGURE 2.14 – *Schéma du processus d'interaction dans le système SUPRA^{TM} sous pression variable.*

En mode VP, la collision des électrons secondaires avec des molécules de gaz produit des ions positifs à proximité de la surface de l'échantillon qui vont neutraliser les électrons en excès sur la surface de l'échantillon (Fig. 2.14). Ce mode permet donc de caractériser des

échantillons semiconducteurs à très grand gap (très peu conducteurs) c'est à dire des matériaux où les charges sont difficilement évacuées.

2.1.3 Etude morphologique (SE2)

Le MEB permet d'obtenir une image haute résolution de la morphologie de surface d'un échantillon grâce aux $SE2$ issus du bombardement du matériau par les électrons primaires d'un faisceau électronique et dont la profondeur d'échappement est d'environ 5nm. Ces $SE2$ sont détectés via le détecteur Everhart-Thorney et convertis en un signal électrique.

Ce processus est réalisé en plusieurs point de l'échantillon par un balayage sur une zone de mesure en (x,y) donnée par l'utilisateur. L'analyse de la quantité de $SE2$ en chaque point permet de reconstruire une image de la morphologie de surface dont un exemple est donné sur la figure 2.15a. L'interprétation du contraste de couleur noir/blanc est présenté sur la figure 2.15b.

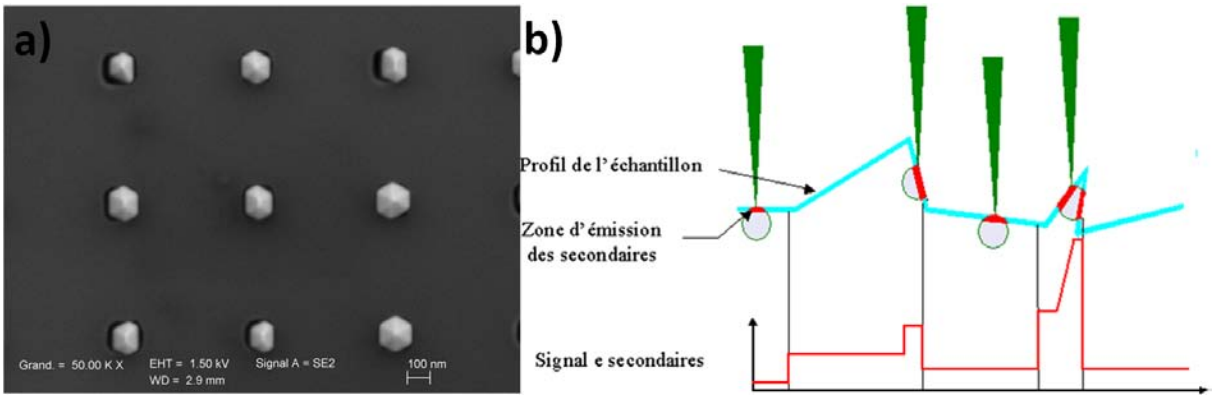


FIGURE 2.15 – *a) Image MEB d'une couche GaN épitaxiée sélectivement sur substrat SiC et b) Processus de balayage et origine du contraste noir/blanc de l'image SE2 précédente.*

L'intensité du signal de SE2 varie fortement avec l'angle d'incidence du faisceau : elle est maximale en incidence rasante et minimale en incidence normale (Fig. 2.15b). Ainsi, les hexagones de couleur claire observés sur la figure 2.15a correspondent à des zones dont la topographie est plus importante que la matrice (couleur sombre). Par ailleurs, pour obtenir une image de haute qualité de la morphologie de surface il est nécessaire de prendre en compte les paramètres suivants :

@ la distance de travail (WD pour working distance) :

La distance de travail correspond à la distance entre la lentille finale et la surface de l'échantillon (Fig. 2.16). De plus, l'échantillon peut être placé près de cette lentille pour améliorer la résolution latérale ou au contraire plus loin pour augmenter la profondeur de champ (cas

des échantillons à fort relief). Cependant, en augmentant la distance de travail, on augmente les abérrations sphériques. Pour l'imagerie des nitrures III-N nous travaillons typiquement avec une distance de travail de l'ordre de $2,5 - 6$mm. Cette valeur relativement faible, nous permet d'utiliser des tensions d'accélération du faisceau électronique peu élevées afin d'éviter l'accumulation des charges à la surface de nos matériaux grand gap.

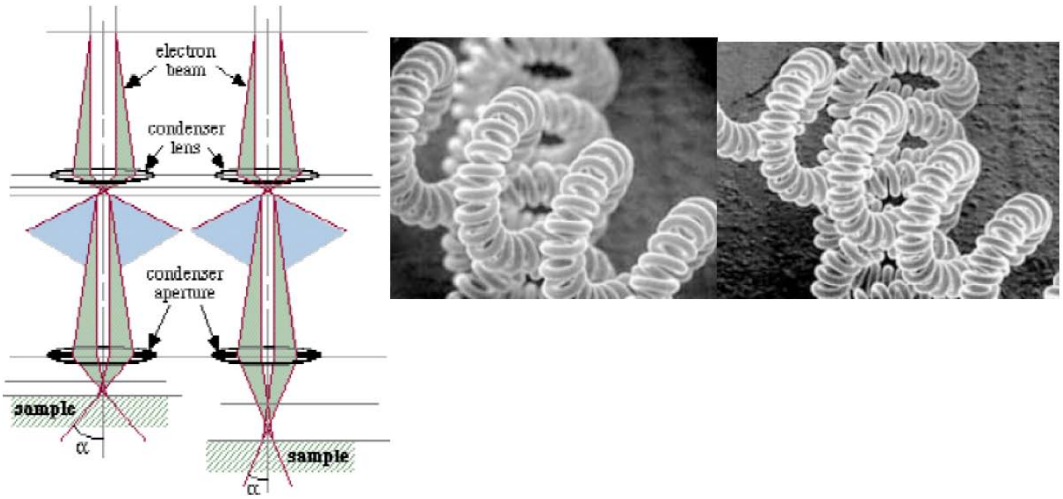


FIGURE 2.16 – *Effet de la distance du travail sur la résolution latérale et la profondeur de champ dans le cas d'une (a) faible valeur de WD et (b) valeur de WD plus importante.*

@ Astigmatisme :

Destiné à parfaire la symétrie du faisceau, le stigmateur est constitué d'un ensemble de petites bobines disposées en étoile et incorporées dans le système objectif. Ce stigmateur permet à l'opérateur de corriger au mieux l'astigmatisme du faisceau en appliquant un petit champ électromagnétique anisotrope de compensation.

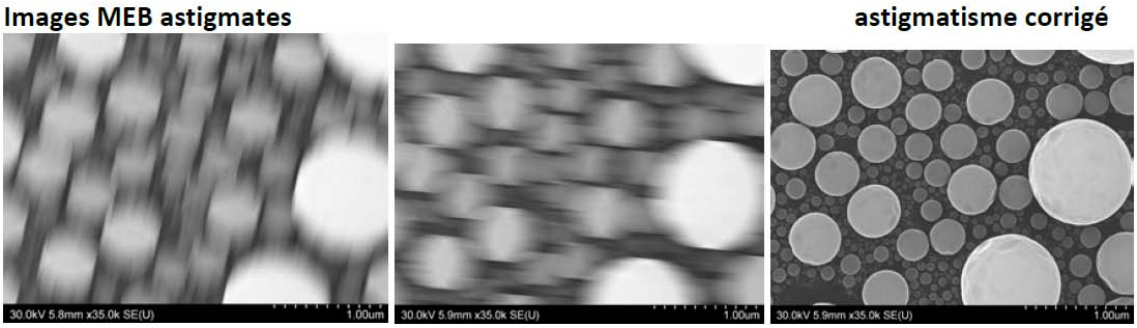


FIGURE 2.17 – *Exemple d'images avant et après correction d'astigmatisme*

@ tension d'accélération :

Dans notre microscope, la tension du faisceau électronique peut varier entre $0,1$ et 25keV. Dans l'absolu, plus la tension est élevée meilleure est la résolution. En effet, l'augmentation de la tension d'accélération améliore la brillance du canon ce qui permet de réduire fortement

le diamètre du faisceau incident. Par contre, l'utilisation d'une énergie des électrons élevée accroît leur profondeur de pénétration et la diffusion latérale dans l'échantillon, ce qui augmente le volume des zones d'émission et réduit la proportion d'électrons secondaires émergents.

Nous travaillons typiquement avec une tension de l'ordre de 1 à 3keV, ce qui permet de former un faisceau brillant de faible diamètre (12nm) tout en maintenant un taux d'émission d'électrons secondaires suffisant (Fig. 2.18).

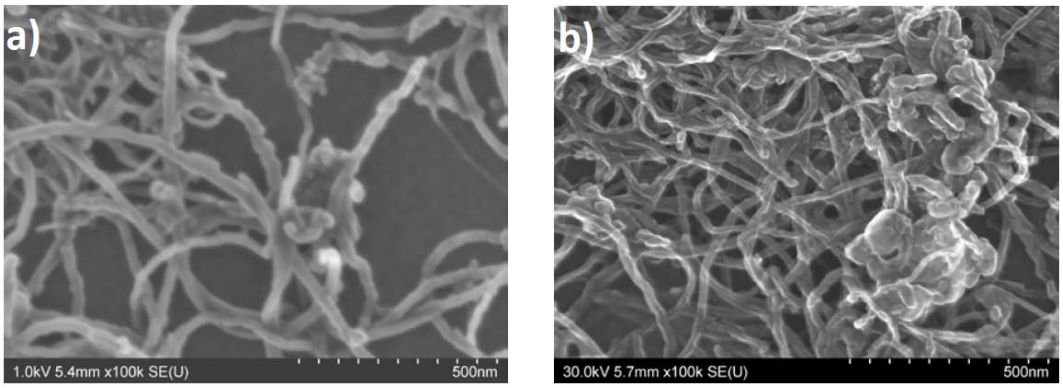


FIGURE 2.18 – *Effet de la tension d'accélération sur la qualité de l'image de nanotubes de carbones (a) Vacc =* 30keV *et (b) Vacc =* 1keV.

@ **Courant et taille de sonde :**

Le diamètre du faisceau arrivant sur l'échantillon agit directement sur la résolution spatiale de l'image. Elle augmente avec l'intensité du faisceau incident et modifie le "confort" d'observation à vitesse de balayage et grandissement donnés (rapport «signal/bruit»). En effet, plus le courant est important, moins l'image est bruitée au détriment de la résolution.

@ **Conditions de balayage :**

La vitesse de balayage est choisie en fonction du grandissement et du rapport "signal/bruit" observé expérimentalement. En effet, plus l'image est "bruitée", plus il faudra accumuler des signaux en chaque pixel de l'image. Néanmoins, pour nos matériaux à grand gap, il est nécessaire de faire un compromis puisqu'un balayage lent engendre une augmentation des charges accumulées en surface.

2.2 CATHODOLUMINESCENCE

2.2.1 Principe

La cathodoluminescence (CL) est la génération de photons suite au bombardement d'un échantillon par un faisceau d'électron, dans notre cas issu du canon à électron d'un microscope

électronique à balayage (Fig. 2.1). Les mécanismes conduisant à cette émission de lumière peuvent être regroupés selon trois étapes principales (Fig. 2.19) :

- **Absorption :** lorsque le matériau est soumis au bombardement du faisceau électronique, un électron de la bande de valence (BV) va avoir assez d'énergie pour passer dans la bande de conduction (BC) en laissant un trou derrière lui. Lors de cette étape il y a création de paires electron-trou.
- **Transfert :** l'électron diffuse dans la BC ou vers un niveau d'énergie dans le gap.
- **Emission de lumière et relaxation vers un niveau fondamental :** l'électron se recombine avec un trou en générant un photon (lumière) dont la longueur d'onde est caractéristique du matériau. Ce processus peut aussi révéler la présence de défauts ou impurétés introduisant des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

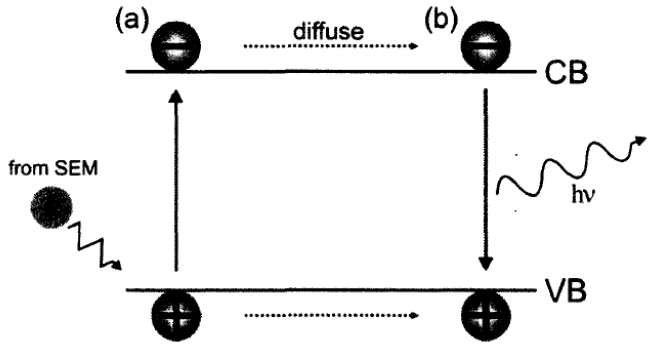


FIGURE 2.19 – *Représentation d'une émission stimulée : (a) l'électron incident favorise le passage d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), laissant un trou dans la BV. (b) Après diffusion, l'électron se recombine avec un trou et génère un photon.*

La luminescence issue des recombinaisons electron-trou (Fig. 2.20) peut être classifiée en deux types :

- **(a) intrinsèque :** la luminescence est due au réseau cristallin lui-même et concerne les recombinaisons bande à bande des électrons et des trous.

Dans ce cas, la recombinaison electron-trou produit de la lumière sous la forme de photons dont l'énergie est approximativement égale à la bande interdite du semi-conducteur, soit :

$$E_{NBE} = h\nu = E_C - E_V \tag{2.1}$$

avec	E_{NBE}	gap d'émission optique (*NBE pour Near Band Edge)* [eV]
	h	constante de Planck [eV s]
	ν	fréquence de la longueur d'onde de la lumière émise
	E_C et E_V	énergies de bandes de conduction et de valence [eV]

- **(b) extrinsèque :** la luminescence est produite via des défauts dans le réseau qui peuvent être des transitions à travers des pièges ou des impuretés présents dans la bande interdite (par exemple les donneurs, accepteurs, exitons liés et paires donneur-accepteur).

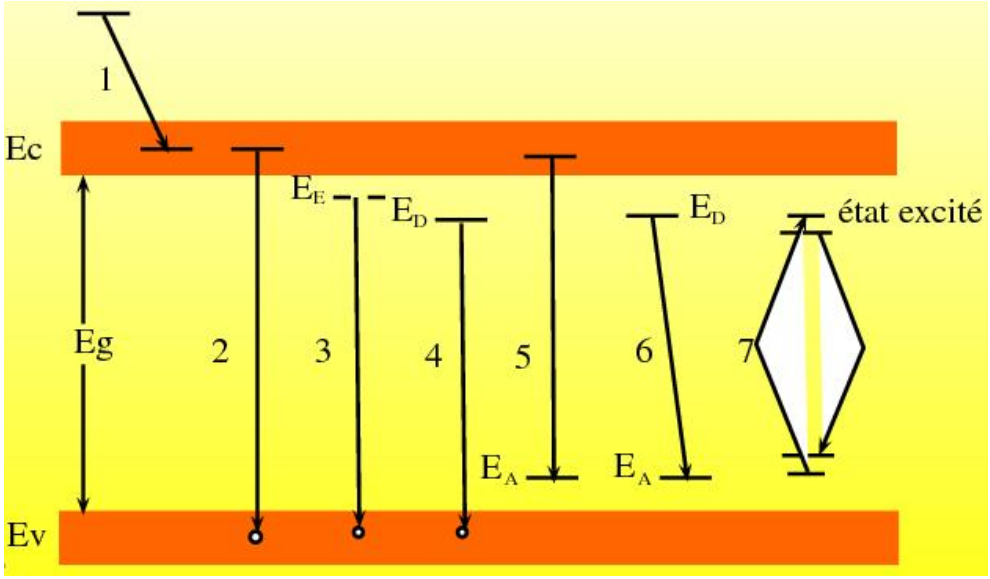


FIGURE 2.20 – *Représentation schématique des différents types de transitions pouvant générer des photons. Les sigles : E_c, E_v, E_E, E_A et E_D représentent respectivement les énergies des niveaux des bandes de conductions, de valence, des excitons, des accepteurs et des donneurs. Avec : transition 1 : l'électron perd de l'énergie dans la bande de conduction en émettant des phonons ; transition 2 : recombinaison directe entre l'électron de la bande de conduction et le trou de la bande de valence suivie d'une émission de photons d'énergie $h\nu \cong E_g$; transition 3 : transition liée aux excitons libres ou excitons liés aux impuretés ; transitions 4,5 et 6 : transitions impliquant des états localisés dus aux impuretés de type donneurs ou accepteurs ; transition 7 : processus représentant l'excitation et la désexcitation radiative des impuretés avec des couches internes incomplètes.*

2.2.2 Intérêt de la technique

Les spectromètres de CL sont typiquement combinés à des microscopes électroniques à balayage (MEB) qui possède une capacité de balayage fin et une grande résolution spatiale permettant l'analyse d'objet jusqu'à l'échelle nanomètrique. Par ailleurs, cette technique présente l'intérêt de pouvoir obtenir une information résolue en profondeur via une augmentation de la valeur de la tension d'accélération. En effet, lorsque l'énergie du faisceau d'électron augmente, le rayon d'interaction augmente et des paires électron-trou supplémentaires sont crées dans le film. La CL peut être considéré comme une technique de microcaractérisation non destructive malgré l'impact du faisceau électronique sur la génération de défauts dans le matériau. Les énergies du faisceau d'électrons utilisées pour les mesures CL sont celles qui sont déjà disponibles dans le MEB dont la gamme varie de $0,1$ à 25keV.

2.2.3 Les différents modes d'acquisition spectrale

Les modes d'utilisation de la CL peuvent être classés en deux catégories :

- Mesure spectroscopique : la cathodoluminescence permet d'obtenir des spectres de CL qui sont essentiellement des représentations de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie).
- Mesure microscopique : les signaux de CL peuvent être cartographiées sur une surface donnée par balayage du faisceau dans un mode de trame, la collecte de la lumière provenant de la région spécifique en fonction de la longueur d'onde émise.

Les acquisitions de CL peuvent être réalisées selon les trois modes de la figure 2.21.

- Le mode balayage : permet d'obtenir des informations sur la moyenne des émissions de CL pour une fenêtre d'analyse donnée,
- Le mode balayage en ligne : utilisé, par exemple, pour connaître le comportement de luminescence à travers un défaut de surface,
- Le mode spot : permet d'obtenir un spectre local provenant d'une région spécifique.

FIGURE 2.21 – *Différents modes d'opération CL ; (a) Mode balayage ; (b) Mode ligne et (c) Mode spot.*

2.2.4 Système expérimental

Les électrons provenant de la colonne du MEB passent à travers un miroir parabolique possédant un trou de diamètre submillimétrique. Les paires électron-trous se recombinent pour donner un rayonnement (photons) qui est réfléchi par le miroir et envoyé via le spectromètre vers la caméra CCD ou le photomultiplicateur. La figue 2.22 présente l'équipement de CL utilisé dans cette thèse qui se compose principalement de trois parties qui sont : (a) le mirroir parabolique (b) le miroir de commutation du faisceau (c) les détecteurs : spectromètres et caméra CCD, et que nous décrivons dans la suite.

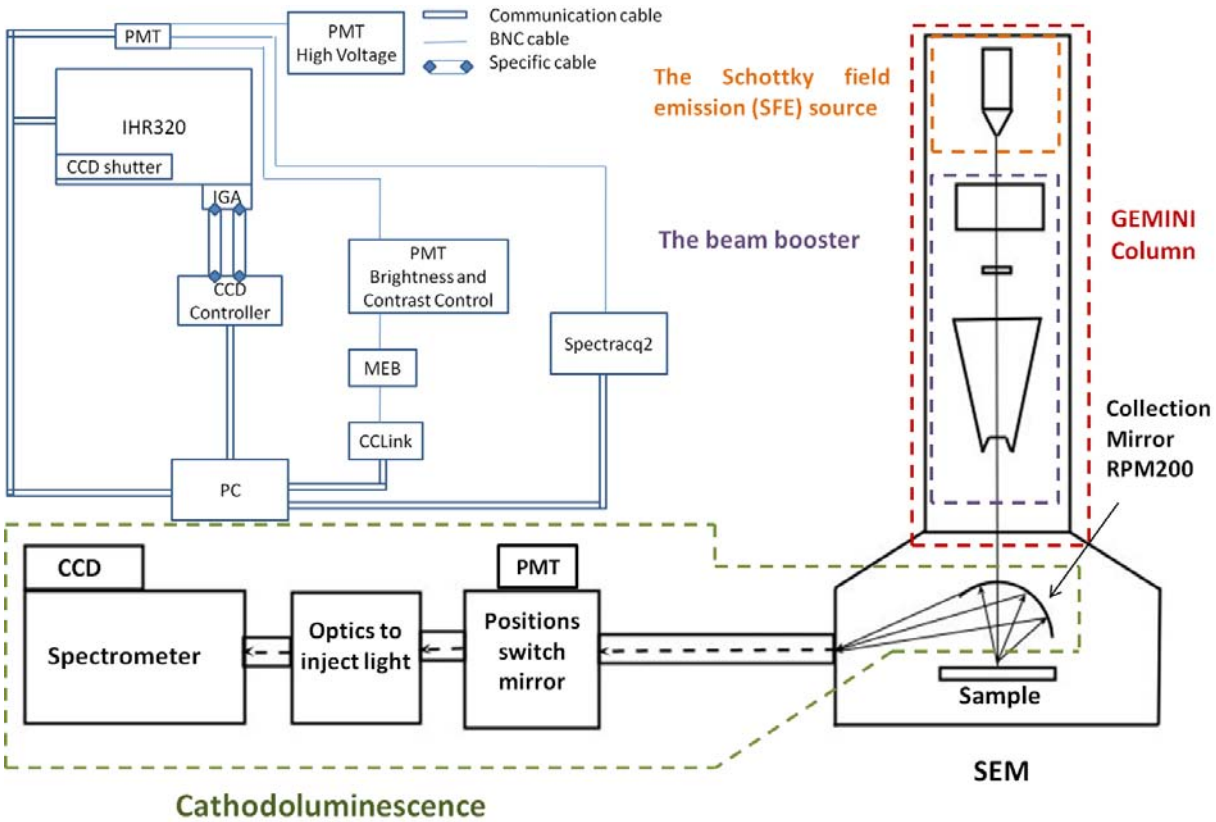


FIGURE 2.22 – *Schéma de notre système MEB couplé au détecteur de cathodoluminescence.*

2.2.4.1 Miroir parabolique de CL RPM200 :

Le miroir parabolique (Fig. 2.23) permet de collecter un flux de photons élevé du fait de son ouverture importante (de très courte longueur focale par rapport à sa dimension) et de sa réflectivité élevée. Pour notre système, l'utilisation normale du MEB n'est pas perturbée grâce à la rétractibilité du miroir via une roue à manivelle dont le positionnement est reproductible au micron près.

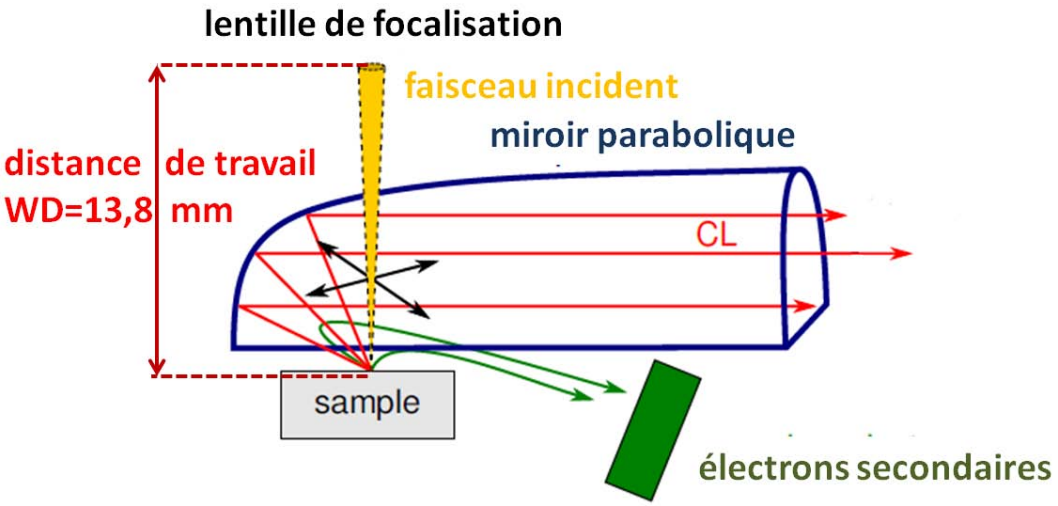


FIGURE 2.23 – *Représentation schématique du miroir parabolique de CL et de distance de travail entre la lentille de focalisation et l'échantillon.*

Il est à noter que, dans le cas de nos analyses CL, la distance de travail est de l'ordre de $13,8$mm, cette valeur plus importante que celle utilisée en imagerie ($2-3$mm) due à la présence du miroir.

2.2.4.2 Miroir de commutation de position de faisceau :

Ce dispositif présenté sur la figure 2.24 permet d'orienter le faisceau selon trois directions différentes dont deux sont utilisées dans notre cas : le photomultiplicateur (position 3) et la caméra CCD (position1).

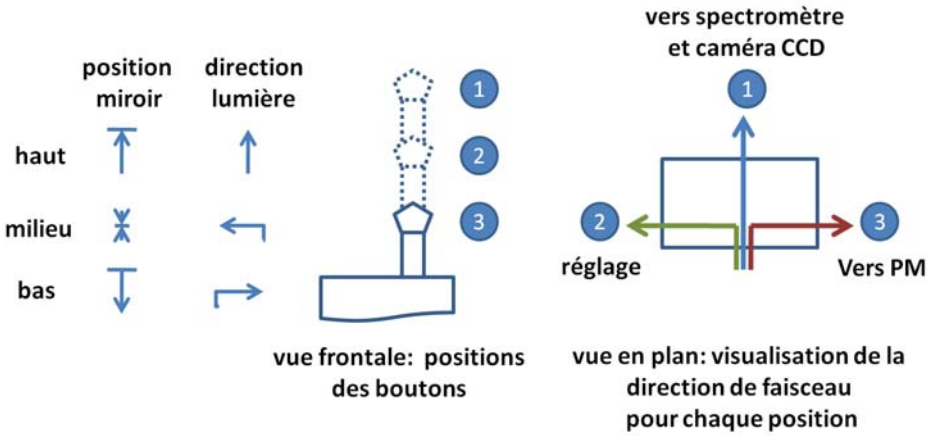


FIGURE 2.24 – *Miroir de commutation de position de faisceau collecté.*

2.2.4.3 Détecteurs : spectromètre et camera CCD

Le spectromètre de la série iHR travaille dans un intervalle de longueur d'onde allant de 150nm à 40µm (en fonction du réseau et du détecteur utilisé) et une résolution en longueur d'onde meilleure que $0,06$nm pour l'iHR320 en utilisant un réseau de $1200gr/$mm. Le mécanisme de l'iHR permet un balayage rapide et précis, offrant à l'utilisateur une sélection pas à pas. La caméra CCD permet d'acquérir un ensemble de couverture spectrale en une seule mesure. Le schéma du spectromètre et de la caméra CCD sont présentés sur la figure 2.25.

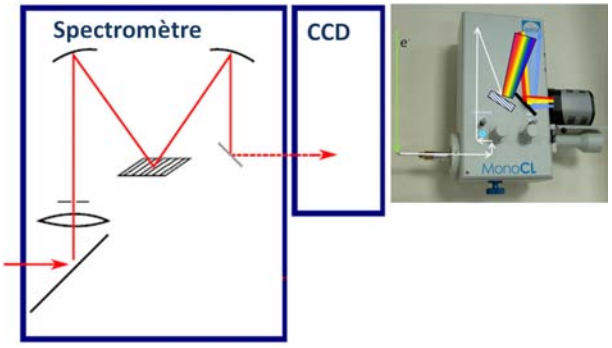


FIGURE 2.25 – *schéma de spectromètre et de la caméra CCD.*

2.3 Modélisation analytique des spectres de cathodoluminescence

Dans cette partie, nous avons choisi de modéliser l'intensité totale de cathodoluminescence collectée lors du bombardement de l'échantillon par le faisceau électronique, schématisé sur la figure 2.26, en fonction de la longueur d'onde à l'aide de l'équation proposée par BenNaser et al. [87] :

$$I_{CL}\left(h\nu\right) = \int_0^w \int_0^H \frac{\Delta p(x,z)}{\tau_p} \times L_{um}(h\nu) \times \exp\left(-\alpha z\right) dxdz \tag{2.2}$$

avec $\Delta p(x,z)$ densité des porteurs minoritaires,
$L_{um}(h\nu)$ luminescence dans le matériau,
α coefficient d'absorption,
τ_p durée de vie des trous,
ω largeur de l'échantillon,
H profondeur de l'échantillon.

L'équation 2.2 dépend du coefficient d'aborption, de la luminescence dans le matériau ainsi que de la densité de porteurs minoritaires que nous allons détailler séparemment dans la suite afin de pouvoir ensuite calculer l'intensité de CL.

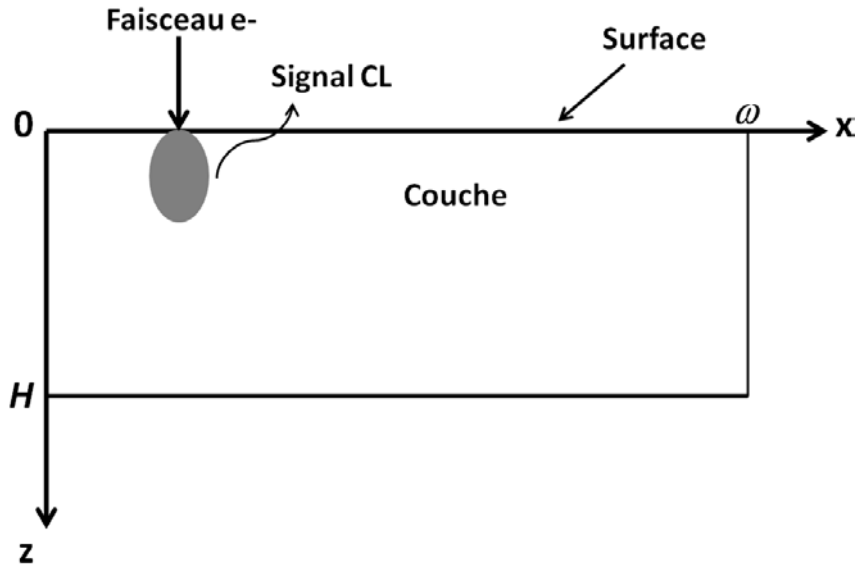


Figure 2.26 – *Représentation de la structure de l'échantillon excité.*

2.3.1 Coefficient d'absorption α

Le coefficient d'absorption dépend de plusieurs paramètres qui sont le type et la qualité du matériau ainsi que la température (Fig. 2.27).

2.3.1.1 Matériau GaN

Pour le matériau GaN nous avons ajusté les mesures du coefficient d'absorption présentées sur la figure 2.27 données dans la référence [88]. On obtient le système d'équations suivantes :

- pour $h\nu < E_g$

$$\alpha = 0$$

- pour $h\nu > E_g$

$$\alpha = \alpha_0 + k \times \left(h\nu - E_g\right) \tag{2.3}$$

avec $\alpha_0 = 8 \times 10^4$ et $k = 7,5 \times 10^4$

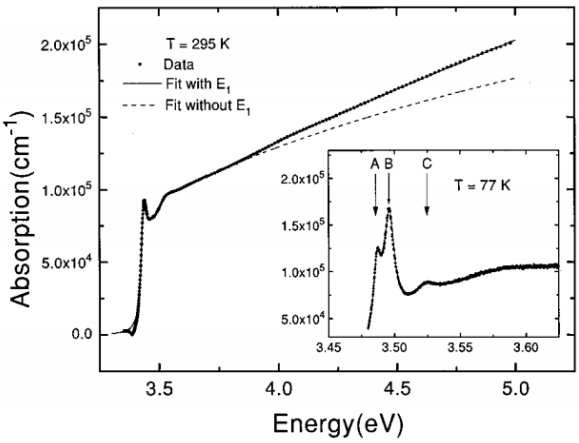


FIGURE 2.27 – *Mesures des coefficient d'absorption données par Muth et al. [88]. L'encart indique l'identification des trois pics A,B et C correspondant aux excitons libres de GaN*

2.3.1.2 Matériau InGaN

Pour le matériau InGaN nous avons utilisé le modèle du coefficient d'absorption de Urbach et al. [89], à savoir :

- pour $h\nu \geq E_g$

$$\alpha = \alpha_0$$

- pour $h\nu \leq E_g$

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g\left(T\right)}{k_B T}\right) \tag{2.4}$$

Ponce et al. [27] ont complété ce modèle en tenant compte de l'absorption à l'intérieur de la bande interdite en accord avec le modèle d'Elliott [90] (Fig. 2.28). Ainsi, pour $h\nu \geq E_g$, on obtient :

$$\alpha = \beta \times \frac{\exp(\beta) \times A^*}{\sinh(\beta)} \times \sqrt{h\nu - E_g} \tag{2.5}$$

avec $A^* = \frac{\alpha_0}{2\pi\sqrt{E_b}}$; $\beta = \frac{\pi E_b^{1/2}}{\sqrt{h\nu - E_g}}$

β et E_b ont été déterminés pour obtenir une continuité au point $h\nu = E_g(T)$ en combinant les équations 2.4 et 2.5.

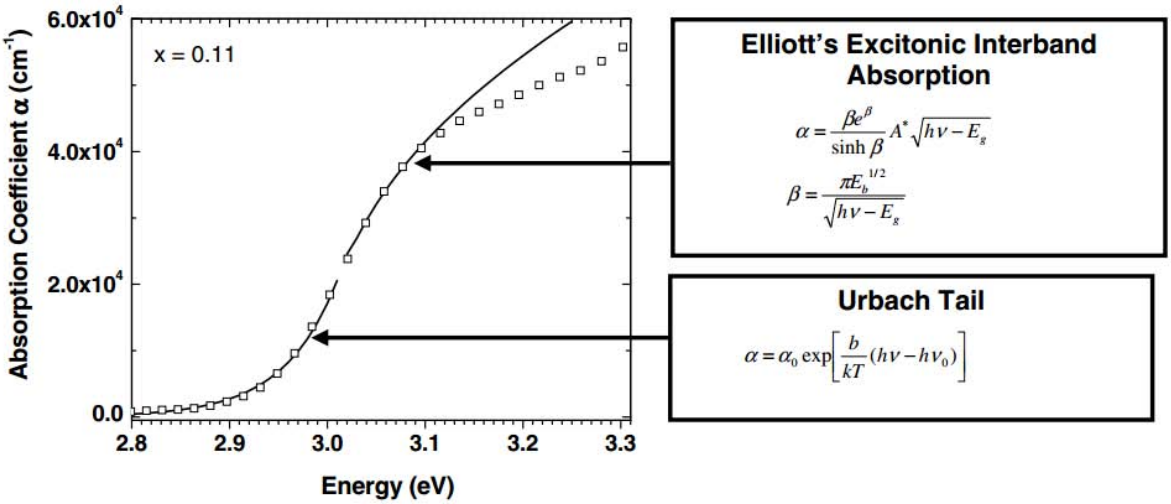


FIGURE 2.28 – *Absorption expérimentale (□) et modélisée (ligne) dans un échantillon $In_{0,11}Ga_{0,89}N$ [27]*

2.3.2 Luminescence dans le matériau L_{um}

Nous avons utilisé le modèle décrivant la luminescence extrinsèque et intrinsèque par la fonction gaussienne reportée dans la référence [87] :

$$L_{um}(h\nu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\beta(h\nu - E_g(T'))^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2.6}$$

avec	σ	paramètre d'élargissement de la gaussienne,
	β	paramètre de correction correspondant à la valeur du FWHM du pic,
	$E_g(T')$	énergie de gap (du matériau ou de la bande de défaut) en fonction de la variation de température, $E_g(T') = E_{g0}(0K) - \frac{5{,}405\times10^{-4}\times(T')}{(T')+204}$
avec	$E_{g0}(0K)$	énergie de la bande interdite à 0K,
	$T' = T + \Delta T$	différence de température induite dans le matériau lors du bombardement,

L'expression de la variation de température (en K) induite lors du bombardement de l'échantillon par les électrons [87] est exprimée par :

$$\Delta T = T_i - T_f = \frac{0.82}{\sqrt{\pi}} \times \frac{I_0 V_0}{C_T d_0} \tag{2.7}$$

avec T_i, T_f température initiale et finale [K],
I_0 courant du faisceau électronique en Ampère [A],
V_0 tension du faisceau électronique en Volt [V],
d_0 diamètre du faisceau électronique [cm],
C_T conductivité thermique du matériau [eVmol^{-1}K^{-1}].

Pour tenir compte des transitions dans la bande interdite, notamment des bandes de défauts et d'impuretés, nous avons utilisé une somme de deux fonctions de luminescence, à savoir :

$$L_{um}(h\nu) = L_{um}^{gap}(h\nu) + L_{um}^{impur}(h\nu)$$

avec $L_{um}^{gap}(h\nu)$ lumière émise lors de la recombinaison entre les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence.
$L_{um}^{impur}(h\nu)$ lumière émise lors de la recombinaison à partir des niveaux d'impureté ou de défauts fréquemment observés dans le matériau.

2.3.3 Détermination de la concentration des porteurs minoritaires

La modélisation de l'intensité de cathodoluminescence en fonction de la longueur d'onde nécessite de connaître la concentration de porteurs minoritaires créés lors du bombardement de l'échantillon par le faisceau électronique. Pour cela, nous allons résoudre l'équation de continuité des porteurs minoritaires en excès (trous dans notre cas) donnée par l'équation suivante :

$$\nabla^2 [\Delta p(x,z)] - \frac{\Delta p(x,z)}{L_p^2} = -\frac{1}{D_p} g(x,z) \tag{2.8}$$

avec Δp densité des trous excédentaires créés dans le matériau excité,
L_p longueur de diffusion des trous,
$g(x,z)$ taux de génération spatial des porteurs,
D_p coefficient de diffusion des porteurs minoritaires.

L'équation 2.8 dépend de la fonction de génération des paires électron-trou, $g(x,z)$ que nous allons décrire dans la suite.

2.3.3.1 Fonction de génération des paires electron-trou

La fonction de génération représente le nombre de paires électron-trou générées par seconde par unité de profondeur et par énergie d'électron. Elle est donnée par Ben Nasr et al. [87] sous la forme :

$$g\left(x-x_0,z\right)=\frac{E_0(1-\eta)}{E_p(T)\sqrt{\pi}}\times\frac{1}{L_p}\times\frac{1}{R_e}\times\Phi(z)\times\exp-\left(\frac{x-x_0}{L_p}\right)^2 \tag{2.9}$$

avec $\Phi(z)$ fonction de dissipation d'énergie,
x_0 position du faisceau à la surface de l'échantillon,
$E_p\left(T\right)\approx 3E_g$ énergie nécessaire pour la création d'une paire électron-trou,
E_g énergie de la bande interdite,
E_0 énergie du faisceau incident,
η fractions d'électrons rétrodiffusé,
q charge élémentaire de l'electron,
R_e parcours électronique ou profondeur de pénétration des électrons dans le matériau,

Nous allons maintenant déterminer la fonction de dissipation d'énergie $\Phi(z)$ et le parcours électronique R_e utilisés dans le calcul de la fonction $g(x,z)$.

a Fonction de dissipation d'énergie $\Phi(u)$

La dissipation de l'énergie du faisceau d'électrons dans le matériau est définie par la perte d'énergie des électrons primaires dans une direction normale à la surface de l'échantillon. La fonction $\phi(u)$ dépend de u, paramètre traduisant la pénétration normalisée au parcours électronique R_e :

$$u=\rho\frac{z}{R_e} \tag{2.10}$$

avec z profondeur de l'échantillon,
ρ masse volumique du semi-conducteur,
R_e parcours électronique

1. Fonction de dissipation de Wittry-Kyser [91] : Une approximation gaussienne a été proposée par Wittry et Kyser (1967) à partir d'une étude de CL dans l'arséniure de gallium (GaAs). Kyser [92] a modifié cette expression en introduisant un terme supplémentaire en exponentielle à partir d'une étude de l'émission X d'une cible de cuivre (Cu). La forme finale de $\phi(u)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\phi(u)=A\exp\left[-\left(\frac{u-u_0}{\Delta u}\right)^2\right]-B\exp\left[-\frac{bu}{u_0}\right] \tag{2.11}$$

avec $u_0=0,125$; $\Delta u=0,35$; $(B/A)=0,4$ et $b=4$.

2. Fonction de dissipation d'énergie d'Everhart-Hoff (1971) [93] : Ces auteurs ont proposé une expression analytique polynomiale de la fonction $\phi(u)$ d'après des mesures du courant

induit par un faisceau électronique (EBIC pour "Electron beam-induced current") dans un échantillon à base de silicium. Cette équation est la plus utilisée de part sa simplicité :

$$\phi(u) = (1 - f) \times (0,60 + 6,21u - 12,4u^2 + 5,69u^3) \tag{2.12}$$

où f est le facteur moyen d'énergie perdue par rétrodiffusion. Les travaux de Strenglass (1954) ont montré que la rétrodiffusion est presque constante sur l'intervalle d'énergie $5 - 50$keV. f s'exprime alors par :

$$f = \eta \times E_B / E_0 \tag{2.13}$$

avec η fractions d'électrons rétrodiffusés.
E_0 énergie du faisceau électronique, [keV]
E_B énergie moyenne des électrons rétrodiffusés $= (0,45 + 2 \times 10 - 3Z) \times E_0$ [keV]

La fonction $\phi(u)$ d'Everhart-Hoff a été utilisée dans la littérature pour la totalité des matériaux et pour des énergies de faisceau allant de 1 à 40keV.

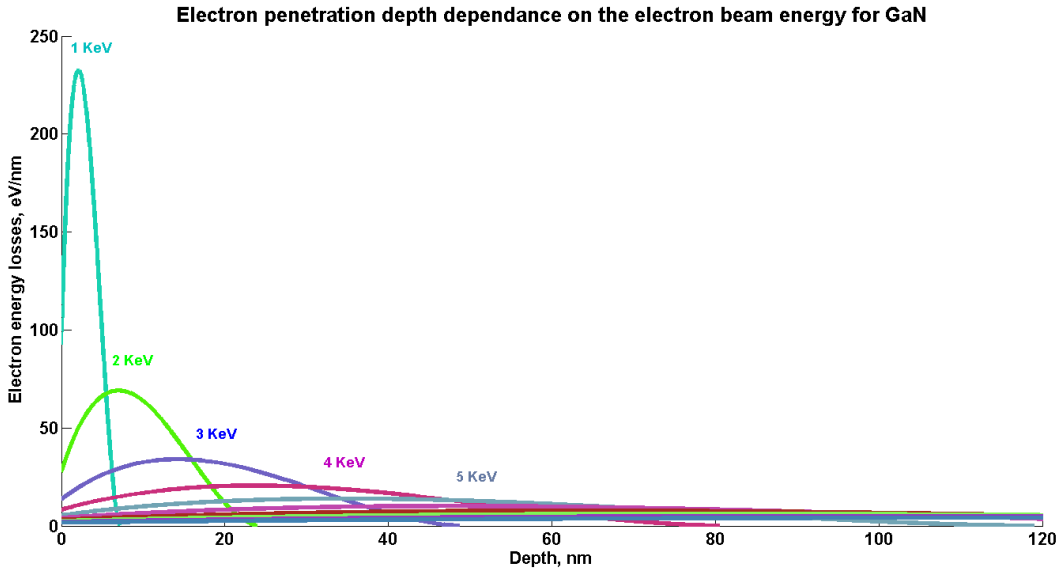


FIGURE 2.29 – *Simulation des profils de la fonction de dissipation d'énergie $\phi(u)$ en fonction de la profondeur pour différentes tensions d'accélération dans le cas d'une couche épitaxiée de $3,5\mu$m de GaN.*

Dans le cas du GaN, la figure 2.29 présente la fonction de dissipation d'Everhart-Hoff. On constate que lorsque la tension d'accélération augmente le maximum de la fonction de dissipation d'énergie se déplace en profondeur dans le matériau et que la largeur à mi-hauteur de la gaussienne s'élargie. C'est cette fonction de dissipation que nous allons utiliser pour le calcul de la fonction de génération.

b Parcours électronique R_e

Il existe plusieurs modèles que nous allons détailler dans la suite permettant de décrire le trajet des électrons dans le matériau jusqu'à la perte totale de leur énergie cinétique. Ces modèles prennent en compte les interactions de type élastiques et inélastiques.

-Modèle de Bethe : L'intervalle de Bethe (R_e) représente la longueur totale de la trajectoire d'un seul électron suite à une "marche aléatoire", il peut être obtenu par intégration sur toutes la gamme des énergies :

$$R_e = \int_{\infty}^{0} \frac{1}{(dE/dS)} dE \tag{2.14}$$

Cependant, les dimensions du volume d'interaction données par le modèle de Bethe ne sont pas précises car elle ne tiennent pas compte des effets de diffusion élastique.

-Modèle de Gruen : décrit la distance R_e parcourue par un électron avant qu'il perde son énergie en excès et ne soit thermalisé. Cette distance est exprimé par [94] :

$$R_e = \left(\frac{K}{\rho}\right) \times E_0^{\alpha} \tag{2.15}$$

avec K et α étant deux paramètres dépendant du numéro atomique, de la densité du matériau (ρ) et de l'énergie du faisceau électronique (E_0).

-Modèle d'Everhart et Hoff [95] : ces auteurs ont estimé la profondeur de pénétration des électrons selon l'expression :

$$R_e = \frac{0,0398}{\rho} \times E_0^{1,75} (\mu\text{m}) \tag{2.16}$$

Cette équation ne peut être appliquée que pour les énergies d'électrons comprises entre 5 et 25keV et des matériaux ayant des numéros atomiques compris entre 10 et 15.

-Kanaya et Okayama [93] : Ces auteurs ont proposé une expression plus générale :

$$R_e = \frac{0,0276A}{Z^{0,89}\rho} \times E_0^{1,67} (\mu\text{m}) \tag{2.17}$$

avec A le poids atomique en g mol^{-1}.

La figure 2.30 représente les profondeurs de pénétration du faisceau électronique dans le GaN dans le cas des différents modèles cités précédemment.

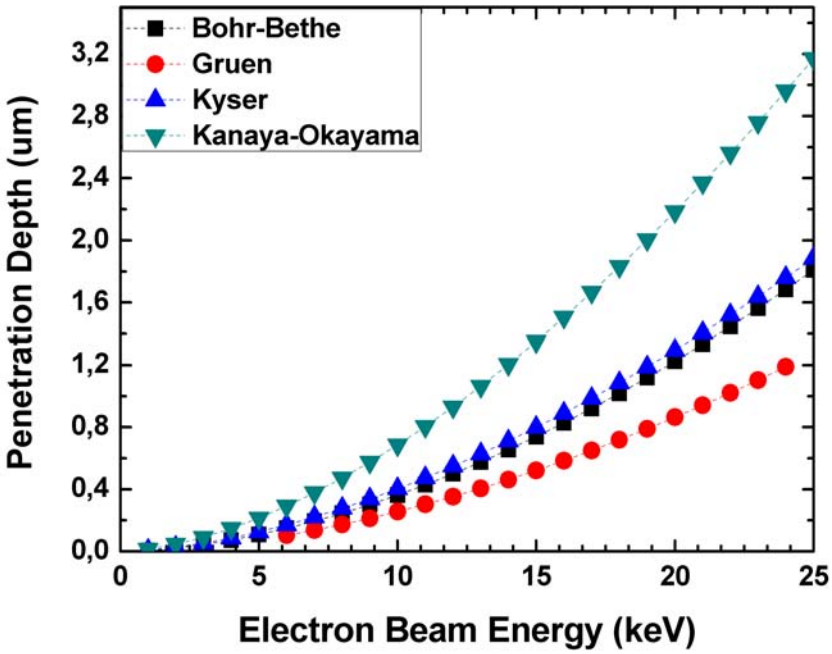


FIGURE 2.30 – *Profondeur de pénétration du faisceau électronique dans le GaN en fonction de la tension d'accélération, en utilisant les modèles de Bohr-Bethe, Gruen [94], Kyser et Kanaya-Okayama [93].*

Le modèle de Kanaya et Okayama est le plus conforme aux résultats expérimentaux de la littérature et nous l'utiliserons donc comme le modèle de référence dans la suite.

Une fois le parcours électronique (R_e) et la fonction de dissipation d'énergie $(\phi(u))$ déterminées, il est possible de calculer la fonction de génération des paires électron-trous en combinant les équations 2.17 et 2.12 à l'équation 2.9.

Les figures 2.31 et 2.32 présentent les simulations du profil et du volume de génération (Eq.2.9) pour une tension d'accélération de 10keV dans le matériau GaN d'épaisseur $3,5\mu$m. Le volume de pénétration présente une largeur de 400nm et une profondeur de 650nm.

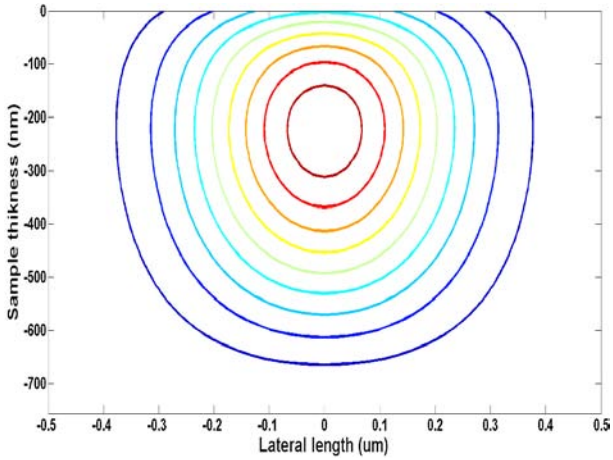


FIGURE 2.31 – *Profil 2D de la fonction de génération obtenu pour une tension d'accélération de* 10keV *dans le cas d'une couche de GaN de* $3,5\mu$m.

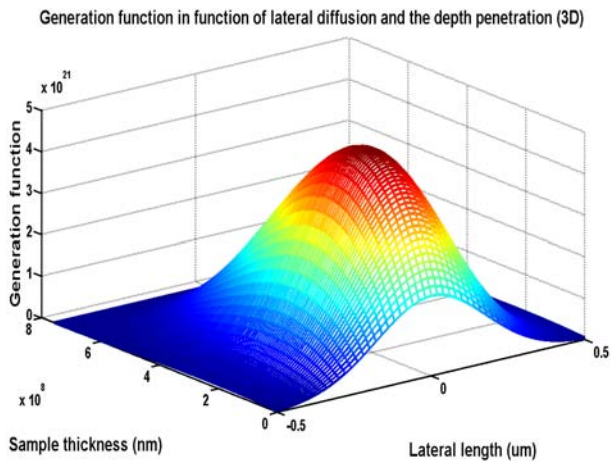


FIGURE 2.32 – *Profil 3D de la fonction de génération obtenu pour une tension d'accélération de* 10keV.

Cette fonction de génération est ensuite utilisée pour calculer la différence de densité des porteurs minoritaires créés sans tenir compte de leurs diffusions dans le matériau. Cette différence de densité des porteurs minoritaires est utilisé dans l'équation de diffusion (Eq. 2.8) pour calculer la densité totale de porteurs minoritaires dans le semi-conducteur.

2.3.3.2 Résolution de l'équation de continuité

On peut résoudre l'équation 2.8 en utilisant des conditions aux limites appropriées ($r = z$ ou $r = x$), On obtient alors :

$$D_p \left(\frac{\partial \Delta p}{\partial r} \right)_{r=0} = V_s \Delta p \tag{2.18}$$

avec V_s la vitesse de recombinaison à la surface de l'échantillon.

Pour une source élémentaire située au point de coordonnées (x',z'), la concentration en porteurs minoritaires est obtenue par la convolution de la fonction de Green associée à l'équation de continuité et aux conditions aux limites [87].

$$\begin{aligned}\Delta p(x,z) = {} & \frac{E_0(1-\eta)}{E_p(T)\sqrt{\pi}} \frac{1}{R_\kappa L_p} \frac{I_0}{q} \frac{1}{D_p} \sum_k \frac{l_k}{l_k w - \sin l_k w} \frac{\cos l_k(x - 0,5w)}{\mu_k(e^{\mu_k(H-\delta)} + k_H e^{-\mu_k(H-\delta)})} \\ & \times \int_0^{R_k} f\left(\frac{z'}{R_k}\right) (e^{\mu_k(-z+z'-\delta+H)} - e^{\mu_k(-z-z'+\delta+H)} + k_H e^{\mu_k(z+z'-\delta-H)} - k_H e^{\mu_k(z-z'+\delta-H)}) dz' \\ & \times \int_0^{w} \exp - \left(\frac{x' - x_0}{L_p}\right)^2 \cos l_k(x' - 0,5w) dx'\end{aligned} \tag{2.19}$$

avec $f\left(\frac{z}{R_k}\right) = \frac{1}{R_k}\left(0,6 + 6,21\left(\frac{z}{R_k}\right) - 12,4\left(\frac{z}{R_k}\right)^2 + 5,69\left(\frac{z}{R_k}\right)^3\right)$

$\mu_k = \sqrt{\frac{1}{L_p^2} + l_k^2}$

$k_H = \frac{\mu_k - \frac{V_H}{D_p}}{\mu_k + \frac{V_H}{D_p}}$

l_k la solution de l'équation $\tan\left(\frac{w l_k}{2}\right) = \frac{V_s}{D_p} \times \frac{l}{l_k}$

Finalement, en remplaçant les termes $\Delta p(x,z)$, $L_{um}(h\nu)$ et α par leurs expressions données respectivement par les équations 2.19, 2.6 et 2.3 dans l'expression de l'intensité de CL (Eq. 2.2), on peut simuler les spectres de CL dans le matériau GaN comme on va le voir dans la section suivante.

2.4 Simulation

Dans la suite, nous présentons l'ensemble des résultats de la modélisation de l'intensité de cathodoluminescence en fonction de la tension d'accélération, du courant du faisceau ainsi que de son diamètre.

2.4.1 Simulation en fonction de la tension d'accélération

Les figures 2.33 et 2.34 présentent un bon accord entre les spectres de CL simulés et mesurés sur un pseudo-substrat GaN-STN (Acronyme de GaN dopé silicium) d'une épaisseur de $3,5\mu m$ pour différentes énergies du faisceau électronique.

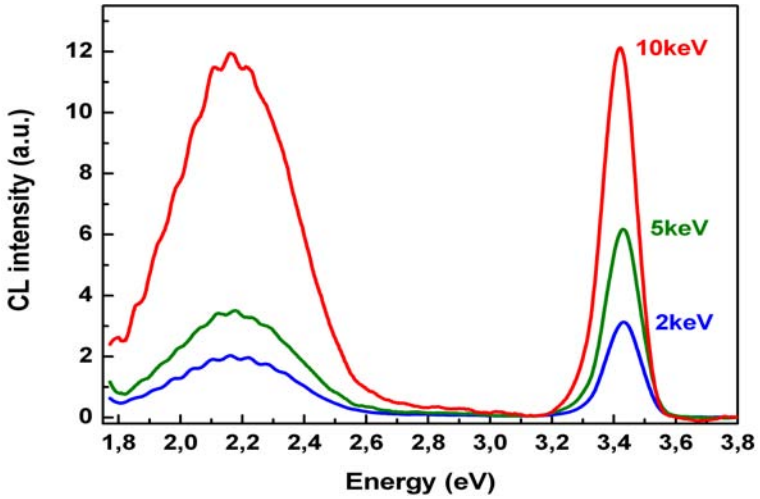


FIGURE 2.33 – *Spectres de CL expérimentaux d'un substrat GaN-STN d'épaisseur* $3,5\mu m$ *pour différentes tensions d'accélération.*

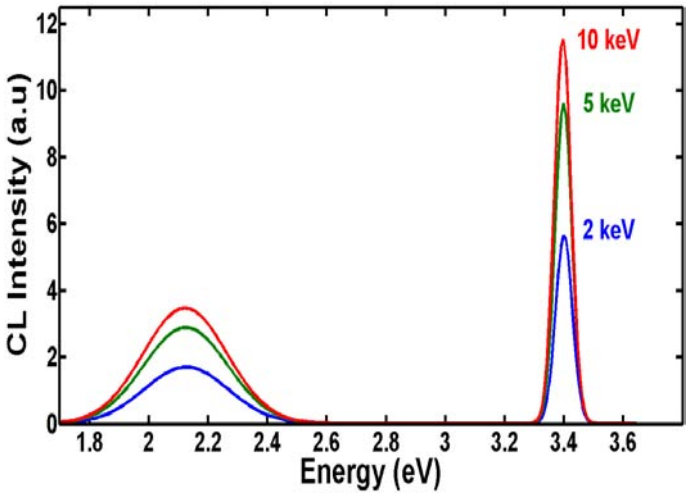


FIGURE 2.34 – *Spectres de CL simulés d'un substrat GaN-STN d'épaisseur* $3,5\mu m$ *pour différentes tensions d'accélération.*

On observe que l'intensité des pics de luminescence augmente en fonction de l'énergie de faisceau en accord avec la création d'un nombre plus important de paires electron-trou et donc

de photons avec Vacc. Par ailleurs, les spectres de CL sont dominés par un pic relativement étroit situé autour de 3,43eV attribué au gap d'émission optique du GaN [96]. Nous observons également une large bande autour de 2,2eV qui correspond à la bande jaune du GaN. L'origine de cette émission est communément attribuée à la transition entre un niveau donneur peu profond (47 − 140meV) et un niveau accepteur plus profond (~1eV au-dessus de la bande de valence) impliquant des sites vacants de Gallium et des impuretés de silicium ou d'oxygène [96].

Par ailleurs, un changement de la valeur de l'énergie du faisceau d'électrons modifie la densité absolue et la position des porteurs dans le matériau. En effet, lorsque Vacc augmente le parcours électronique R_e (Fig. 2.29) est plus important. Les porteurs sont alors générés plus profondément dans le matériau. Par conséquent, le taux de photons émis lors des recombinaisons électron-trou va diminuer en raison des phénomènes de réabsorption. L'augmentation de Vacc semble produire deux effets antagonistes :

- une augmentation de la densité de porteurs générés,
- une augmentation des phénomènes de réabsorption dus à une augmentation de parcours nécessaires aux photons crés pour sortir du matériau.

Ces deux effets pourraient expliquer le comportement de luminescence (augmentation puis diminution de l'intensité) observé expérimentalement pour des valeurs importantes de Vacc [87].

2.4.2 Simulation en fonction du courant au niveau de l'échantillon

La figure 2.35 présente la simulation des spectres de CL obtenus pour des valeurs de courant du faisceau électronique allant de 20nA à 200nA.

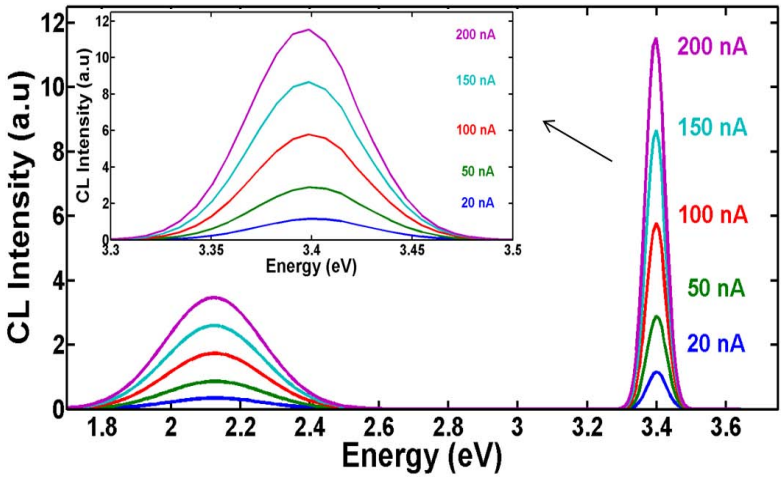


FIGURE 2.35 – *Spectres de CL simulés d'un substrat GaN épais pour différents courants du faisceau électronique*

On peut remarquer que l'intensité des spectres augmente avec la valeur du courant du faisceau électronique. En effet, plus de porteurs sont crées en fonction du courant injecté et par conséquent la quantité de lumière générée (photons) est plus importante.

Il est à noter que nous n'avons pas effectué de mesures expérimentales en fonction du courant puisque nous ne possédons pas de cage de Faraday nécessaire à la mesure précise du courant au niveau de l'échantillon par confinement de charges.

2.4.3 Simulation en fonction du diamètre du faisceau électronique

La modélisation de la variation de l'intensité de CL en fonction du diamètre du faisceau d'électrons (d) présente un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de d (Fig. 2.36). Ce comportement est expliqué par une densité d'énergie moins importante et donc de la température au niveau de la zone bombardée. Il en résulte un déplacement du gap d'émission vers le bleu en accord avec l'équation de Varshni (Eq.).

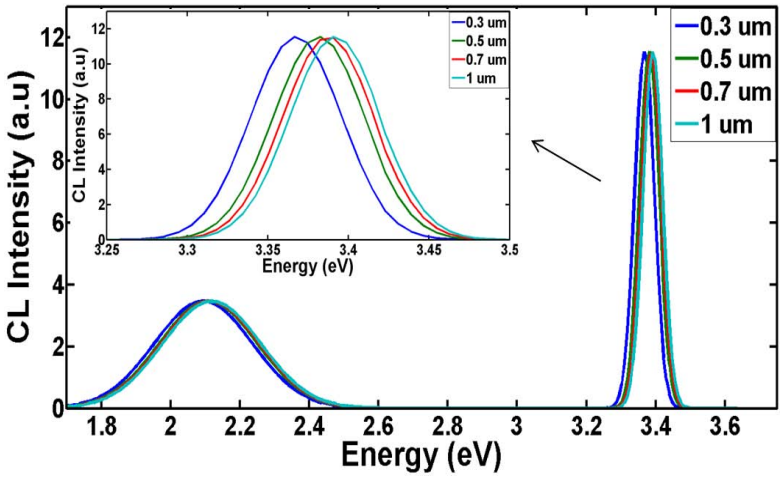


FIGURE 2.36 – *Spectres de CL simulés d'un substrat GaN épais pour différents diamètres de faisceau électronique.*

Nous n'avons pas pu réaliser ces mesures expérimentalement car la valeur du diamètre de faisceau dépend du courant au niveau de l'échantillon par la relation de la brillance B.1.

2.5 Modélisation Monte-Carlo

Le modèle précédent est surtout utile pour comprendre le phénomène de CL et pour reproduire un spectre de CL de façon précise. Son utilisation permet d'obtenir les positions et largeurs à mi-hauteur des différentes bandes de luminescence ainsi que le ratio de leurs intensités. On peut ainsi déduire, mais aussi prévoir l'évolution en température, en énergie d'électrons et en nombre d'électron, des phénomènes de luminescence de chacune des bandes.

Ainsi le modèle précédemment décrit nous a permis de simuler les positions et les largeurs à mi-hauteur des pics de CL expérimentaux que nous avons étudiés tout au long de cette thèse. Ce modèle n'apporte aucune information physique sur le matériau et nécessite des calculs complexes liés à la poire d'interaction et à la densités de porteurs minoritaires.

Dans cette section, je m'intéresse à la possibilité d'utiliser une méthode numérique basée sur la simulation Monte-Carlo. Cette méthode consiste à calculer une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires, et dans notre cas pour calculer l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de keV avec le matériau, et en déduire l'angle de diffusion (trajectoire des électrons donnée par l'expression de Rutherford (Eq. 2.21)) et, la perte d'énergie entre les collisions (calculée dans le cas de l'approximation de Bethe [97]).

L'idée est de déduire un nombre de photons émis après chaque collision. Ce nombre dépend de la perte d'énergie ΔE et de la probabilité de recombinaison non radiative. La somme sur l'ensemble des trajectoires des différents électrons incidents, des photons générés par l'ensemble des collisions devrait permettre de reproduire un spectre de CL en allouant des nombres de photons à chaque bande de luminescence. L'analyse de la simulation de spectres de CL obtenus pour plusieurs Vacc devrait pouvoir fournir une information physique qui serait un ratio des probabilités de recombinaisons radiative et non radiative pondéré par le ratio des volumes d'interaction radiative et non radiative. Cette approche est en cours et on ne présentera dans ce qui suit que la simulation permettant de calculer la poire d'interaction.

2.5.1 Calcul de la poire d'interaction

Comme nous l'avons précédemment mentionné, l'électron incident subit des séries successives d'interactions élastiques et inélastiques rendant sa trajectoire aléatoire. Notre modèle de simulation est basé sur deux points :

1. l'aspect aléatoire (MC) pour la détermination de la distribution des électrons selon les angles de diffusion et la distance entre deux points d'impact (choc).
2. l'effet de l'interaction inélastique qui se traduit par la perte d'énergie après chaque choc de ce type.

2.5.2 Interactions du faisceau d'électrons avec l'échantillon

Lors du trajet d'un électron incident dans le matériau, on peut distinguer deux types d'interactions concomitantes, les interactions élastiques et les interactions inélastiques. Lorsque

l'énergie de l'électron varie de manière significative, par exemple en transmettant une partie de son énergie à un électron d'une couche atomique, l'interaction est dite inélastique. Dans le cas où l'électron conserve son énergie, l'interaction est dite élastique. En fonction de ces deux types d'interactions (Fig. 2.37) les électrons incidents empruntent des parcours aléatoires différents dans le matériau jusqu'à la perte totale de leur énergie cinétique. Le lieu de l'ensemble de ces interactions est appelé volume d'interaction ou "poire" 'interaction. Les dimensions de ce volume, représenté sur la figure 2.2, dépendent principalement de l'énergie incidente et des propriétés physico-chimiques de l'échantillon comme notamment de la composition.

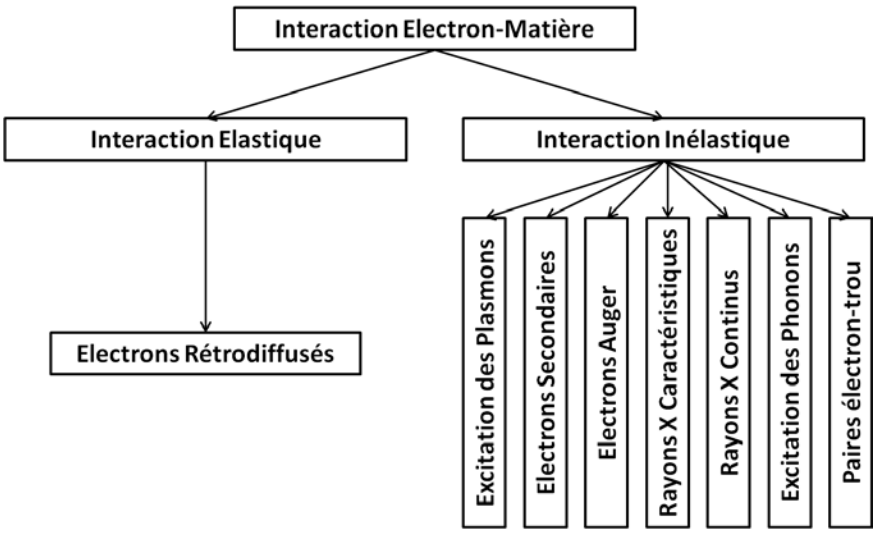


FIGURE 2.37 – *Organigramme des différentes interactions possibles et des signaux émis lors de la pénétration d'un électron primaire dans la matière.*

2.5.3 Algorithme

La méthode de Monte-Carlo consiste à calculer les trajectoires des électrons depuis leur point d'impact avec les atomes de la surface de l'échantillon jusqu'à leur point de fin de parcours. La réitération de ce calcul permet d'obtenir la distribution statistique de ces porteurs dans le matériau et donc le calcul de la fonction de génération.

La simulation de MC des trajectoires présente une succession d'événements de diffusion comme illustrés sur la figure 2.38. On utilise le terme "événement de diffusion" pour qualifier les vecteurs P_n, le terme "événement" correspondant en probabilité à un ensemble de résultats d'une épreuve aléatoire. Lorsqu'un électron frappe l'échantillon, la première interaction (qui a lieu en surface) est supposée se produire à l'origine (P_0). Les angles de diffusion des électrons Φ et Ψ, ainsi que la distance S (pour Step) entre deux points de collision (P_n et P_{n+1}) sont ensuite calculés de façon aléatoire. Après chaque collision, on introduit aléatoirement les

valeurs de Φ_{n+1}, Ψ_{n+1} et S_{n+1}, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie cinétique de l'électron soit nulle.

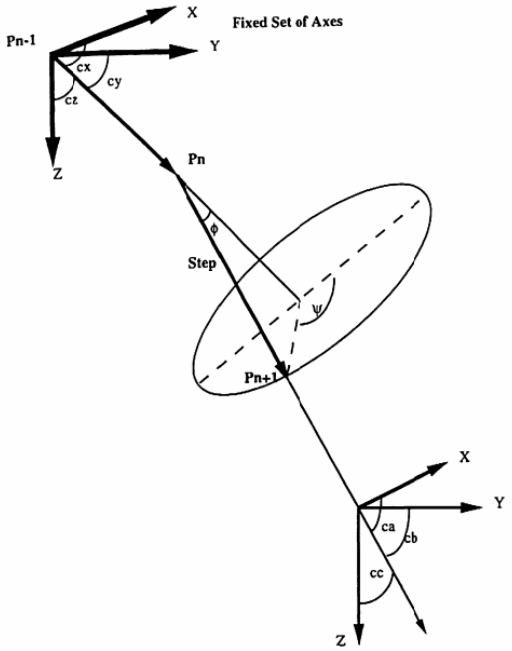


FIGURE 2.38 – *Représentation du modèle de diffusion simple developpé par C. Joy [98].*

La figure 2.39 présente l'organigramme de l'algorithme que nous avons développé en tenant compte de chaque événement de diffusion. Nous avons ensuite calculé les angles de diffusion (ϕ et ψ) aléatoires induits par l'événement ainsi que la distance aléatoire S_{n+1} parcourue par les électrons entre deux événements successifs P_n et P_{n+1}.

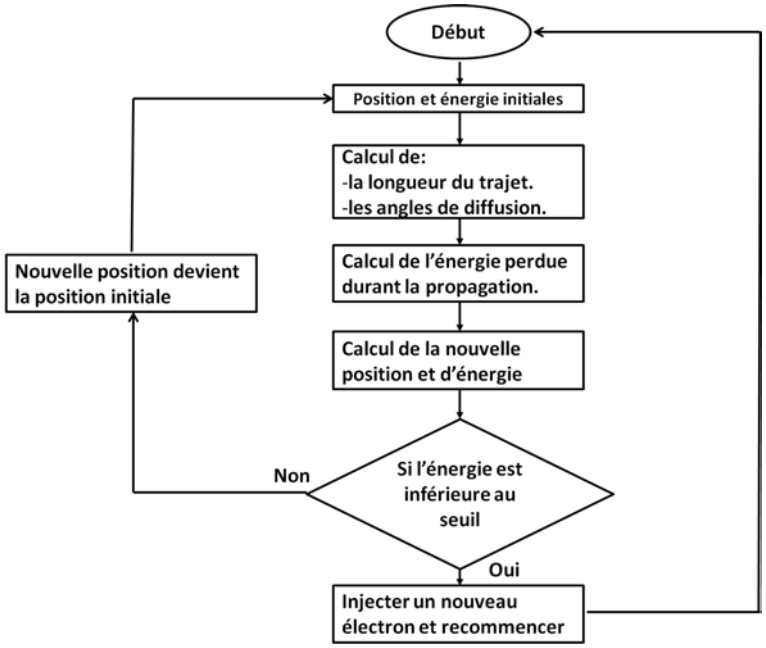


FIGURE 2.39 – *Organigramme des différentes étapes de la méthode de diffusion simple de Monte-Carlo.*

Dans notre algorithme, nous avons considéré que l'électron ne perd qu'une partie de son énergie (interactions non élastiques) lors de sa propagation entre deux chocs. Un nouvel électron est ensuite injecté dans le modèle lorsque l'énergie de l'électron précédent tend vers zéro. Ainsi, en accord avec les équations 2.20 et 2.21, le libre parcours moyen et l'énergie cinétique de l'électron tendent également vers zéro.

La distance le long de la trajectoire entre les événements de diffusion élastique est donnée par le libre parcours moyen de diffusion selon λ :

$$\lambda = \frac{A}{N_a \rho \sigma} \, (\mathrm{cm}) \tag{2.20}$$

avec N_a nombre d'Avogadro,
ρ densité du matériau,
σ section efficace totale de diffusion de Rutherford (Eq 2.21)

Néanmoins, la collision élastique (dont la perte d'énergie est négligeable) peut être analysée en utilisant le modèle de Rutherford, dont la section efficace totale de diffusion est donnée par [94] :

$$\sigma = (5,21 \times 10^{-21}) \times \left(\frac{Z}{E}\right)^2 \times \frac{4\pi}{\delta(\delta+1)} \times \left(\frac{E + m_0 c^2}{E + 2m_0 c^2}\right) \tag{2.21}$$

avec σ section efficace totale de diffusion
E energie de l'électron [eV]
Z numéro atomique de l'atome
m_0 masse au repos de l'électron
c vitesse de la lumière
δ paramètre de la sélection définit par :

$$\delta = (3,4 \times 10^{-3}) \times \frac{Z^{0,67}}{E}$$

La correction relativiste $\left(\frac{E+m_0c^2}{E+2m_0c^2}\right)$ dans l'équation 2.21 est négligeable pour des énergies d'électrons inférieures à 50keV, c'est à dire pour toutes les caractérisations que nous allons détailler dans la suite. Par ailleurs, le modèle de diffusion de Rutherford donne de bon résultats pour des énergies du faisceau électronique comprises de 5keV à 20keV.

Le calcul de σ utilisé dans l'équation 2.21 est uniquement valable pour des matériaux purs. Pour l'adapter à nos matériaux, nous avons considéré que :

- l'électron peut se déplacer de façon aléatoire quelque soit la nature de l'atome rencontrée dans le matériau.
- l'événement de diffusion se produit de la même façon que dans un matériau pur (constitué par un seul type d'atome).

Dans le cas du matériau binaire GaN, nous avons utilisé la section efficace totale de gallium (σ_{Ga}). Pour ce faire nous avons considéré que :

- les probabilitées d'interaction des électrons avec un atome de gallium (ou d'azote), sont respectivement, $\frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{Ga}+\sigma_N}$ (ou $\frac{\sigma_N}{\sigma_{Ga}+\sigma_N}$) avec σ_i la section efficace d'un atome.
- $\sigma_{Ga} >> \sigma_N$ d'où une probabilité très grande pour qu'un électron intéragise avec un atome de gallium ($\frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{Ga}+\sigma_N} \approx 1$). On considère donc $\sigma = \sigma_{Ga}$ dans la suite.

La probabilité pour qu'un électron parcour une distance S entre deux événement P_n et P_{n+1} est :

$$p\left(S\right) = exp\left(-\frac{S}{\lambda}\right) \tag{2.22}$$

avec

$$S = -\lambda \log_e\left(RND\right) \tag{2.23}$$

et RND (pour "Random"), un nombre aléatoire appartenant à l'intervalle $[0;1]$

La déviation angulaire (ϕ) qui se produit lors de l'événement de diffusion est :

$$\cos\phi = 1 - \frac{2\alpha \times RND}{(1+\alpha - RND)} \tag{2.24}$$

L'angle de diffusion (ψ) peut être calculée simplement avec : $\psi = 2\pi RND$

Une fois ces paramètres calculés, la nouvelle position de l'électron est donnée par les coodonnées x_n, y_n et z_n (Fig. 2.38) selon :

$$x_n = x + S \times c_a \tag{2.25}$$

$$y_n = y + S \times c_b \tag{2.26}$$

$$z_n = z + S \times c_c \tag{2.27}$$

Avec $c_a = (c_x \times \cos\phi) + (V_1 \times V_3) + (c_y \times V_2 \times V_4)$
$c_b = (c_y \times \cos\phi) + (V_4 \times (c_z \times V_1 - c_x \times V_2))$
$c_c = (c_z \times \cos\phi) + (V_1 \times V_3) + (c_y \times V_2 \times V_4)$
et
$V_1 = AN \times \sin\phi$
$V_2 = AN \times AM \times \sin\phi$
$V_3 = \cos\psi$
$V_4 = \sin\psi$
avec
$AM = -(c_x/c_z)$
$AN = \frac{1}{\sqrt{(1+AM\times AM)}}$

2.5.4 Perte d'énergie suite aux collisions

La génération de lumière par CL est due aux processus inélastiques (Fig 2.37). Dans les années 1970, Bethe a établi l'expression de la vitesse moyenne de perte d'énergie des électrons par segment de la distance S qu'ils traversent entre chaque événement de diffusion dans le solide selon l'équation suivante [94] :

$$\frac{dE}{dS} = -78,500 \times \frac{Z}{AE} \times \log_e \left(\frac{1,166 \times (E + 0,85J)}{J} \right) \tag{2.28}$$

avec
- S distance parcourue
- N_A nombre d'Avogadro ($N_A = 6,023.10^{23}$)
- e charge de l'électron [C]
- ρ densité du matériau [g/cm^{-3}]
- A poids atomique [g]
- E énergie moyenne des électrons [keV]
- J potentiel d'ionisation [keV]

Le potentiel d'ionisation J représente la perte d'énergie moyenne suite aux interactions élastiques et inélastiques, et dont l'expression est donnée par :

$$J = (9,76Z + 58,5Z^{-0.19}) \times 10^{-3} \tag{2.29}$$

Ces équations nous permettent de conclure que l'énergie perdue par l'électron diminue

avec l'augmentation de l'énergie du faisceau électronique, en accord avec l'inélasticité du processus.

Ce modèle peut également être utilisé pour les matériaux composés, en remplaçant A et Z par la valeurs moyenne des éléments le constituant [98]. Par exemple, $Z = \frac{(Z_{Ga}+Z_N)}{2}$, $A = \frac{(A_{Ga}+A_N)}{2}$ dans le cas du matériau GaN.

L'équation suivante nous permet de calculer l'énergie perdue par l'électron entre deux événements de diffusion :

$$\Delta E = \frac{dE}{dS} \times S \times \rho \tag{2.30}$$

avec S la distance entre deux événement de diffusion calculée à partir de l'équation 2.23

Nous avons choisi $E_{min} = 0,5$keV comme le seuil d'énergie pour lequel l'électron s'arrête.

2.5.5 Simulation

La simulation présentée sur la figure 2.40 modélise les trajectoires des électrons dans un substrat GaN d'épaisseur $3,5\mu$m. Ces trajectoires sont représentés sur une projection dans le plan (x,z) normal à la surface (x,y) de l'échantillon.

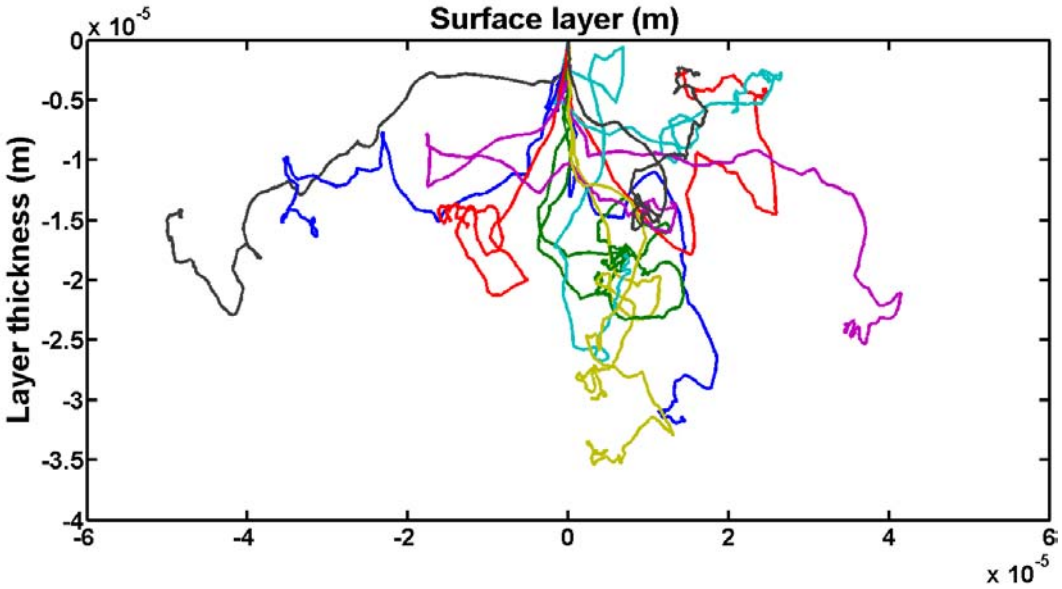
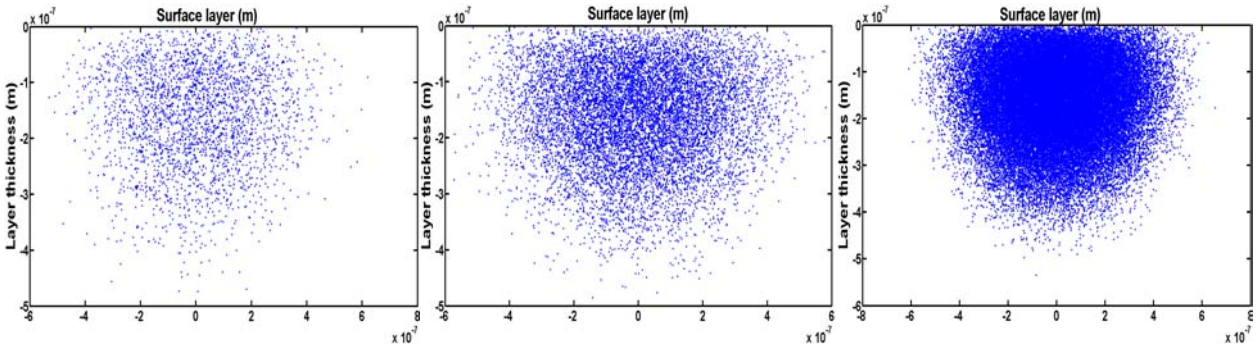


FIGURE 2.40 – *Trajectoires des électrons obtenue pour une tension d'accélération de* 10keV *calculés avec l'algorithme "diffusion simple" de Monte-Carlo developpé par C. Joy [98] et appliqué au GaN.*

La figure 2.41 présente les positions de fin de parcours des électrons en fonctions du nombres d'électrons pris en compte dans la simulation de Monte-Carlo. Ces tracés sont une représentation approximative de la fonction de génération obtenue analytiquement (Fig. 2.31).



(a) *Pour 5000 électrons* (b) *Pour 20000 électrons* (c) *Pour 100000 électrons*

FIGURE 2.41 – *Simulations de Monte-Carlo des positions de fins de parcours des électrons dans le matériau GaN, obtenues pour une tension d'accélération de* $E = 10$keV *(les électrons rétrodiffusés ne sont pas représentés) et un nombre d'électrons pris en compte différent.*

2.6 Procédure expérimentale

Cette partie détaille les conditions expérimentales standards pour caractérisation des matériaux nitrures d'élément III. Nous allons tout d'abord détailler la préparation des échantillons, puis, les conditions opératoires de CL et les paramètres d'analyse spectrale. Finalement, nous allons analyser les cartographies de CL sur substrat GaN.

2.6.1 Préparation des échantillons

Les échantillons doivent respecter certaines conditions préalables imposées par le MEB :

@ Dimensions des échantillons

On a toujours intérêt à réduire la taille d'un échantillon isolant à son minimum pour ne conserver que la zone à observer, cela afin de favoriser l'écoulement des charges.

@ Compatibilité avec le vide

Le microscope fonctionnant sous vide poussé ($< 10^{-5}$), l'échantillon doit supporter un tel vide sans dégradation. Les échantillons contenant de l'eau doivent être déshydratés et ceux contenant des hydrocarbures doivent être nettoyés avant observation pour éviter la contamination du microscope. L'option pression variable de notre microscope permet en partie de pallier à cette contrainte.

@ Conductibilité électrique

La conduction électrique doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. La caractérisation des métaux ne posent pas de problème. Néanmoins, dans le cas de nos matériaux grand gap (quasi-isolants) on peut limiter le phenomène de charge en fixant les échantillons sur les plots à l'aide de pastilles carbone ou d'un pont réalisé à la laque à

l'argent. Dans le cas d'isolant, on peut diminuer ce phénomène de charge en diminuant la haute tension. Si ce n'est pas suffisant ou si l'on souhaite une observation à haute tension, on peut utiliser l'option à pression variable pour évacuer la charge d'espace.

@ **Tenue au faisceau**

Une partie de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon. Il y a donc un risque de fusion ou de recristallisation locale du matériau selon la tension d'accélération et/ou le courant. Ces phenomènes peuvent modifier la structure cristalline de l'échantillon, voire polluer le microscope suite au dégazage. Il s'agit dont de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon.

2.6.2 Conditions opératoires

Les conditions opératoires utilisées pour l'analyse de nos échantillons sont :

- tension d'extraction $V_{extraction} = 5,24$kV,
- intensité d'extraction $I_{extraction} = 177,5\mu$A,
- Fil : $I = 2,360$A,
- diamètre standard du diaphragme $d = 30\mu$m

2.6.3 Analyse spectrale

Les spectres de CL sont enregistrés à température ambiante sur une large gamme de longueur d'onde allant de 200nm à 700nm en utilisant les paramètres suivants :

- Spectromètre avec longueur focale de 320mm et utilisant un réseau de 1200$traits$/mm (résolution spectrale de $0,06$nm),
- Grandissement de $\times$10k ce qui est équivalant à l'analyse d'une surface de 5µm $\times$ 5µm,
- Deux acquisitions sur une fenêtre spatiale par bande spectrale. Il peut y avoir une, deux voir trois bande spectrale suivant le type de réseau de diffraction utilisé 300, 1200 ou 2400 /mm.

Il est très important de régler la distance de travail séparant la lentille de focalisation et la surface de l'échantillon à $13,8$mm afin d'introduire le miroir de collection de CL (détaillé dans la section 2.2.4.1) et d'assurer un optimum de collection de photons. Un schéma illustrant la position de miroir de collection de CL à l'intérieur de la chambre est présenté sur la figure 2.23.

2.6.4 Cartographies hyperspectrales de CL

Une image hyperspectrale ou cartographie spectrale est une image qui contient des informations à la fois spatiale et spectrale et pour laquelle chaque pixel spatial de position (x,y) contient un spectre entier comme illustré sur la figure 2.42.

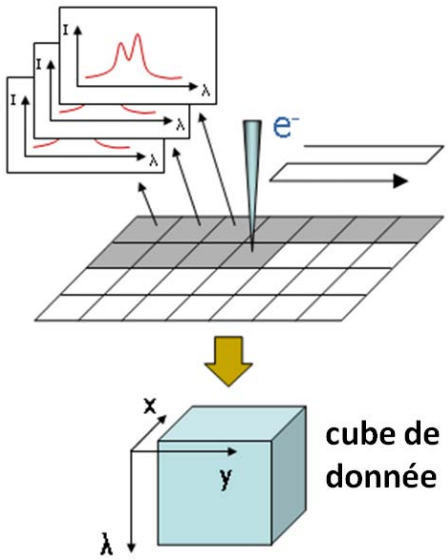


FIGURE 2.42 – *Schéma présentant l'acquisition d'une images hyperspectrales de CL.*

L'acquisition d'image hyperspectrale de CL se fait à l'aide du faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon et acquière en chaque point le spectre de CL correspondant à des données 3D (x, y, λ).

Les paramètres utilisés pour l'acquisition d'images hyperspectrales de CL sont :

- Spectromètre de longueur focale 320mm utilisant un réseau de 1200$traits/$mm et une résolution spectrale de $0,06$nm.
- Grandissement de 250$\times$ correspondant à l'analyse d'une surface de 420µm $\times$ 400µm.
- Nombre de points d'analyse : $30 \times 30 = 900$ points
- temps d'acquisition de 1s par point.

Le signal de CL est traité mathématiquement par le logiciel CLLink (fourni par JobinYvon) pour extraire des images. Dans ce travail, chaque spectre enregistré a été ajusté par des fonctions mathématiques (Gauss, Lorentz-Gauss) et les paramètres d'ajustement résultant (i.e., longueur d'onde, position de pic, surface de pic et largeur à mi-hauteur) sont tracés en fonction de la position sur la surface de l'échantillon pour produire des cartographies bidimensionnelles à haute résolution telles celles présentées sur la figure 2.43 dans le cas d'un substrat GaN.

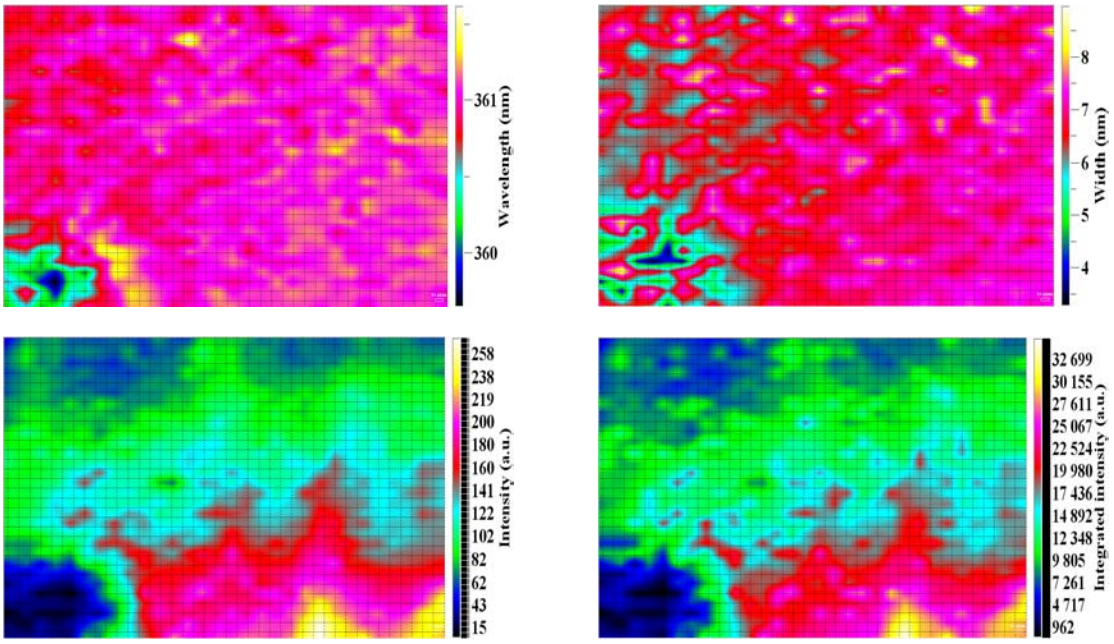


FIGURE 2.43 – *Cartographies de différents paramètres de pic obtenus par le traitement mathématique.*

Une façon complémentaire de représenter les données consiste à cartographier deux paramètres à la fois. Un exemple présentant la longueur d'onde et l'intensité est donné sur la figure 2.44.

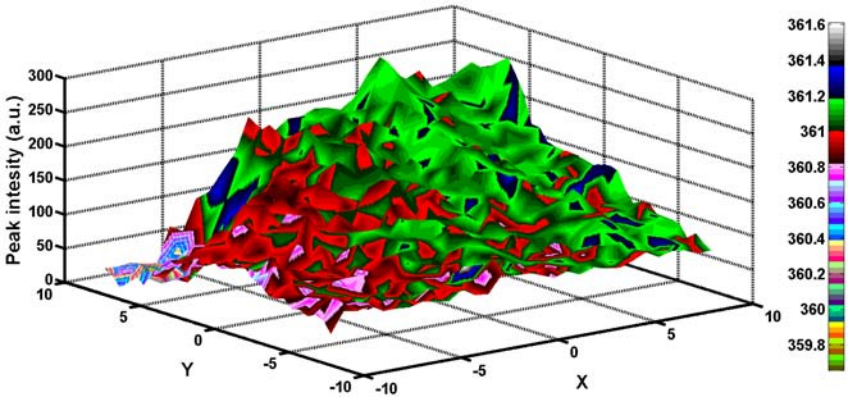


FIGURE 2.44 – *Cartographie en 3D de l'intensité mesurée (dimension Z) et la longueur d'onde en* nm *(couleur) dans l'échantillon en fonction des positions spatial*

Des renseignements supplémentaires sur l'évolution des spectres de GaN-ULDN (pour GaN Ultra Low density) peuvent être obtenus à partir de la corrélation entre les différents types de cartographies comme illustré sur la figure 2.45. On observe :

- une bonne corrélation intensité/longueur d'onde du pic. Par ailleurs la quasi totalité des points sont observés autour de 361nm (gap d'émission du GaN).
- la valeur de la largeur du pic est relativement homogène et centré autour de 361nm, indiquant la bonne qualité cristalline du matériau.

- la forte corrélation entre l'intensité intégrée et l'intensité du pic confirme la grande accord entre les cartographies obtenues pour la surface et l'intensité du pic observé dans les figures 2.43c et 2.43d.

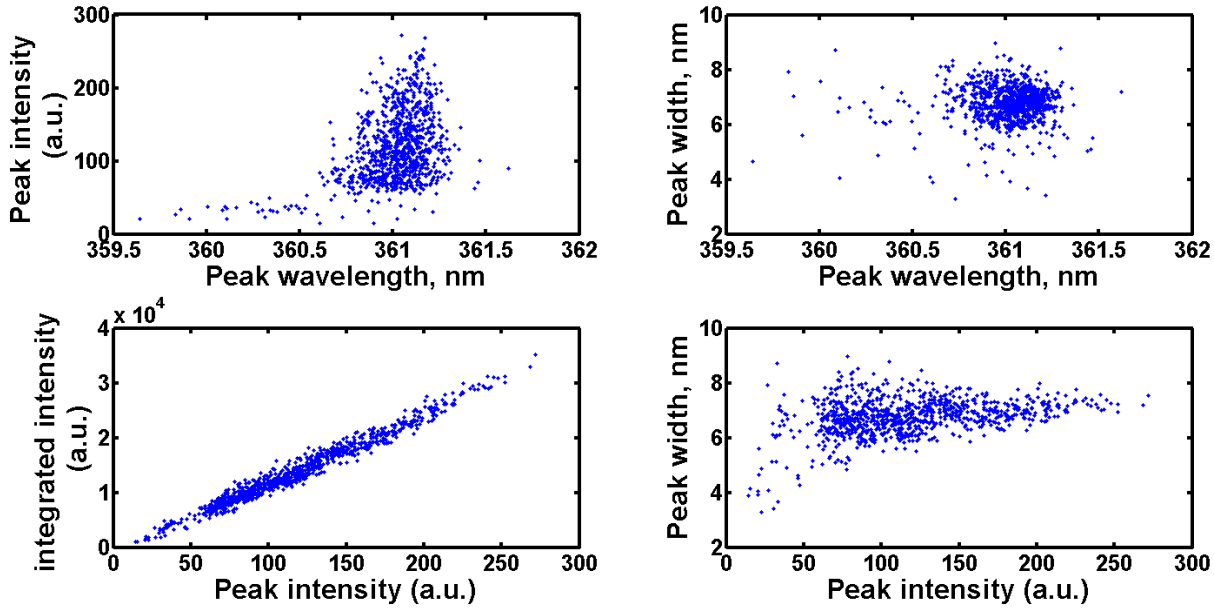


FIGURE 2.45 – *Cartographies de corrélation entre les différents paramètres de pic*

CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre nous avons présenté l'instrument de caractérisation de base que nous utiliserons durant cette thèse qui est la Cathodoluminescence (CL). La mise au point, calibration et optimisation des premières mesures par cette technique, ainsi que la modélisation de la poire d'interaction électron-trou et la simulation de l'intensité de spectre de CL en fonction de longueur d'onde ont été réalisées. Dans le chapitre suivant, nous présentons les premiers résultats de caractérisations structurales et optiques de l'étude des couches d'InGaN sur pseudo-substrats de GaN en fonctions de leurs épaisseurs ainsi que les caractéristiques de microstructures de surfaces sur les couches épaisses d'InGaN afin de l'optimiser pour les applications photovoltaïques.

Caractérisation optique et microstructure du matériau InGaN pour les applications PV

3

Sommaire

3.1 Croissance de l'InGaN par la technique MOVPE 85
3.2 Caractérisation de l'InGaN «couches minces» 86
3.2.1 Propriétés structurales et morphologiques 86
3.2.2 Propriétés optiques 89
3.3 Caractérisation de l'InGaN «couches épaisses» 94
3.3.1 Propriétés structurales et morphologiques 94
3.3.2 Propriétés optiques 98
3.4 Caractérisation des défauts de surface 109
3.4.1 Propriétés morphologiques et structurales 109
3.4.2 Propriétés optiques 111
3.4.3 Mécanisme de formation des inclusions 114
Conclusion 116

Ce chapitre présente une étude détaillée des propriétés morphologiques, structurales et optiques des échantillons $In_xGa_{1-x}N$ élaborés pour des épaisseurs comprises entre 25nm et 200nm et des valeurs de composition d'indium en phase solide (x) dans la gamme $0 < x < 0,25$. Les caractérisations XRD nous ont permis de connaître l'état de contrainte des couches ainsi que leurs compositions. Par ailleurs, nous avons étudié la luminescence des échantillons à l'aide de deux techniques de caractérisation optique complémentaires, à savoir la photoluminescence et la cathodoluminescence. Cette dernière méthode nous a permis de mettre en évidence la présence de deux sous-couches pour les échantillons InGaN épais :

- proche de l'interface InGaN/GaN, présence d'une couche 2D, pseudomorphique et de composition homogène en indium.

– proche de la surface : présence d'une couche totalement relaxée, 3D et de composition plus riche en indium.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence la présence de défauts de surface (autres que les V-defects) dans certaines conditions de croissance (composition/épaisseur). Une analyse approfondie de ces inclusions nous a permis de proposer un modèle pour la formation de ces défauts qui seraient une étape dans la transition 2D/3D observée pour les couches InGaN épaisses.

3.1 Croissance de l'InGaN par la technique MOVPE

Pour la croissance de l'alliage InGaN, nous avons utilisé la technique MOVPE (Metallorganic Vapor Phase Epitaxy) qui présente l'intérêt de pouvoir déposer des matériaux en couches minces sur de grandes surfaces avec des vitesses de croissance relativement élevées. Cette technique d'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométallique est apparue dans les années 1970 et consiste à amener, à proximité d'un substrat chauffé, un mélange gazeux constitué de composés organométalliques. Ces derniers sont véhiculés depuis les bouteilles vers la chambre de croissance par un gaz porteur, l'azote dans notre cas. À proximité du substrat chauffé, le mélange gazeux se décompose thermiquement libérant les éléments intervenant dans la croissance cristalline de la couche mince. Les résidus organiques sont ensuite évacués par le gaz porteur à l'extérieur de la chambre de croissance.

Je ne présenterai, dans la suite, que succinctement le réacteur de croissance du laboratoire ainsi que les conditions opératoires optimisées pour le dépôt de couches minces d'InGaN sur pseudo-substrat de GaN, ce travail ayant fait l'objet de la thèse de K. Pantzas [99]. Le réacteur de croissance MOVPE est un réacteur en forme de T qui combine les avantages liés à l'utilisation d'un réacteur de géométrie verticale (facilité de chargement de l'échantillon) et horizontale (uniformité des flux). La figure 3.1 présente une vue d'ensemble du bâti de croissance ainsi qu'une représentation de la chambre de croissance et du système de rotation de l'échantillon. Au cours du dépôt, il est possible d'estimer via un système de réflectométrie in-situ non seulement la qualité du matériau déposé, mais aussi la vitesse de croissance et donc l'épaisseur de la couche déposée.

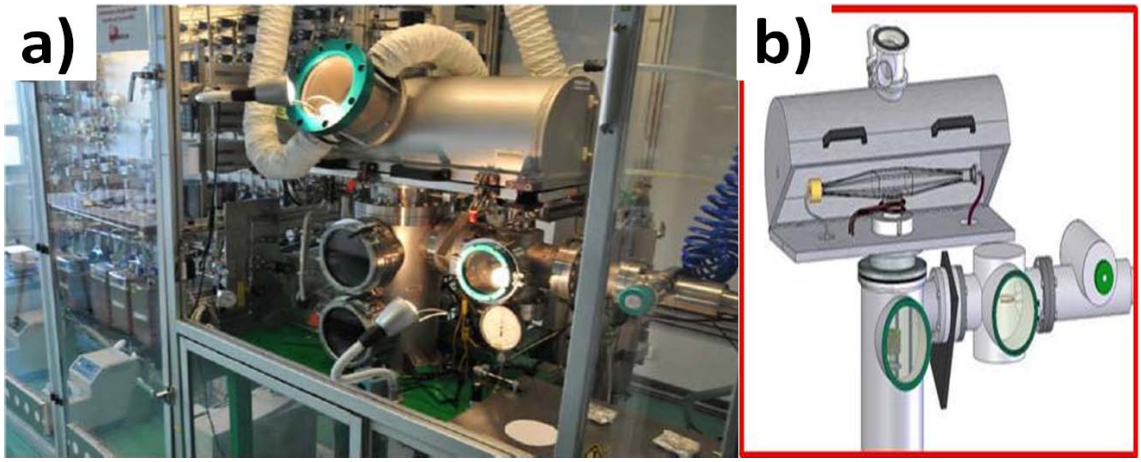


Figure 3.1 – *(a) Vue d'ensemble du bâti MOVPE et (b) représentation schématique de la chambre de croissance et du système de rotation de l'échantillon.*

La figure 3.2 schématise la structure des échantillons d'InGaN élaborés sur pseudo substrat de GaN dont l'étude va être présentée dans ce chapitre. Nous utilisons typiquement une température de croissance de 800°C et une pression de 100*Torr*. Les sources organométalliques permettant d'obtenir les éléments indium, gallium et azote sont respectivement le triméthylindium (TMIn), le triméthylgallium (TMGa) et l'ammoniaque (NH_3). Dans la suite, nous ferons souvent référence au rapport TMIn/III qui correspond au rapport des flux du précurseur TMIn sur la somme des flux des précurseurs d'élément III, soit TMIn + TMGa.

FIGURE 3.2 – *Représentation schématique de la structure des échantillons d'InGaN élaborés sur pseudo-substrat de GaN.*

3.2 CARACTÉRISATION DE L'INGAN «COUCHES MINCES»

3.2.1 Propriétés structurales et morphologiques

Afin de s'affranchir de la problématique liée à la relaxation du matériau, nous avons choisi d'étudier un échantillon d'InGaN d'épaisseur 25nm élaboré pour un rapport TMIn/III correspondant à un pourcentage d'indium en phase gazeuse de 25%. La figure 3.3 nous permet d'estimer la composition expérimentale en phase solide correspondante qui se situe aux alentours de 10% d'indium.

Dans ces conditions, la croissance d'InGaN sur pseudo-substrat de GaN pourrait être pseudomorphique puisque nous nous situons en dessous de l'épaisseur critique de relaxation plastique calculée à partir des modèles de Fisher et al [52] et People et Bean [50, 51] représentés sur la figure 3.4.

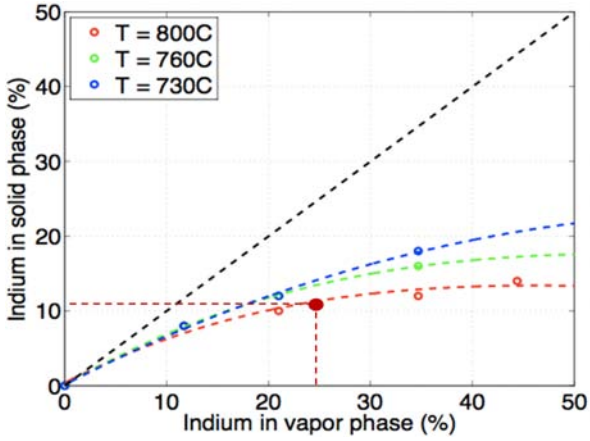


FIGURE 3.3 – *Étude expérimentale de l'incorporation en indium en phase solide en fonction du rapport TMIn/III pour des températures de croissance de* 730°C, 760°C *et* 800°C.

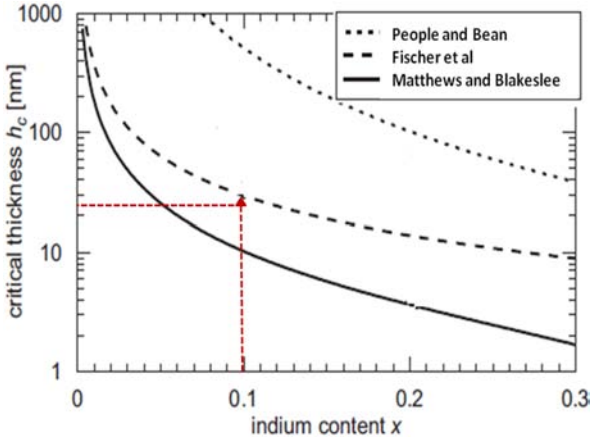


FIGURE 3.4 – *Épaisseur critique en fonction du pourcentage d'indium en phase solide en utilisant les modèles de People et Beam [50, 51], Fisher et al. [52] et Matheus et blackslee [53].*

La figure 3.5a présente une cartographie dans l'espace réciproque au voisinage de la réflexion (11.4). La tâche de diffraction la plus intense, attribuée au pseudo-substrat de GaN, est parfaitement alignée verticalement avec la tâche de diffraction de l'InGaN, confirmant la croissance pseudomorphique de l'InGaN sur GaN ($a_{InGaN} = a_{GaN}$ sachant que Q_x est proportionnel à $1/a$). Connaissant le pourcentage de relaxation du film (ici $R = 0$), la composition en indium ainsi que l'épaisseur de la couche peuvent être déduites à partir de la simulation du spectre de diffraction-X obtenu selon une direction symétrique. Le spectre en $\omega/2\theta$ selon la direction (00.2) de la figure 3.5b présente, outre les pics de diffraction du GaN et de l'InGaN, de nombreux pics satellites caractéristiques de la bonne qualité structurale de l'alliage InGaN. Les données expérimentales et simulées à l'aide du logiciel X-Pert Epitaxy sont en parfait accord pour un pourcentage d'indium de 9,5% et une épaisseur de couche de 25nm.

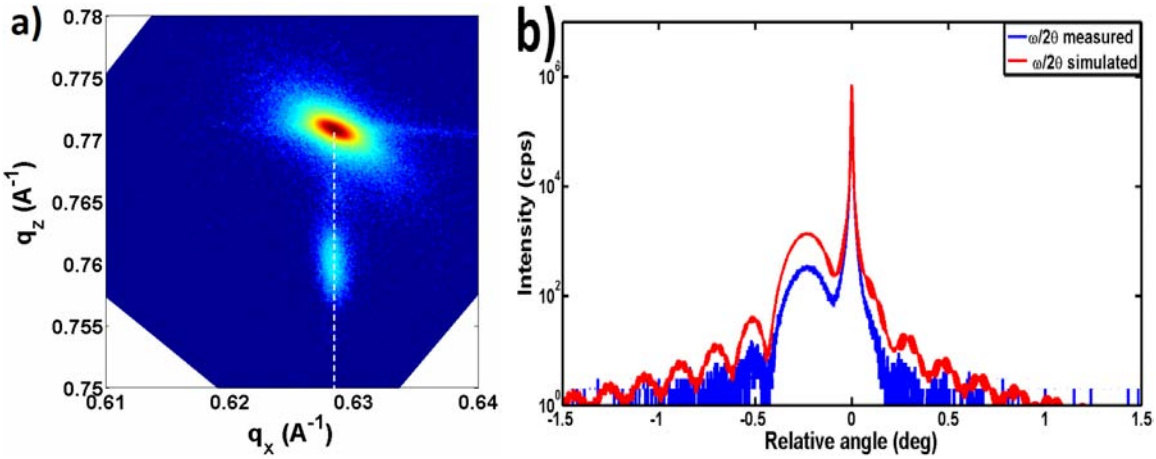


FIGURE 3.5 – *(a) Cartographies dans l'espace réciproque autour de la réflexion* (11.4) *et (b) Spectres en* $\omega/2\theta$ *selon la direction* (002). *Les courbes bleues représentent les mesures expérimentales et les courbes rouges les simulations à l'aide du logiciel X'Pert Epitaxy.*

Dans le cas de la couche InGaN étudiée ou encore du pseudo-substrat de GaN, la morphologie de surface observée au MEB et à l'AFM révèle une croissance de type 2D et la présence de défauts de surface en forme de pyramide inversée à base hexagonale (Fig. 3.6 et 3.7). Ces défauts communément appelés V-defects ou V-pits sont caractéristiques de la croissance des matériaux nitrures à structure wurtzite et correspondent aux points d'émergence des dislocations traversantes ayant pour origine le désaccord paramétrique entre le GaN et le saphir.

Pour notre couche d'InGaN, la densité de dislocation est estimée par le comptage des V-defects et est de l'ordre de $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, donnée inférieure à celle délivrée par Lumilog qui est de $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ pour le pseudo-substrat de GaN. La différence entre ces valeurs provient en partie du fait que nos mesures MEB ne permettent de comptabiliser que le nombre des points d'émergence des dislocations traversantes. Concernant la rugosité de surface les valeurs déduites des topographies AFM pour une surface analysée de $5 \times 5\mu\text{m}^2$ sont respectives de $0,5$nm et $0,2$nm pour l'InGaN et le template de GaN.

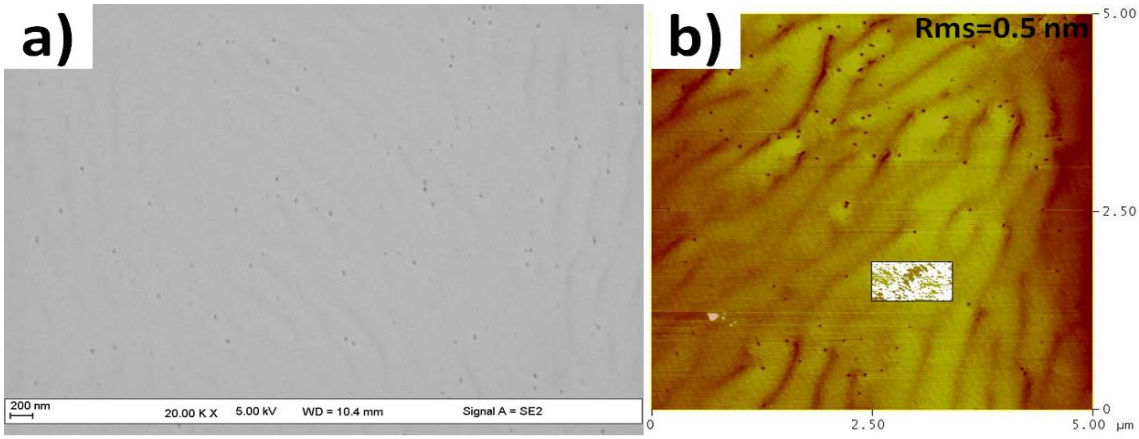


FIGURE 3.6 – *Images (a) MEB et (b) AFM de la morphologie de surface d'une couche InGaN d'épaisseur* 25nm.

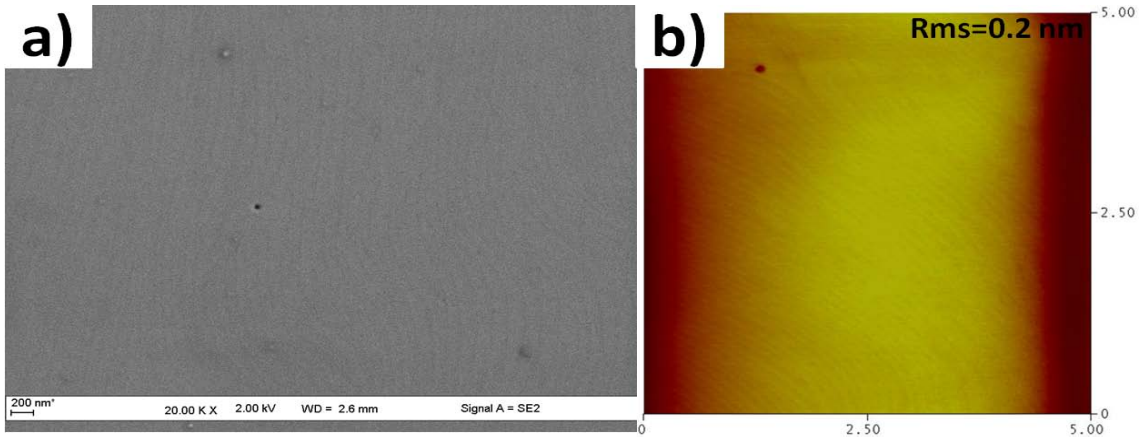


FIGURE 3.7 – *Images (a) MEB et (b) AFM de la morphologie de surface du pseudo substrat de GaN-STNID.*

3.2.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nitrures ont été étudiées par photoluminescence (PL) et cathodoluminescence (CL) qui sont deux techniques de caractérisation complémetaires. Comme précédemment mentionné dans le chapitre 2, la CL nous permet de relier les propriétés optiques du matériau à la microstructure de surface à grande échelle ou localement en changeant de fenêtre d'analyse (mode balayage ou mode spot). Par ailleurs, il est possible d'obtenir une information résolue en profondeur en faisant varier la valeur de la tension d'accélération du faisceau électronique. Pour l'étude de nos échantillons, la PL nous permet d'une part de corroborer nos résultats de CL et d'autre part de mettre en évidence des défauts profonds puisqu'il est possible de réaliser des mesures dans une gamme de température comprise entre 77K et 300K.

3.2.2.1 Analyse par photoluminescence

La figure 3.8 présente les spectres de PL du pseudo-substrat de GaN et de l'échantillon $In_{0,095}Ga_{0,905}N$. Les deux pics intenses observés à 362nm et 410nm correspondent respectivement au gap optique du GaN et de l'InGaN.

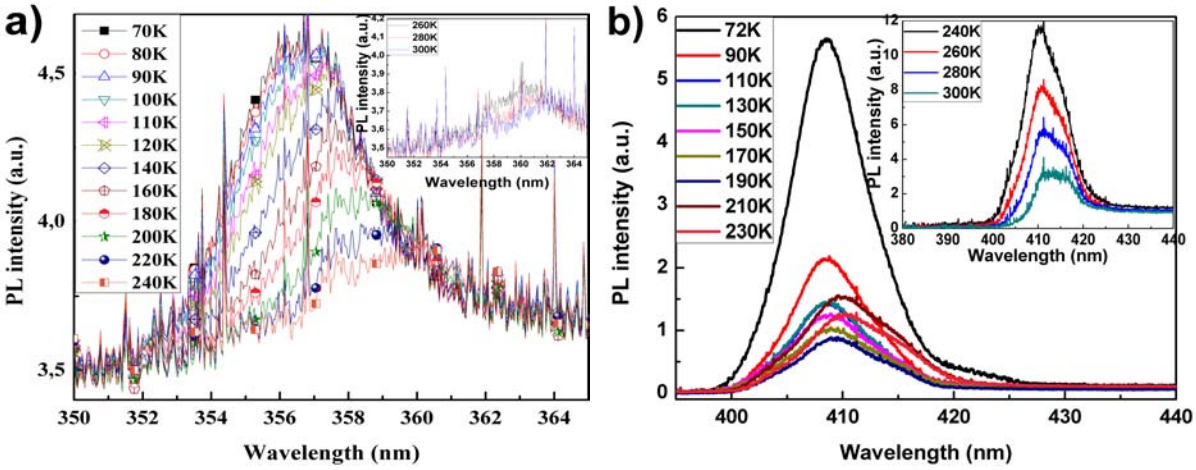


FIGURE 3.8 – *Spectres de PL du a) pseudo-substrat GaN-STNID et de b) l'échantillon* $In_{0,095}Ga_{0,905}N$ *de* 25nm *d'épaisseur mesurés pour des températures allant de* 70K *à* 300K.

La variation de la position du pic de PL en fonction de la température peut être simulée à l'aide du modèle de bande rapporté par Eliseev et al. [100]. Pour des températures supérieures à 70K l'énergie d'émission peut s'écrire :

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{k_B T} \tag{3.1}$$

Cette équation correspond à l'équation de Varhsni prenant en compte un terme supplémentaire lié aux effets de localisation. Dans l'équation 3.1, $E(0)$ correspond à l'énergie de gap du matériau à $T = 0$K, α et β sont les variables de Varshni, k_B est la constante de Bolzman et σ est le degré de localisation qui dépend notamment de la concentration en porteurs et de la composition de l'alliage.

La figure 3.9 présente le tracé expérimental et simulé (Eq. 3.1) de la position du pic d'émission en fonction de la température. Les variables de Varshni que nous obtenons pour l'InGaN sont $\alpha = 0,45$meV/K, $\beta = 900$K.

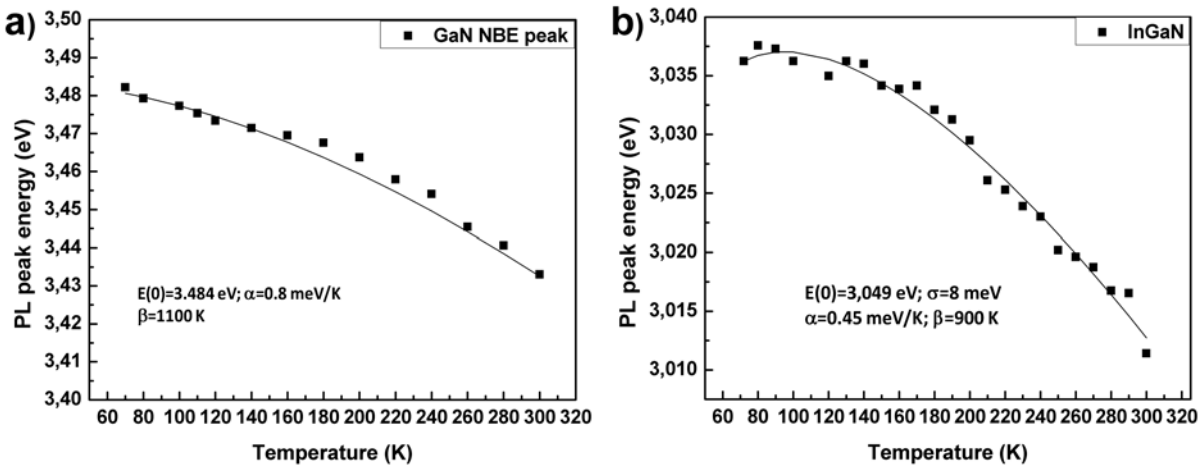


FIGURE 3.9 – *Tracé de l'énergie du pic de luminescence du a) pseudo-substrat GaN-STNID et de b) l'échantillon* $In_{0,095}Ga_{0,905}N$ *de* 25nm *en fonction de la température.*

Les valeurs sont situées entre celles des paramètres de Varshni donnés pour les binaires GaN ($\alpha = 0,909$meV/K, $\beta = 830$K [3]) et InN ($\alpha = 0,414$meV/K, $\beta = 454$K [101]) et sont en accord avec les données de la littérature [102]. Par ailleurs, la faible valeur de $\sigma = 8$meV est une indication de la bonne qualité cristalline de l'alliage InGaN, sachant que des effets de délocalisations sont importants le plus souvent liés à des inhomogéneité en indium dans le matériau.

3.2.2.2 Analyse par cathodoluminescence

La figure 3.10a présente les spectres de CL obtenus en mode balayage (surface analysée $5 \times 4,75\mu m^2$) pour différentes tensions d'accélération (Vacc) du faisceau électronique. On observe deux pics principaux situés à environ 366nm et 409nm qui correspondent respectivement au pseudo-substrat de GaN et à la couche d'InGaN. L'intensité du pic de GaN augmente avec Vacc car la profondeur d'analyse augmente avec la tension d'accélération comme la montre la simulation de Monte-Carlo présentée sur la figure 3.11. Le tracé de la position du pic de

GaN en fonction de la tension d'accélération (Fig. 3.10b) présente un déplacement vers le rouge de 28meV, principalement du aux réabsorptions dans le matériau comme mentionné par Knobloch et al [103]. Ce phénomène n'est pas observé pour la couche InGaN de part sa faible épaisseur (Fig. 3.10b).

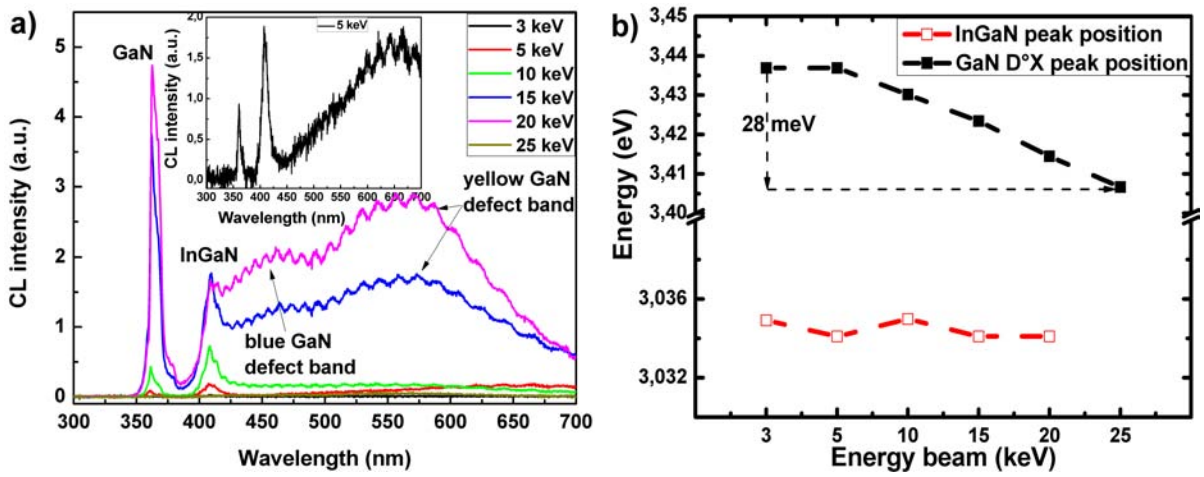


FIGURE 3.10 – *(a) Spectre de CL obtenus à température ambiante pour Vacc dans la gamme* 3 – 25keV, *l'encart présente le spectre obtenu à* 5keV *(b) Variation de l'énergie du gap d'émission optique en fonction de Vacc.*

Pour des tensions d'accélération élevées (20 – 25keV), où prédomine la luminescence du pseudo-substrat, on observe deux larges bandes situées autour de 460 et 570nm, qui sont respectivement attribuées aux bandes de défaut "bleu" et "jaune" du GaN, en accord avec les résultats de [104].

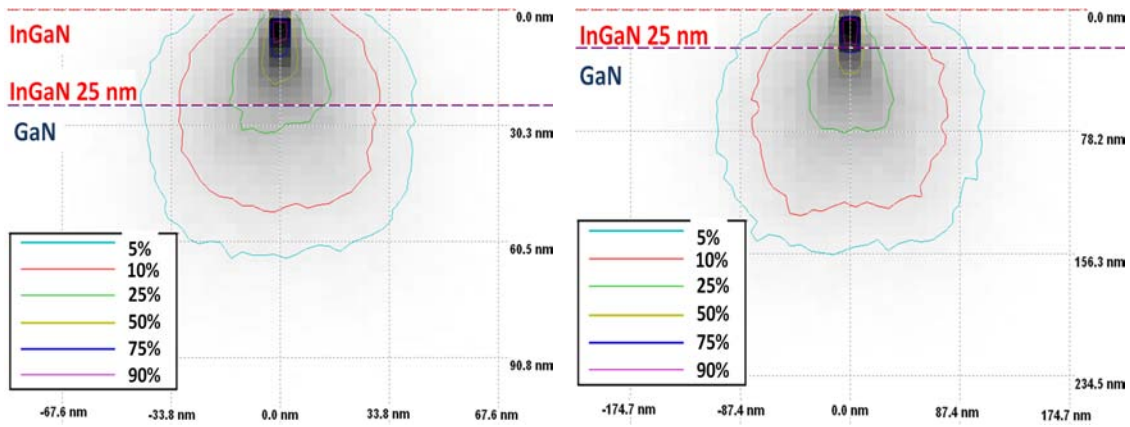


FIGURE 3.11 – *Simulation de Monte Carlo de l'interaction électron-matière en fonction de la tension d'accélérations dans un échantillon* $In_{0,095}Ga_{0,905}N$ *de* 25nm *a)* 3keV *et b)* 5keV.

L'origine de la bande jaune est communément attribuée à la transition entre un niveau donneur peu profond (47 – 140meV) et un niveau accepteur plus profond (1eV) au-dessus de la bande de valence impliquant des lacunes de gallium ou des impuretés d'oxygène [96].

Par ailleurs, la luminescence du substrat présente deux pics trés proches à 361nm et 368nm

qui sont attribués respectivement à l'émission de la transition donneur-exciton liée (D°X) [96] et aux émissions des excitons liés à des défauts [104].

Pour une faible tension d'accélération on observe une bande de défaut située aux environs de 650nm qui correspond à la bande "rouge" de l'InGaN (encart Fig. 3.10a). L'origine de cette bande "rouge" est expliquée par Correia et al. [105, 106] comme le résultat de la forte localisation des excitons dans des zones riches en indium présentes dans les couches épitaxiales InGaN/GaN.

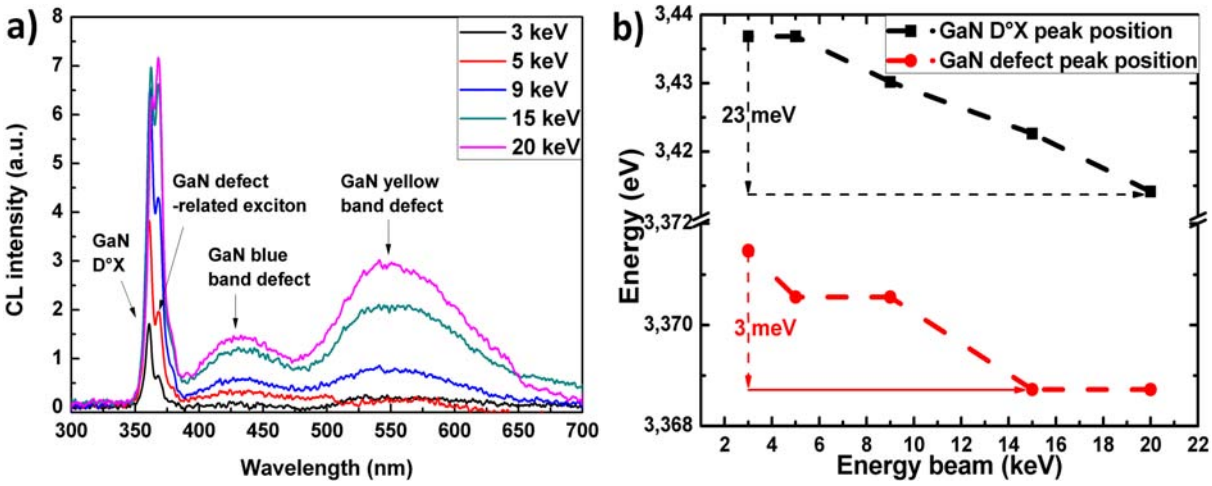


FIGURE 3.12 – *(a) Spectres de CL du pseudo-substrat GaN-STNID obtenus à température ambiante pour différentes tensions d'accélérations allant de* 3 *à* 20keV *et (b) variation du gap d'émission optique en fonction de l'énergie de faisceau électronique.*

Les spectres de CL et PL précédents présentent des positions de pics pour le GaN et l'InGaN en parfait accord.

3.2.2.3 Calcul de la composition à partir du gap optique

Le sujet de cette thèse étant d'établir les propriétés globales de l'alliage InGaN à partir des mesures optiques, il est important de développer une relation permettant de calculer la composition du matériau à partir du gap d'émission optique qui est différent du gap d'absorption, cette différence étant due au déplacement de Stokes [27]. Par ailleurs, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 la valeur du paramètre de courbure varie dans la gamme $1-6$eV, cette variation étant principalement due aux techniques de mesure du gap et à l'état de contrainte du matériau InGaN.

Dans le cas des couches InGaN contraintes de ce sous-chapitres nous avons tracé le gap d'émission optique en fonction de la composition déterminée à partir de la technique de diffraction X pour un taux d'indium en phase solide compris entre $0 < x < 0,2$.

L'expression du paramètre de courbure b présenté dans le chapitre 1 est rappelé ici :

$$E_{NBE}^{InGaN} = x \times E_{NBE}^{InN} + (1-x) \times E_{NBE}^{GaN} - b \times x \times (1-x) \tag{3.2}$$

avec E_{NBE} la valeur de l'énergie d'émission optique déduite à partir des données de CL et de PL. Pour l'InN, nous avons considéré que l'énergie de gap est $E_{NBE}^{InN} = E_g^{InN} = 0,7\text{eV}$, cette hypothèse se justifiant par nos valeurs relativement faible de composition en indium. Pour notre template de GaN, la valeur de E_{NBE}^{GaN} est celle correspondant à la valeur moyenne relevée à partir de nos données expérimentales, soit $E_{NBE}^{GaN} = 366\text{nm} = 3,39\text{eV}$.

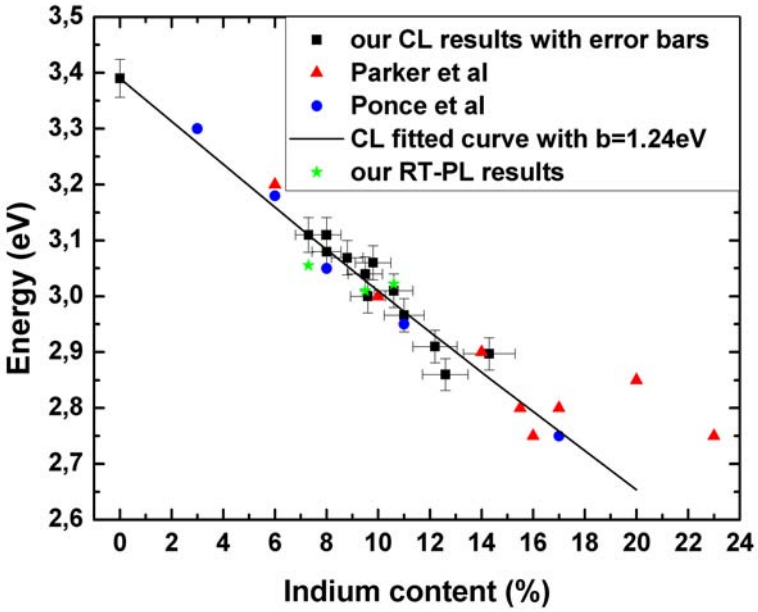


FIGURE 3.13 – *Tracé du gap d'émission en fonction de la composition en indium dans le cas des couches contraintes. Les points de mesure représentent nos valeurs expérimentales et celles de la littérature [27, 44]. La courbe correspond à l'ajustement par l'équation 3.2 des valeurs expérimentales.*

La figure 3.13 synthétise nos résultats et ceux de la littérature dans le cas des couches InGaN contraintes [27, 44]. L'ajustement des données expérimentales par le modèle décrit par l'équation (3.2) a été réalisé en supposant que les incertitudes sur l'énergie de gap et sur l'incorporation en indium sont respectivement de $\pm 1\%$ et $\pm 7\%$. Le paramètre de courbure résultant est $b = (1,24 \pm 0,39)\text{eV}$ avec une justesse supérieure à 90%. Par conséquent, la variation du gap de l'InGaN en fonction de la composition peut être décrit (dans le cas des couches contraintes) par l'équation suivante :

$$E_{NBE}^{InGaN}(contraint) = 3,39 - 2,69 \times x - 1,24 \times x \times (1-x) \tag{3.3}$$

Pour l'échantillon InGaN couche mince étudié, la composition calculée à partir du gap d'émission optique est de $9,4 \pm 0,9\%$ en parfait accord avec les mesures XRD $(9,5 \pm 0,1)\%$.

3.3 Caractérisation de l'InGaN «couches épaisses»

3.3.1 Propriétés structurales et morphologiques

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les propriétés morphologiques, structurales et optiques d'un film $In_{0,095}Ga_{0,905}N$ de 25nm d'épaisseur élaboré sur pseudo-substrat de GaN. Cependant, pour les applications photovoltaïques, la couche active d'InGaN doit posséder une épaisseur supérieure à 100nm pour absorber 90% de la lumière incidente [72].

Dans cette partie nous allons donc présenter une étude des propriétés du matériau InGaN pour des épaisseurs d'InGaN plus importantes. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment et seule l'épaisseur du film varie de 25nm à 150nm. Afin de faciliter la lecture, nous nommerons Th25, Th77 et Th150 les échantillons d'épaisseur respectives 25nm, 77nm et 150nm.

La figure 3.14 présente les cartographies dans l'espace réciproque obtenues autour de la réflexion (11.4), les traits verticaux et obliques correspondant respectivement aux positions totalement contrainte et totalement relaxée de la tâche de diffraction du film mince. Lorsque l'épaisseur de l'InGaN varie de 25nm à 77nm, on observe un élargissement de la tâche de diffraction de l'InGaN. Néanmoins, ces deux échantillons présentent des pics satellites sur les spectres en $\omega/2\theta$ et les simulations réalisées dans l'hypothèse d'une couche contrainte d'InGaN sur pseudo substrat de GaN donnent des incorporations en indium dans le GaN de $10,6\%$ et $11,4\%$ et des épaisseurs de 25nm et 77nm.

Pour l'échantillon Th150, on peut sans ambiguïté observer deux tâches de diffraction dont les positions correspondent à la présence simultanée d'un matériau InGaN presque totalement contraint et d'un matériau InGaN totalement relaxé, la position relative de ces deux spots de diffraction indiquant que la composante InGaN relaxée possède un taux d'indium supérieur. Par ailleurs, le spectre $\omega/2\theta$ selon les plans (00.2) de cet échantillon est caractérisé par un large pic de diffraction de l'InGaN et l'absence de franges d'interférences. Ces deux observations indiquent une dégradation des propriétés structurales de la couche mince qui est, le plus souvent, liée à un changement de mode de croissance et à une augmentation de la rugosité de surface.

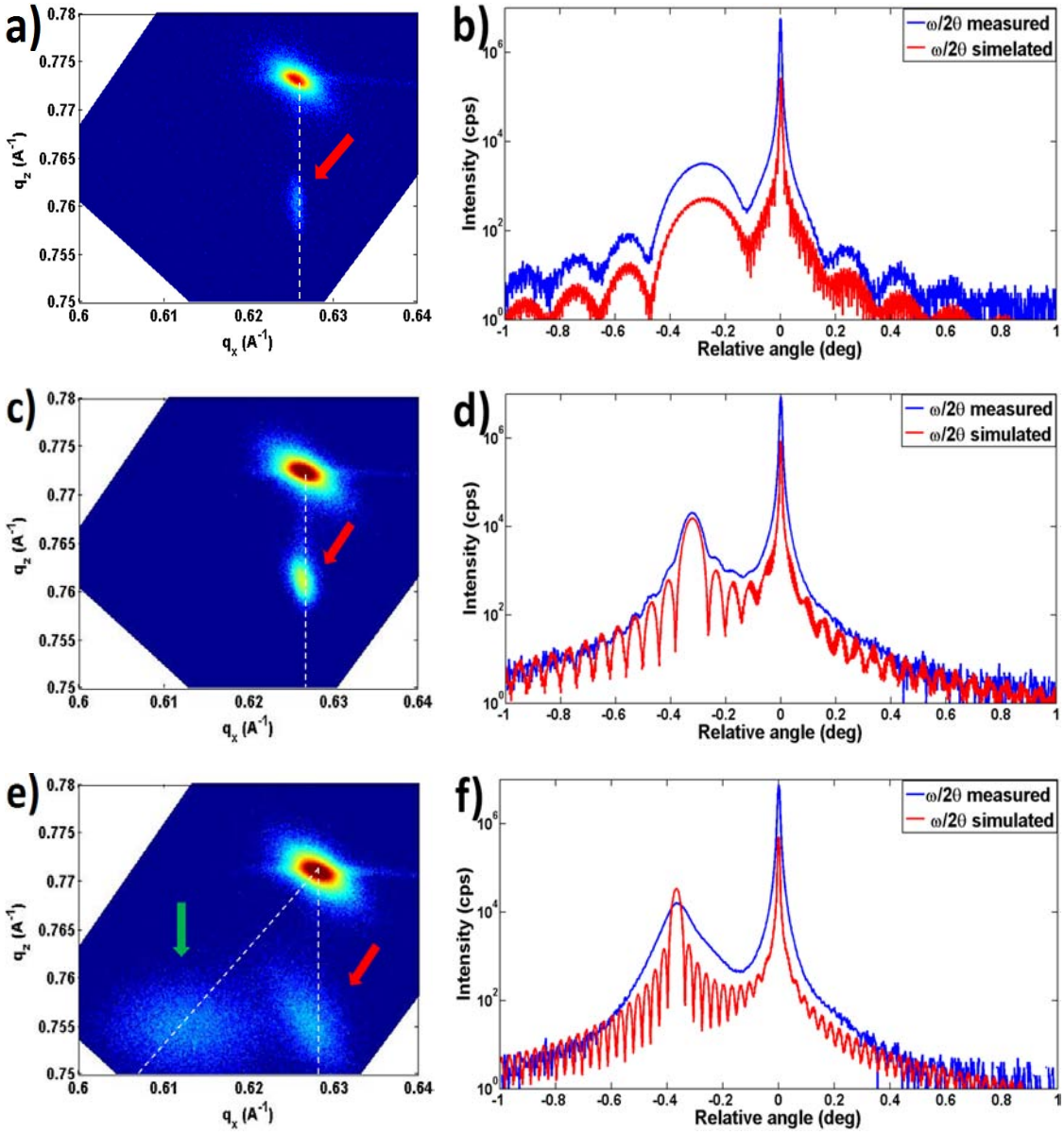


FIGURE 3.14 – *(a,c,e) Cartographies dans l'espace réciproque selon la direction* (11.4) *et (b,d,f) Spectres en intensité relative* $\omega/2\theta$ *selon le plan* (002) *pour les échantillons Th25, Th77 et Th150, respectivement.*

Les images MEB et AFM de la figure 3.15, montrent un changement drastique de la morphologie de surface lorsque l'on passe d'une épaisseur de 25nm à une épaisseur de 150nm. En effet, l'échantillon Th25 est 2D et présente une rugosité de $Rms = 0,5$nm alors que l'échantillon Th150 est 3D en surface avec une rugosité de surface de $Rms = 13$nm. Les caractérisations de rayons-X précédemment présentées pour cette épaisseur de couche ayant révélées la présence de deux composantes InGaN contrainte et relaxée, nous pouvons affirmer que proche de l'interface InGaN / GaN la couche est 2D et pseudomorphique et, 3D et totalement relaxée dans une région proche de la surface. Dans le cas de couches épaisses InGaN, l'observation simultanée de ces deux sous couches a été rapportée par d'autres auteurs [54, 107–110].

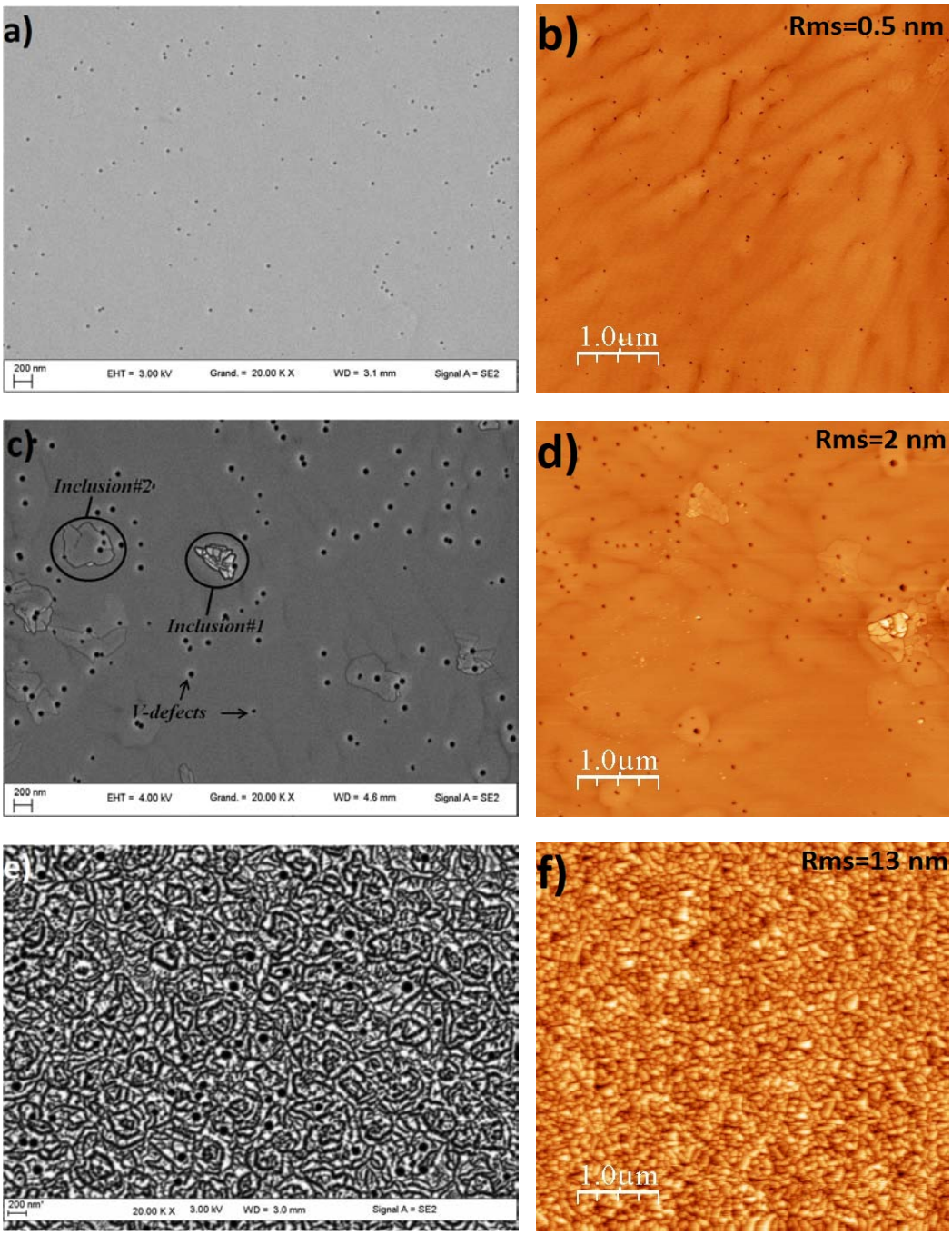


FIGURE 3.15 – *Images de la surface des échantillons d'InGaN cartographiées par MEB et AFM pour les échantillons (a,b) Th25, (c,d) Th77 et (e,f) Th150. La rugosité de surface déduite des mesures AFM est mentionnée sur l'image correspondante.*

Afin d'obtenir des informations plus fines sur la micro-structure des couches d'InGaN "épaisses", une analyse de la tranche d'un échantillon d'épaisseur 200nm appelé par la suite Th200 a été réalisée au microscope électronique à balayage en transmission en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM) comme présenté sur la figure 3.16. On distingue clairement deux sous-couches : une proche de l'interface InGaN/GaN et une plus en surface que nous nommerons respectivement InGaN#1 et InGaN#2 dans la suite.

La figure 3.16b présente la cartographie de composition correspondante à l'image HAADF de la figure 3.16a. Cette image a été obtenue à l'aide de l'algorithme detaillé dans la référence [111] qui permet de relier le contraste HAADF aux variations de composition préalablement étalonnées à partir de données expérimentales mesurées par EDX. La cartographie de composition réalisée pour l'échantillon Th200 montre que la couche InGaN#1 est homogène en composition avec un pourcentage d'indium de 13%. À partir d'une épaisseur de 30nm, nous observons une fluctuation de l'incorporation d'indium. Pour la couche supérieure, InGaN#2, la valeur moyenne en indium est proche de 23%.

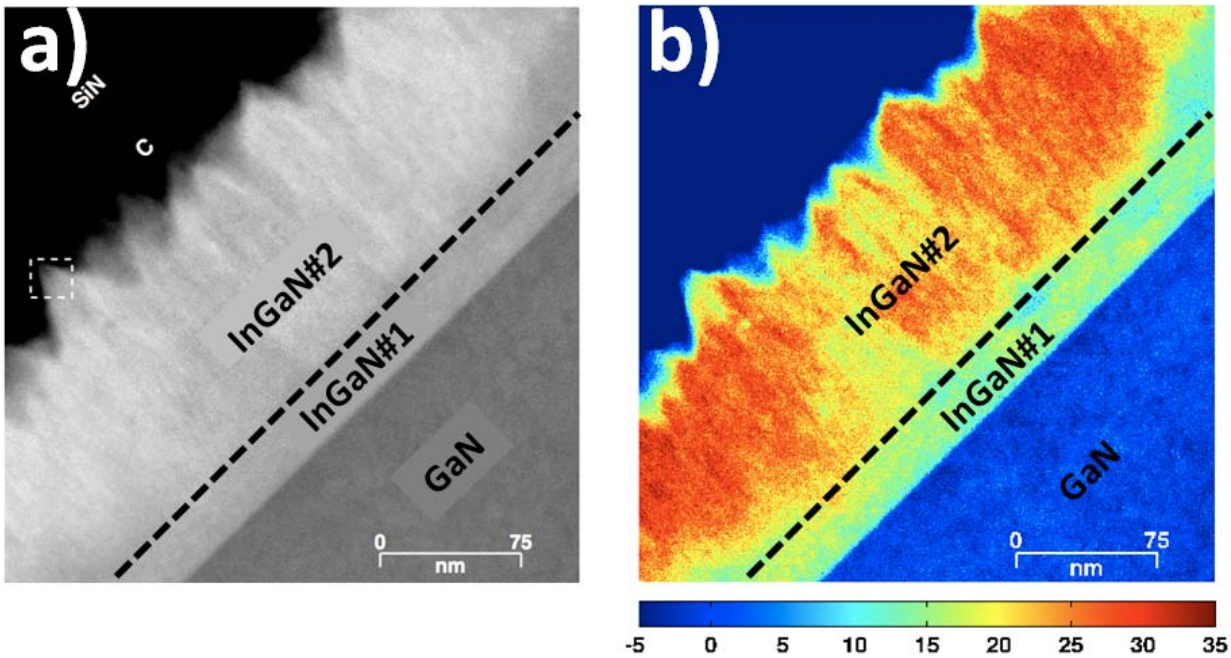


FIGURE 3.16 – *a) Image HAADF-STEM de l'échantillon Th200. La couche d'InGaN présente deux sous-couches et b) Cartographie de composition de l'échantillon Th200 obtenue en appliquant l'algorithme de la référence [111] ; la barre de couleur indique la concentration en indium (%).*

La figure 3.17 présente une image BF-STEM centrée autour de l'interface GaN/InGaN#1 ainsi que les transformés de Fourier du GaN et de InGaN de l'échantillon Th200. À partir des spectres FFT, nous avons calculé que la valeur du paramètre de maille dans le plan de InGaN#1 est identique à celle du GaN, confirmant la croissance pseudomorphique de InGaN#1

sur le pseudo-substrat. Concernant InGaN#2 la valeur du paramètre de maille dans le plan déduit de la FFT de InGaN#2 correspond à celle d'une couche d'InGaN totalement relaxée de composition 23% d'indium.

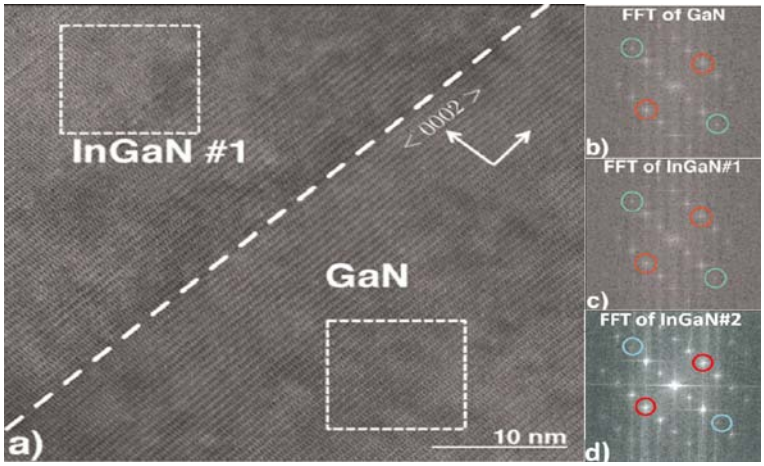


FIGURE 3.17 – *(a) Image BF-STEM centrée autour de l'interface GaN/InGaN#1, b), c) FFT du GaN et de l'InGaN correspondant aux carrés et, (d) FFT de InGaN#2.*

3.3.2 Propriétés optiques

3.3.2.1 Analyse par photoluminescence

La figure 3.18 présente les spectres de photoluminescence des échantillons Th25, Th77 et Th150 obtenus pour une gamme de température allant de 77K à l'ambiante, ainsi que l'évolution de la position des pics d'InGaN en fonction de la température. On observe des pics d'InGaN à 410nm, 406nm et 422nm respectivement pour les échantillons Th25, Th77 et Th150. la bande de défaut "bleu" autour de 475nm et la bande de défaut "rouge" autour de 620nm de l'échantillon Th77 sont bien visibles sur la figure 3.18c.

Les figures 3.18b, 3.18d et 3.18f présentent les déplacements des pics d'InGaN en fonction de la température ainsi que les courbes simulées à partir de l'équation 3.1. Les variables de Varshni que nous obtenons pour Th25 et Th77 sont respectivement $\alpha = 0,45\text{meV/K}$ et $\beta = 1000\text{K}$ et, $\alpha = 0,6\text{meV/K}$ et $\beta = 800\text{K}$. Ces valeurs sont prochent des parametres de Vashni donnés pour les binaires GaN ($\alpha = 0,909\text{meV/K}, \beta = 830\text{K}$)[3] et InN ($\alpha = 0,414\text{meV/K}, \beta = 454\text{K}$)[101] et sont en accord avec les données de la littératures [102]. Les valeurs de σ simulée pour Th25 et Th77 sont respectivement de 6meV et 25meV, ces effets de localisation relativement importants pouvant être attribués à la présence de défauts de surface dont nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'ils correspondent à des zones localement plus riches en indium dans une matrice InGaN de composition plus faible en in-

dium. L'échantillon Th150 présente un effet de localisation à une température plus grande (150K) par rapport aux échantillons Th25 et Th77.

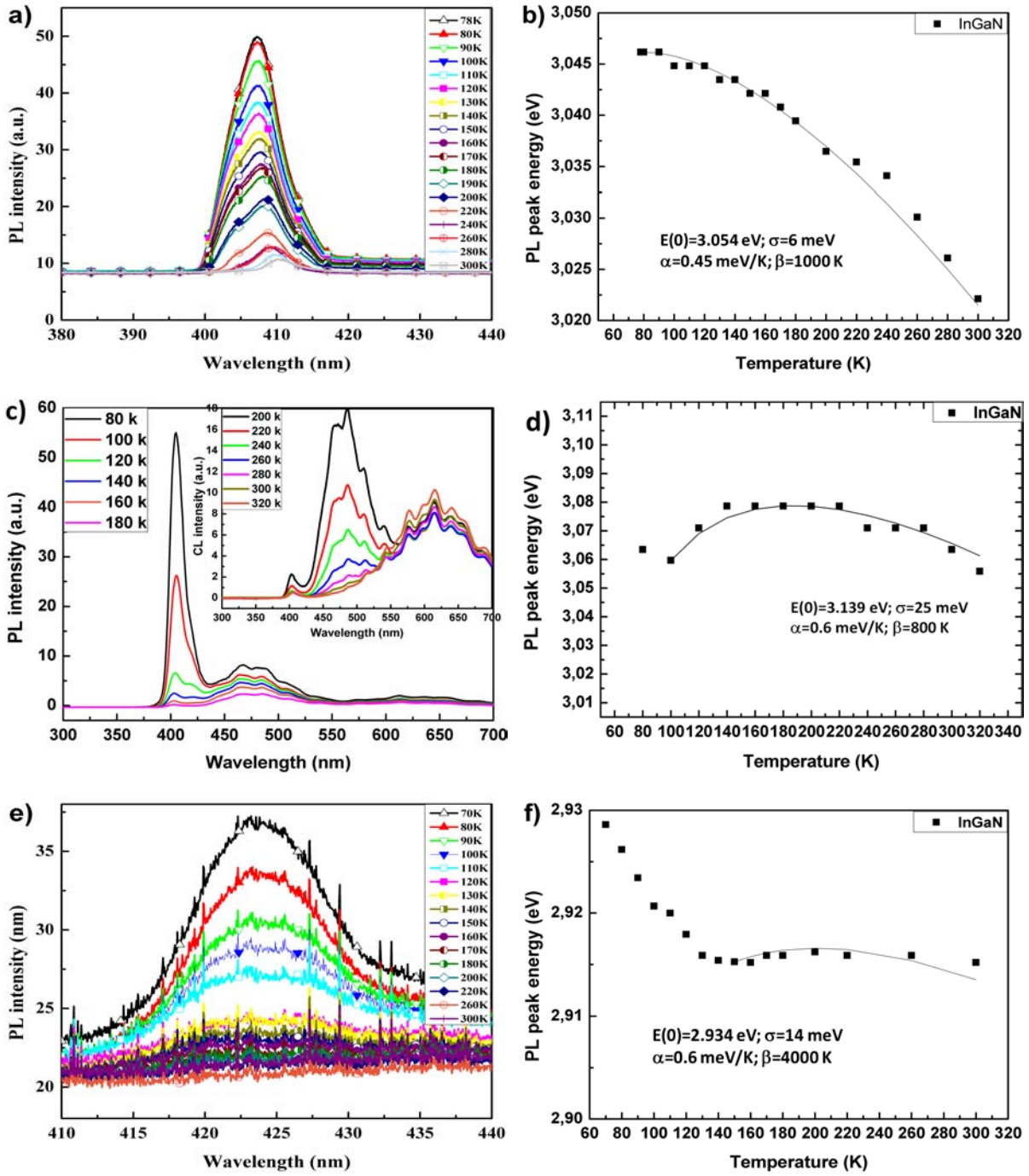


FIGURE 3.18 – *(a,c,e) Spectres de PL et (b,d,f) Tracé de l'énergie du pic de luminescence respectivement des échantillons Th25, Th77 et Th150 en fonction de la température.*

Les données de PL expérimentales et simulées sont synthétisées dans le tableau 3.1. La composition déduite des mesures de PL en bon accord avec les valeurs déduites des analyses de XRD pour l'échantillon Th150 le calcul de la composition nécessite au préalable d'affecter le pic de PL à la composante contrainte ou relaxée observée sur la cartographie dans l'espace réciproque de la figure 3.14e.

Table 3.1 – *Données expérimentales et simulées de PL et composition calculée.*

	Th25	Th77	Th150
Pic InGaN à RT (eV)	3,022	3,063	2,935
α (meV/K)	0,45	0,6	0,6
β (K)	1000	800	4000
σ (meV)	6	25	14

3.3.2.2 Analyse par cathodoluminescence

La figure 3.19 présente les spectres de CL des échantillons Th25, Th77 et Th150 ainsi que l'évolution de la position des pics d'InGaN et de leur largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de l'énergie de faisceau électronique. Lorsque Vacc augmente on observe un déplacement du pic d'InGaN vers le rouge caractéristique des effets de réabsorption dans le matériau [103] et une augmentation de la valeur du FWHM en accord avec l'augmentation de la taille de la poire d'intéraction. Par ailleurs, on observe un déplacement de la luminescence de l'InGaN vers le rouge et une diminution de l'intensité du pic de GaN lorsque l'épaisseur de la couche InGaN passe de 25nm à 150nm. Ce dernier point est en accord avec les simulations de Monte-Carlo de la figure 3.20 où nous avons aussi reporté les positions des interfaces théorique InGaN/GaN dans le cas des échantillons Th25 ; Th77 et Th150. Concernant le déplacement de la luminescence de l'InGaN avec l'épaisseur, il peut s'expliquer par une augmentation de l'incorporation en indium facilité par la relaxation de la composante contrainte avec l'épaisseur comme on peut le voir avec l'élargissement du spot de diffraction InGaN#1 sur les catographies dans l'espace reciproque de la figure 3.14.

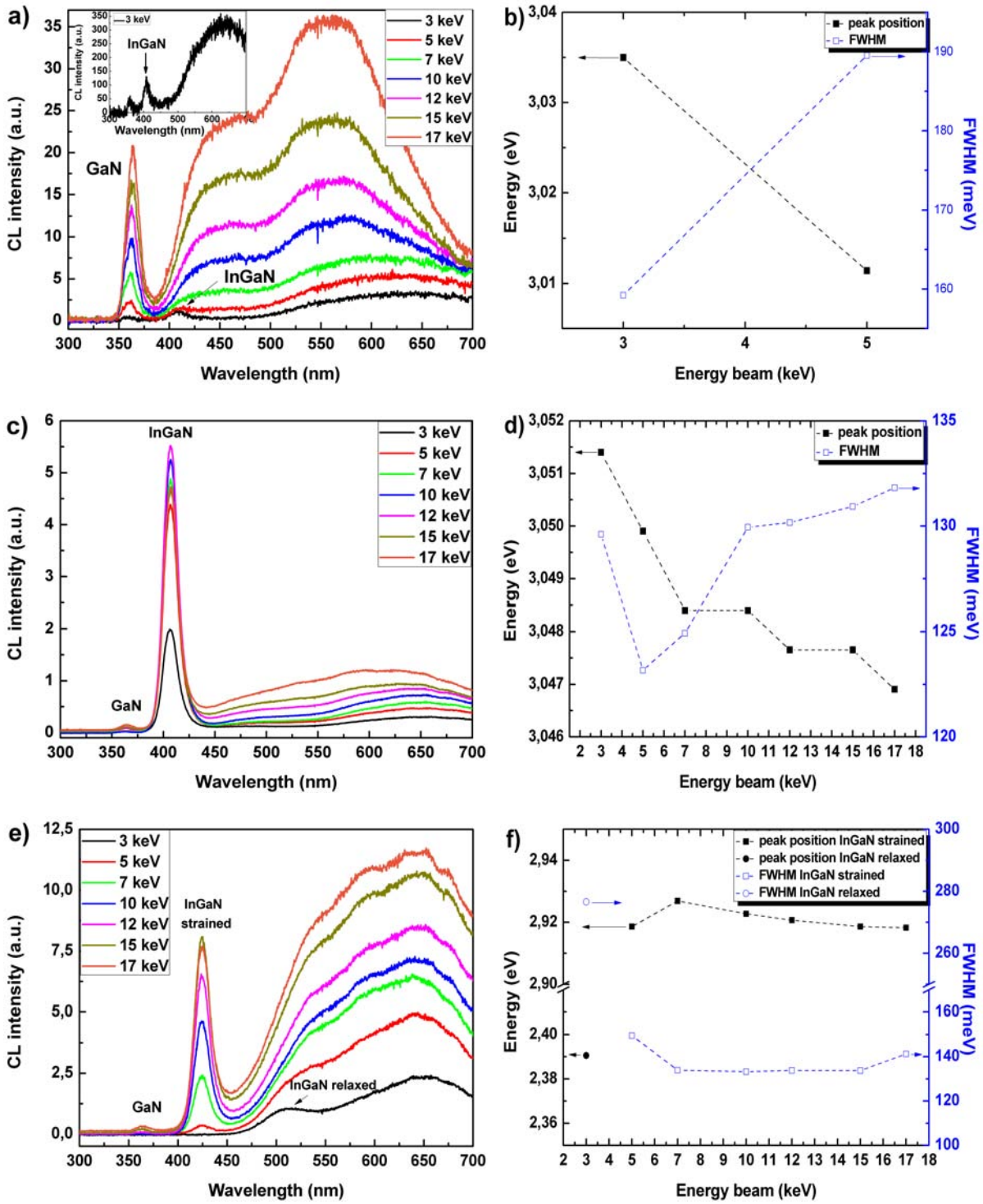


FIGURE 3.19 – *(a,c,e) Spectres CL et (b,d,f) évolution de l'énergie du gap d'émission optique et du FWHM respectivement de Th25, Th77 et Th150 pour des tensions d'accélération allant de* 3 *à* 17keV.

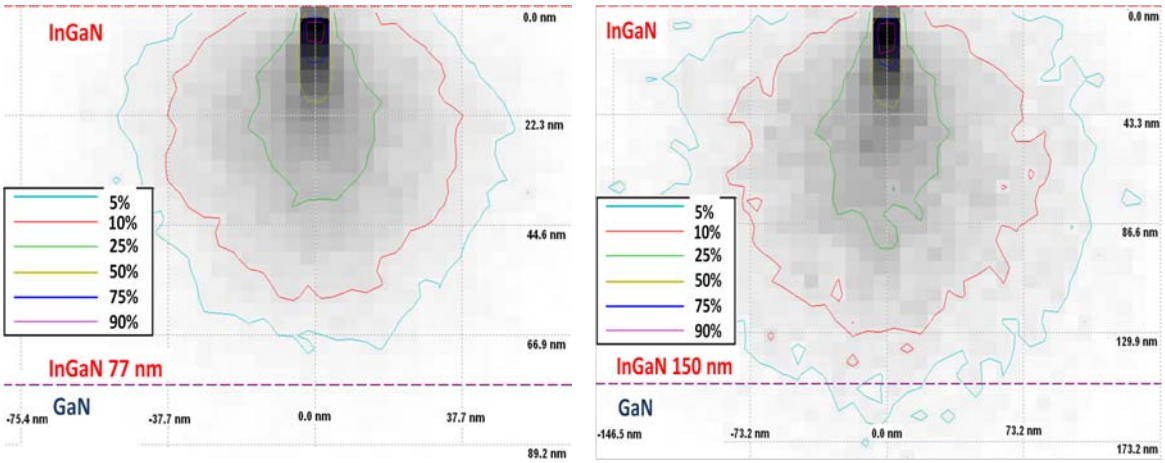


FIGURE 3.20 – *Simulation Monte-Carlo de l'interaction électron-matière dans la structure des échantillons Th77 et Th150 pour des tensions d'accélération de* 3keV *et* 5keV.

Le tableau 3.2 synthétise nos données expérimentales de CL à 5keV (correspondant au maximum d'intensité du pic de CL) ainsi que les valeurs de composition déduites des mesures de CL et XRD pour les échantillons Th25, Th77 et Th150. L'incorporation en indium calculée est en bon accord avec celle déduite des mesures de XRD dans le cas des couches contraintes.

TABLE 3.2 – *Données expérimentales de CL à* 5keV *et composition calculée.*

	Th25	Th77	Th150	
			InGaN strained	InGaN relaxed
Pic d'InGaN (eV)	3,011	3,05	2,918	2,391
FWHM (meV)	189,5	129,6	149,5	276,6
Composition(CL)	10%	9%	12,5%	20,8%
Composition(XRD)	10,6%	11,4%	13,8%	21,3%

Concernant la couche InGaN épaisse (Th150), nous n'observons qu'un seul pic sur le spectre de CL (et de PL) tout comme sur le balayage symétrique de XRD alors que deux spots de diffractions sont présents sur la cartographie dans l'espace réciproque. Afin de pouvoir calculer la composition à partir du gap d'émission optique, il est nécessaire au préalable :

- d'affecter ce pic à la composante contrainte ou à la composante relaxée,
- d'établir une relation reliant le gap d'émission optique à la composition pour les couches relaxées, le cas des échantillons contraints ayant été préalablement détaillé.

3.3.2.3 Calcul de la composition à partir du gap d'émission optique dans le cas des couches relaxées

La cartographie dans l'espace réciproque selon la direction (1 1 4) de la couche d'InGaN d'épaisseur 150nm (Fig. 3.14e) présente deux tâches de diffraction dont les principales caractéristiques sont :

- **couche InGaN#1 :** le spot de diffraction est quasiment aligné verticalement avec le spot du GaN, la déviation observée correspondant à un état de contrainte partiellement relaxé. Le calcul du pourcentage de relaxation peut être calculé suivant [48] :

$$R\% = \frac{a_{mes}^{InGaN} - a_{mes}^{GaN}}{a_{relaxe}^{InGaN} - a_{mes}^{GaN}} \tag{3.4}$$

- **couche InGaN#2 :** le spot de diffraction se trouve sur la droite reliant les binaires GaN et InN_R (matériau relaxé) signifiant que la sous-couche InGaN#2 est totalement relaxée. Par ailleurs, la position de la tâche de diffraction de InGaN#2 par rapport à celle de InGaN#1 indique que InGaN#2 est plus riche en indium que InGaN#1.

Dans le cas présent, le calcul de la composition est beaucoup moins évident que dans le cas des couches contraintes. En effet, nous avons ici deux spots de diffraction en configuration d'analyse asymétrique (Fig. 3.14e) et uniquement un pic de diffraction relativement large en symétrique (Fig. 3.14f) que nous devons affecter à la composante contrainte ou relaxée.

Afin de répondre à la problématique précédemment évoquée, nous avons développé une méthode qui consiste à :

1. calculer la valeur du paramètre de maille c à partir du scan en (0 0 2)
2. calculer la valeur de c à partir du scan en (1 1 4) pour les 2 spots de diffraction $InGaN_R$ et $InGaN_C$ (sachant que $Q_y = 1/c$)
3. simuler la composition connaissant l'état de contrainte (R ou C)

Pour l'échantillon Th150, on obtient :

-Pour le scan symétrique en (0 0 2)(Tab. 3.3) : le paramètre $c = 2 \times d_{002}$ (déduit de Eq. 1.1)

Table 3.3 – *Scan symétrique selon la direction* (0 0 2)

	ω	2θ	d_{002}	c
GaN	17,43547	34,54615	2,594244	5,1885
InGaN	17,06962	33,81445	2,648270	5,2965

-Pour le scan asymétrique en (1 1 4)(Tab. 3.4) : le paramètre $c = l/Q_y$ (avec l=4)

TABLE 3.4 – *Scan asymétrique selon la direction* (1 1 4)

	ω	2θ	Q_x	Q_y	d_{114}	c
GaN	10,82616	99,99570	0,627946	0,770715	1,005586	5,1899
$InGaN_R$	9,46200	97,01765	0,612397	0,754985	1,028357	5,2981
$InGaN_C$	9,44856	98,27166	0,626769	0,755288	1,018560	5,2960

-Par analogie entre les valeurs de c calculées (tableau 3.3 et 3.4), on affecte le pic observé en (0 0 2) à la composante contrainte. Dans le cas où l'on considère la couche comme totalement contrainte, la valeur de la composition en indium simulée pour la sous-couche InGaN#1 est de 13,8%. La composante relaxée (InGaN#2) présente une composition en indium déduite de la loi de Végard de 21,3%. La figure 3.21 présente une simulation de l'empilement GaN/40nm $In_{0,138}Ga_{0,862}N$/110nm $In_{0,213}Ga_{0,787}N$.

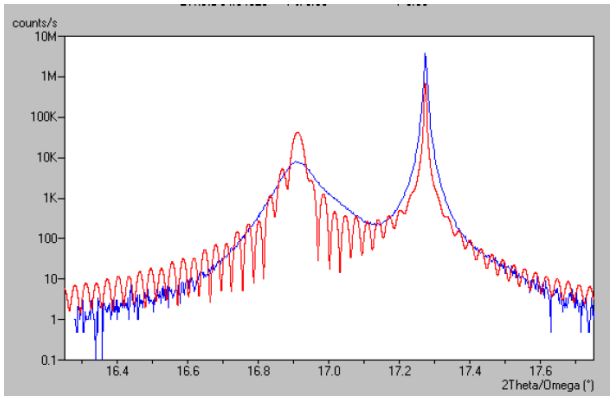


FIGURE 3.21 – *Spectres en $\omega/2\theta$ réalisée selon la direction* (0 0 2). *Les courbes bleu et rouge représentent respectivement les données expérimentales et simulées.*

Il est aussi possible que dans le cas de couches très épaisses, l'intensité de la composante relaxée soit supérieure à celle de la composante contrainte. On utilise ici aussi la méthode développée précédemment.

Dans l'exemple présenté sur la figure 3.22, les tableaux 3.5 et 3.6 nous indiquent que le pic observé en (0 0 2) correspond à la composante relaxée.

On simule alors la composition en indium de la sous-couche relaxée (InGaN#2) à partir du scan en (0 0 2) (Fig. 3.23), la composition en indium de la composante contrainte (InGaN#1) étant déduite de la loi de Hooke. Les valeurs de x pour InGaN#2 et InGaN#1 sont respectivement d'environ 17,5% et 13%. Les tracés expérimentaux et simulés de l'empilement GaN/InGaN (x=13%)/InGaN(x=17%) sont reportée sur la figure 3.23.

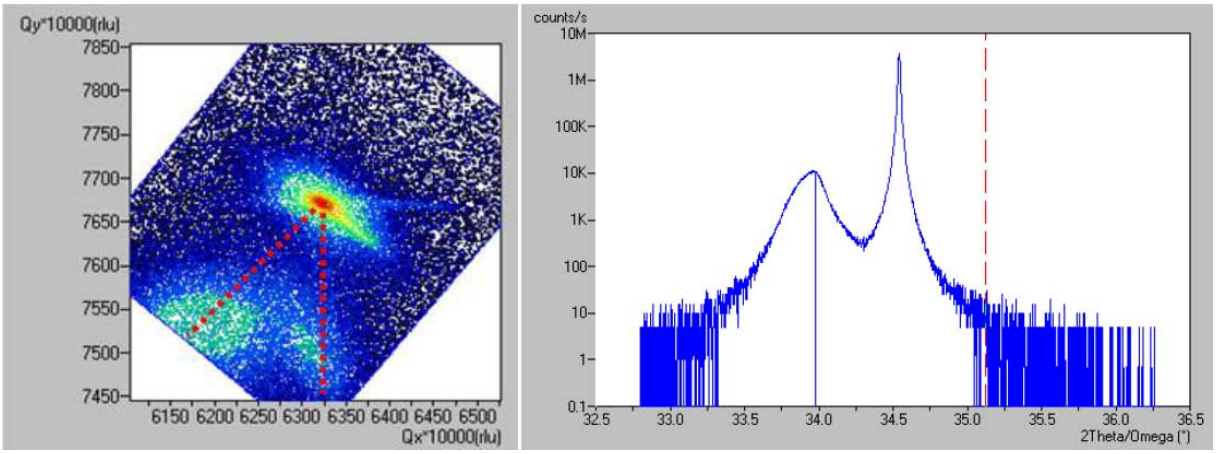


FIGURE 3.22 – *cartographie dans l'espace réciproque selon la direction* (1 1 4) *et spectre en* $2\theta/\omega$ *selon* (0 0 2) *d'une couche de* 200nm *d'épaisseur.*

TABLE 3.5 – *Paramètre de maille déduit de la cartographie dans l'espace réciproque selon la direction* (1 1 4)

	$\omega°$	$2\theta°$	Q_x	Q_y	d-spacing	intensité	C(Å)	
GaN	10,92427	99,99	0,62664	0,7717	1,005574	71576,8	——	5,184
Spot1	9,43474	98,16	0,62572	0,7551	1,101939	38,6	$C_{contrainte}$	5,297
Spot2	9,76117	98,76	0,61282	0,7583	1,0125300	86,1	C_{Relaxe}	5,274

TABLE 3.6 – *Paramètre de maille déduit du scan selon la direction symétrique* (0 0 2).

	$\omega°$	$2\theta°$	d-spacing	intensité	C(Å)
GaN	17,23175	34,5408	2,594634	8572761,2	5,1892
InGaN	16,95075	33,97880	2,636252	10384,2	5,273

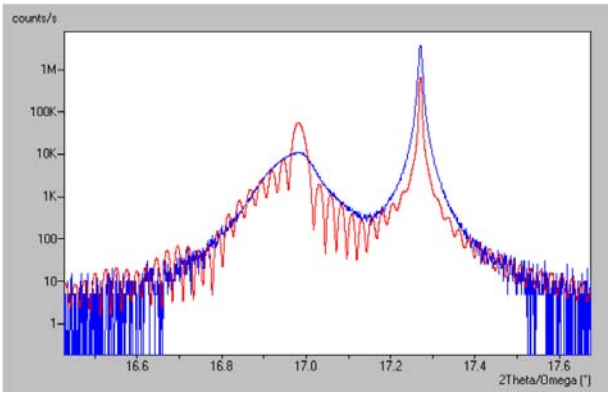


FIGURE 3.23 – *scan* $2\theta/\omega$ *selon la direction* (0 0 2). *Le tracé en bleu représente les données expérimentales et le tracé en rouge les valeurs simulées pour un empilement GaN/InGan#1(x=0,13)/InGan#2(x=0,175).*

La figure 3.24 montre une représentation schématique des positions (Q_x, Q_z) d'échantillons InGaN élaborés pour des épaisseurs et compositions comprises respectivement dans les gammes 77nm – 200nm et $0 < x < 0,25$. Sur cette même figure nous avons représenté les lignes d'isocomposition calculées avec les équations données par Pereira et al [112], les calculs détaillés figurant en annexe E.

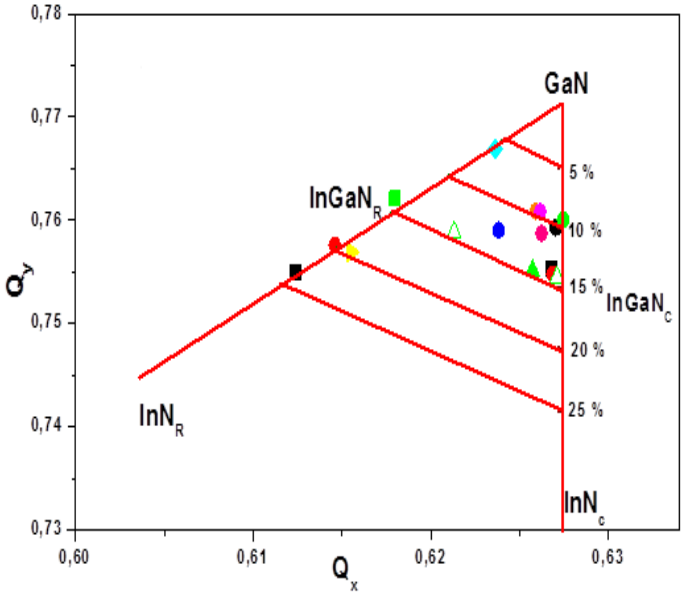


FIGURE 3.24 – *Représentation schématique des position (Q_x, Q_z) d'échantillon InGaN ainsi que les lignes d'iso-composition calculé avec les équations de Pereira et al. [112]*

Pour les couches contraintes, le tracé de la position en énergie du pic de CL en fonction de la composition est présenté sur la figure 3.25. On observe un bon accord entre nos données expérimentales et les résultats de Parker et al. [44] et Ponce et al. [27]. L'ajustement entre les données expérimentales et simulées à partir de l'équation (3.2) en supposant que les incertitudes sur l'énergie de gap et sur l'incorporation en indium dans les couches contraintes et relaxées sont respectivement de $\pm 1\%$, $\pm 7\%$ et $\pm 4\%$ donne un paramètre de courbure de $b = (2,7 \pm 0,4)$eV.

Cette valeur est en bon accord avec les données récentes de la littérature puisque Islam et al. [21] et Moret et al. [22] ont trouvé respectivement des valeurs de $b = 2,62$eV et $b = 2,8$eV.

Dans le cas des couches relaxées, la variation du gap d'émission en fonction de l'incorporation en indium déduite de l'équation 3.2 peut s'exprimer :

$$E_{NBE}^{InGaN}(relaxe) = 3,39 - 2,69 \times x - 2,7 \times x \times (1 - x) \tag{3.5}$$

Comme précédement mentionné, l'échantillon Th150 presente deux tâches de diffraction sur le réseau reciproque (Fig. 3.14e) alors qu'un seul pic n'est clairement visible sur le scan XRD en $(0\,0\,2)$ et sur le spectre de CL (Fig. 3.19e). Le paramètre de maille c calculé à partir du réseau reciproque asymétrique et d'un scan symétrique nous permet, par analogie, d'affecter le pic observable en $(0\,0\,.\,2)$ à la composante contrainte. La simulation nous donne un taux d'indium (x) de $13,8\%$ pour InGaN#1 et de $21,3\%$ pour InGaN#2.

Concernant les spectres de CL de la figure 3.19e nous affectons le pic situé à 424nm à la composante contrainte dont la composition en indium est égale à $12,4\% \pm 1,2\%$ ($b = 1,24 \pm 0,4$eV) et le pic situé à 519nm à la composante relaxée dont la composition en indium est égale à $20,8\% \pm 1,5$ ($b = 2,7 \pm 0,4$eV).

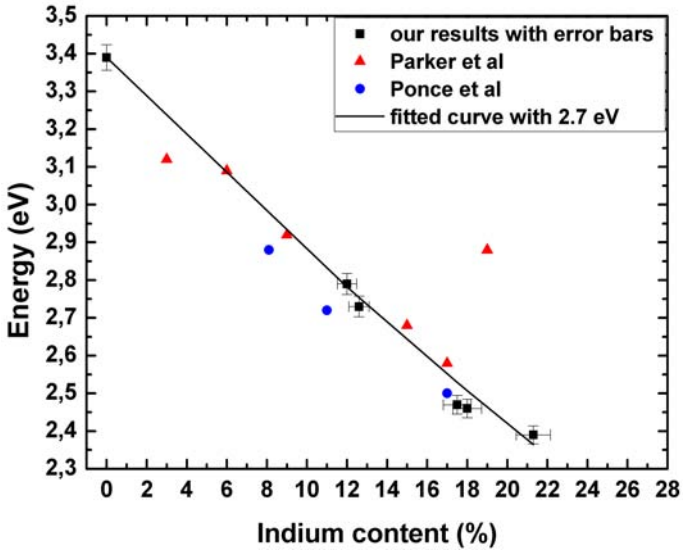


FIGURE 3.25 – *Tracé de l'énergie du gap optique en fonction de la composition en indium pour les couches relaxées : données expérimentales, ajustements et valeurs de la littérature [27, 44]*

Le tableau 3.7 synthétise les données expérimentales de PL et CL ainsi que les valeurs de composition déduites des équations 3.3 et 3.5 selon l'état de contrainte de la couche. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de composition calculées à partir des analyses XRD.

TABLE 3.7 – *Donnés expérimentales de CL à* 5keV, *PL à RT et XRD et compositions calculées correspondantes.*

	Th25	Th77	Th150	
			InGaN strained	InGaN relaxed
Pic CL d'InGaN (eV)	$3,011$	$3,05$	$2,918$	$2,391$
Pic PL d'InGaN (eV)	$3,022$	$3,063$	$2,935$	
Composition(CL)	10%	9%	$12,5\%$	$20,8\%$
Composition(PL)	$9,7\% \pm 1\%$	$8,6\% \pm 0,8\%$	$12,7\% \pm 1,2\%$	
Composition(XRD)	$10,6\%$	$11,4\%$	$13,8\%$	$21,3\%$

3.3.2.4 Calcul de la variation du gap dû à la contrainte

Un modèle reliant le déplacement du gap d'émission à la contrainte peut être établi à partir des équations 3.3 et 3.5 :

$$\Delta E_{g,contrainte} = E^R_{NBE} - E^C_{NBE} = 1,46 \times x - 1,46 \times x^2 \tag{3.6}$$

L'allongement relatif dans le plan (ici compression) pour le matériau $In_xGa_{1-x}N$ élaboré sur substrat GaN en fonction de l'incorporation en indium x est [43] :

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_{GaN} - a_{InGaN}}{a_{InGaN}} \approx 0,11 \times x \tag{3.7}$$

Donc, la variation du gap d'émission en fonction de la contrainte devient :

$$\Delta E_{g,contrainte} = 13,27 \times \epsilon_{xx} - 120,66 \times \epsilon_{xx}^2 \tag{3.8}$$

Le tracé de la variation du pic d'émission en fonction de la composition représenté sur la figure 3.26a dans le cas des couches InGaN contraintes et relaxées peut ainsi être converti en une représentation de la variation de ΔE_g en fonction de ϵ_{xx} (Fig. 3.26b).

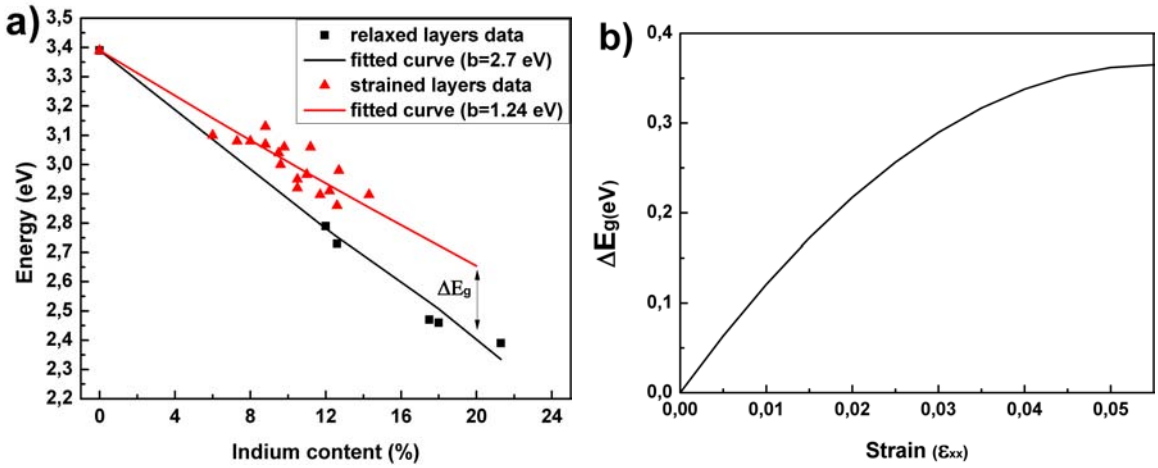


FIGURE 3.26 – *a) Tracé du gap d'émission des couches InGaN contraintes et relaxées et b) variation ΔE_g avec la contrainte*

3.4 Caractérisation des défauts de surface

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence que l'échantillon Th77 présente de bonnes propriétés structurales (croissance pseudomorphique et présence de pics satellites), morphologiques (croissance 2D et RSM relativement faible) et optiques à l'échelle macroscopique. Néanmoins, l'observation de la surface de cet échantillon révèle en plus des V-defects, défauts typiques de la croissance des nitrures sur substrats désaccordés, la présence d'un autre type de défauts que nous nommerons inclusion dans la suite.

3.4.1 Propriétés morphologiques et structurales

Les images MEB et AFM de l'échantillon Th77 sur la figure 3.27 montrent clairement qu'il existe deux types d'inclusions dont l'ordre de grandeur est de quelques centaines de nanomètres. Ces inclusions sont toujours formées d'un contour fermé sur lui-même. Dans la suite, nous parlerons d'inclusion de type 1 (Ic1) ou de type 2 (Ic2) en fonction de l'aspect 3D ou non observé à l'intérieur des inclusions. L'encart de la figure 3.27b présente la topographie correspondante au tracé des lignes traversant chaque type d'inclusion de l'image AFM. Les inclusions de type 2 présentent une morphologie beaucoup plus accidentée que les inclusions de type 1, confirmant l'aspect 3D observé sur l'image MEB pour Ic2. Ce type de morphologie de surface a déjà été observé par Bertram et al. [113] pour un simple film d'InGaN et par Bruckbauer et al. [114] et Kumar et al. [115] pour des structures à multi-puits quantiques InGaN/GaN.

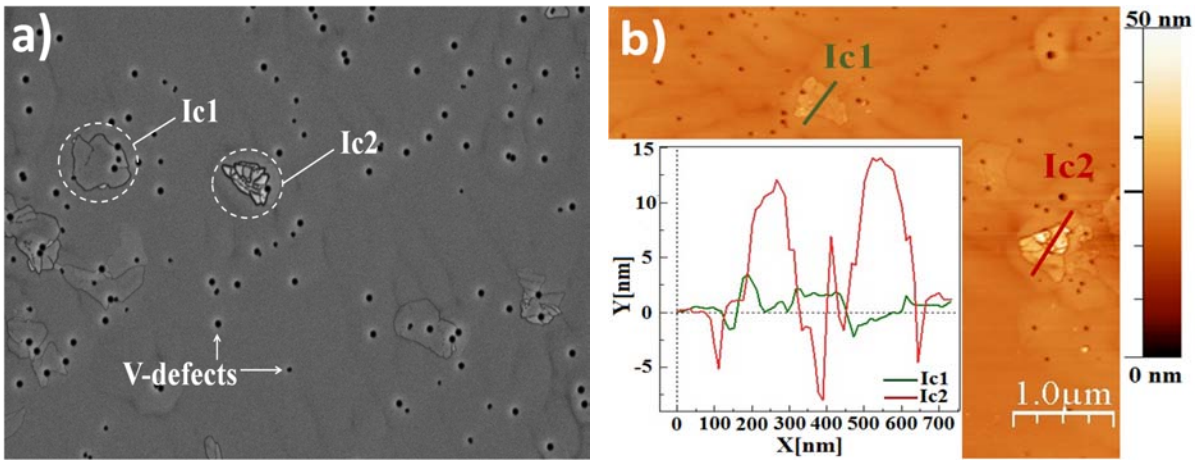


Figure 3.27 – *(a) Images MEB et (b) AFM (taille* $5 \times 5\mu m^2$*) de l'échantillon Th77. Les profils AFM présentés dans l'encart correspondent au tracé de la topographie au travers de Ic1 et Ic2.*

Sur la figure 3.28, les images HAADF-STEM et BF-STEM de la tranche mettent en évidence

le fait que les inclusions sont systématiquement centrées autour des points d'émergence des dislocations traversantes. Le diamètre moyen de ces défauts de surface est de l'ordre de 400nm en accord avec les mesures MEB et AFM.

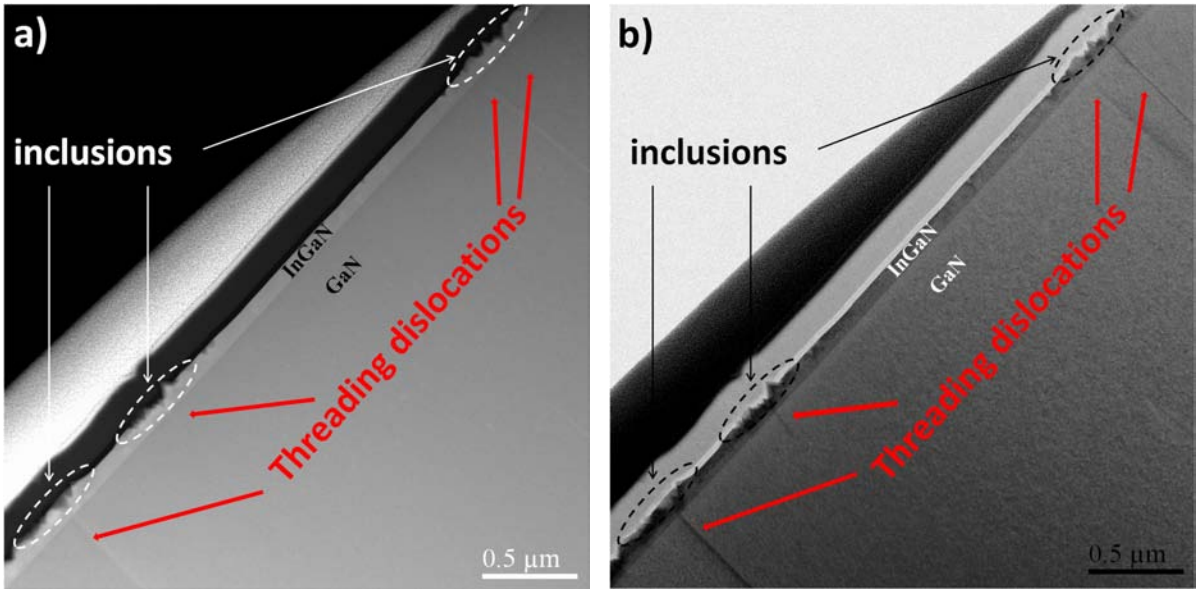


FIGURE 3.28 – *Images (a) HAADF-STEM et (b) BF-STEM de la section transversale.*

Des analyses EDX ont été réalisées pour connaitre précisément la composition des différentes régions de l'échantillon.

La figure 3.29 présente les images HAADF et les mesures EDX relevées dans des régions ne présentant aucune inclusion. Le tracé de la composition en indium le long des lignes L1 et L2 révèlent une incorporation homogène, de l'ordre de 12%.

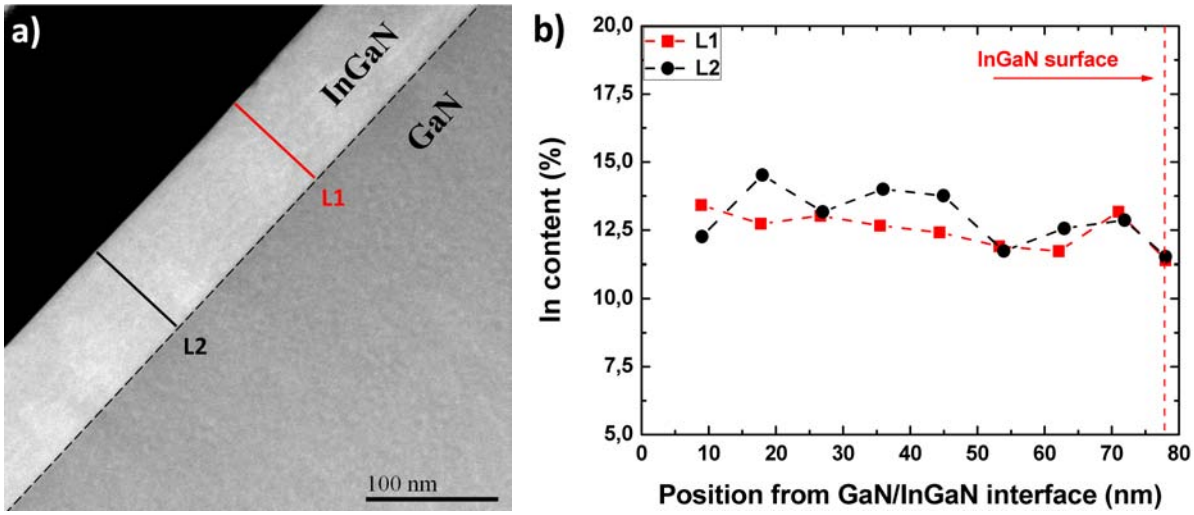


FIGURE 3.29 – *(a) Image HAADF-STEM de la section transversale prise loin des inclusions et (b) composition en indium mesurée par EDX à travers les lignes de balayage L1 et L2.*

Pour les régions présentant des inclusions, le tracé de la composition en indium le long

de l'axe de croissance est radicalement différent. Les 30nm de la couche épitaxiée proche de l'interface InGaN/GaN présentent une composition homogène en indium de l'ordre de 12% quelque soit les lignes de mesures (L3 à L9). Au-delà, le taux d'indium dans la couche augmente fortement, mais de manière très inhomogène. Par exemple, les mesures prises le long de L5 révèlent une forte incorporation en indium à travers les défauts pyramidaux dépassant les 25%. Ces régions localement 3D en surface possèdent des plans de croissance autres que $\langle 00.2 \rangle$, favorisant l'incorporation d'indium dans ces directions. Par ailleurs, il semble exister une zone autour des pyramides (observées à l'intérieur des inclusions) présentant une faible déplétion en indium autour des V-defects (L6, L7 et L8) en accord avec les résultats de Ponce et al. [27].

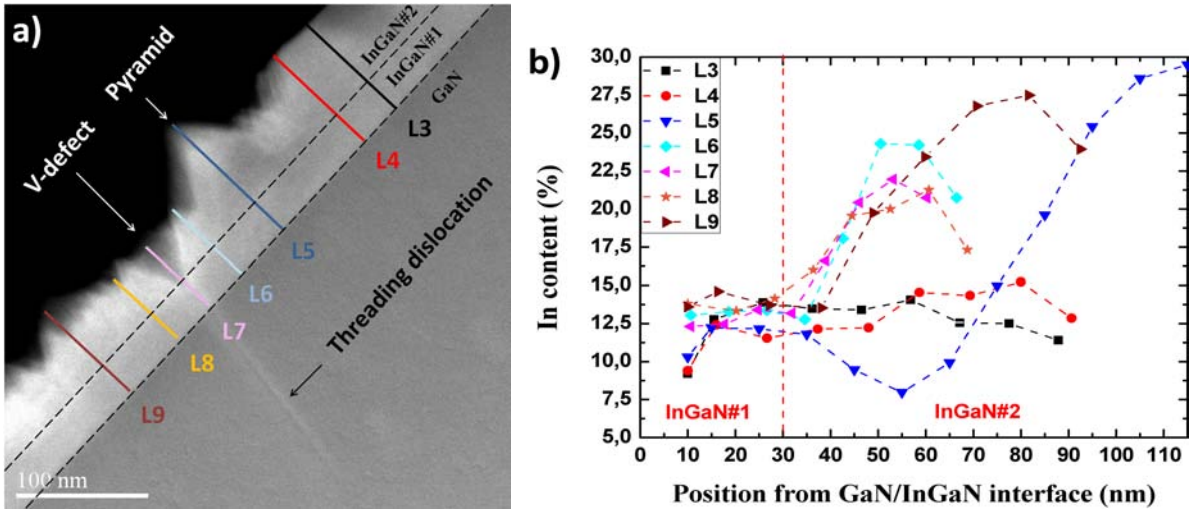


FIGURE 3.30 – *(a) Image HAADF-STEM de la section transversale d'une zone contenant des domaines 3D et (b) mesure de la composition en indium par EDX à travers les lignes de balayage L3 à L9.*

3.4.2 Propriétés optiques

Afin d'étudier plus en détail la luminescence de ces défauts de surface, nous avons réalisé une vingtaine de mesures de CL le long d'une ligne prise au travers des inclusions. La figure 3.31 ne présente que les mesures les plus représentatives pour ces deux types de défauts.

Dans le cas de l'inclusion de type 1, on observe une forte diminution de l'intensité de luminescence au centre du défaut par rapport à la matrice probablement dû à des recombinaisons non radiatives plus importantes. Par ailleurs, aucun déplacement du pic de CL n'est observé synonyme d'une composition homogène et d'un état de contrainte identique entre Ic1 et la matrice en accord avec les travaux de Kumar et al. [115]. Bruckbauer et al. [114] ont reporté des résultats différents pour ce type de défaut, à savoir un déplacement du pic de CL

vers le rouge et une intensité de luminescence plus importante en comparaison de la matrice d'InGaN.

Pour l'inclusion de type 2, le comportement de luminescence est drastiquement différent entre la matrice et différents points pris du bord au centre de Ic2. En effet, le pic principal de CL diminue en intensité et se déplace vers le rouge d'environ 15nm (108meV). Par ailleurs, des pics additionnels sont observables à plus grandes longueurs d'onde pour les spectres effectués au bord et au centre de ce type d'inclusion. Le déplacement ou le dédoublement du pic de CL peut être expliqué par une variation de la composition en indium ou / et par un changement de l'état de contrainte de la couche InGaN.

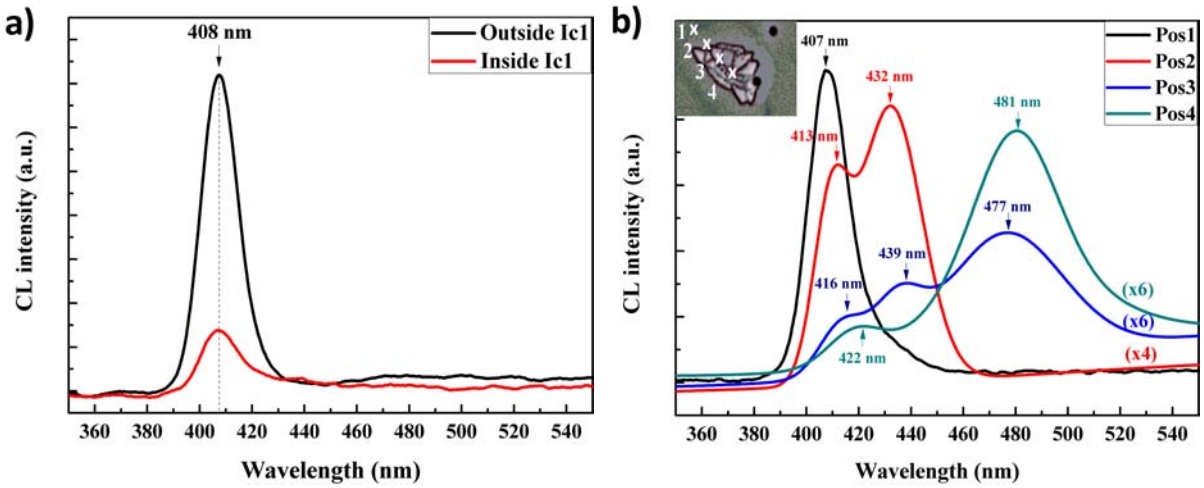


FIGURE 3.31 – *Spectres de CL en mode spot les plus représentatifs mesurés, pour vingt points le long d'une ligne à travers les différents type d'inclusions : (a) Ic1 et (b) Ic2 (l'encart montre la position de quatre spots de mesure).*

La morphologie de ces inclusions étant de type 3D comme observée sur l'image MEB de la figure 3.27, ces régions peuvent être considérées comme des zones localement relaxées. Par ailleurs, la différence en longueur d'onde entre le pic de CL à 410nm et les pics additionnels situés à 432nm et 481nm ne peut pas uniquement être expliquée par un changement d'état de contrainte dans le matériau. En effet, pour une incorporation en indium de 10%, Pereira et al. [116] ont calculé que la différence entre la position des composantes contrainte et relaxée était de 150nm. Ainsi, les pics observés à 432 et 481nm sont dus non seulement à un changement local d'état de contrainte dans le matériau InGaN (passage d'une morphologie 2D pour la matrice à 3D pour Ic2) mais aussi à une incorporation en indium plus importante dans ce type de défaut.

Afin de mieux expliquer le comportement de luminescence observé sur la figure 3.31, nous avons réalisé des cartographies hyperspectrales de CL de zones comportant des inclusions de

type 2. Dans l'exemple donné sur la figure 3.32, les palettes de couleur verte, bleu et rouge correspondent à des intensités de luminescence normalisées dans les gammes respectives de 407nm, 432nm et 477nm. Le comportement de luminescence observé confirme une incorporation en indium supérieure dans les inclusions par rapport à la matrice, en accord avec les mesures EDX. Par ailleurs, des cartographies de CL prises sur différentes inclusions à la surface de l'échantillon montrent que l'incorporation en indium est inhomogène et semblerait augmenter avec la taille des inclusions.

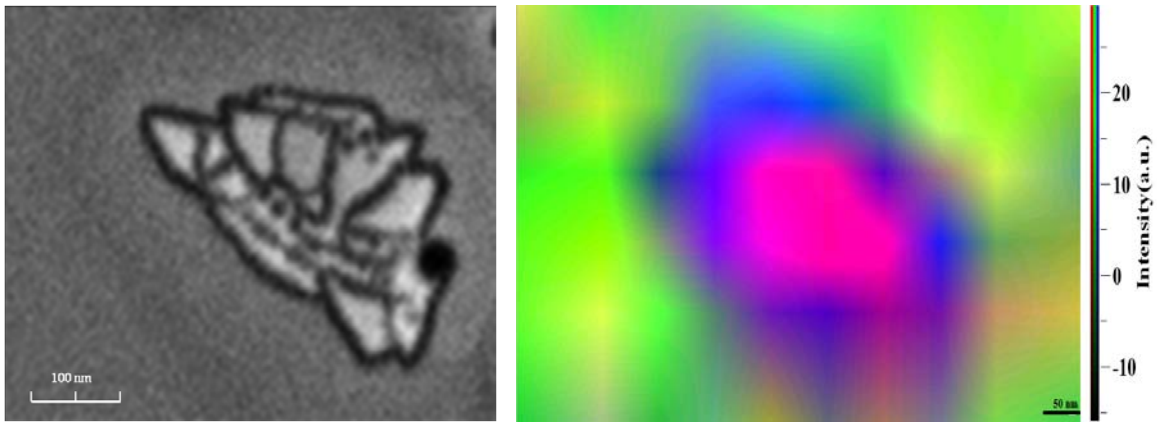


FIGURE 3.32 – *(a) Image MEB de Ic1 et (b) cartographie hyperspectrale de CL correspondante prise pour* 10×10 *points avec un temps d'intégration de* 2s*/point et une tension d'accélération de* 4keV. *Les couleurs bleu, verte et rouge correspondent respectivement aux intensités de luminescence normalisée à des longueurs d'onde* $\lambda_1 =$ 407nm, $\lambda_2 =$ 432nm *et* $\lambda_3 =$ 477nm, *avec une largeur de* 32nm, 28nm *et* 50nm, *respectivement.*

Nous avons aussi réalisé une étude CL des inclusions de type 2 en fonction de la tension d'accélération. La figure 3.33 reporte les résultats obtenus pour des tensions d'accélération de 4 et 5keV. Ces valeurs correspondent respectivement à des profondeurs de perte maximales d'énergie électronique de 23nm et 33nm, d'après les simulations de Monte-Carlo. Le pic de luminescence de l'InGaN situé à 410nm n'évolue pas en fonction de la tension d'accélération pour la matrice en accord avec nos observations précédentes. Par contre, au centre de Ic2, ce même pic n'est observé que pour une tension de faisceau électronique de 5keV. Lorsque Vacc diminue à 4keV c'est-à-dire lorsque l'on analyse une zone plus en surface, la longueur d'onde du pic principal de CL est située à 437nm, c'est à dire déplacé vers le rouge. Par conséquent, les inclusions Ic2 sont des défauts de surface dont l'origine est la présence locale de zones riches en indium dans une matrice d'InGaN de composition en indium plus faible.

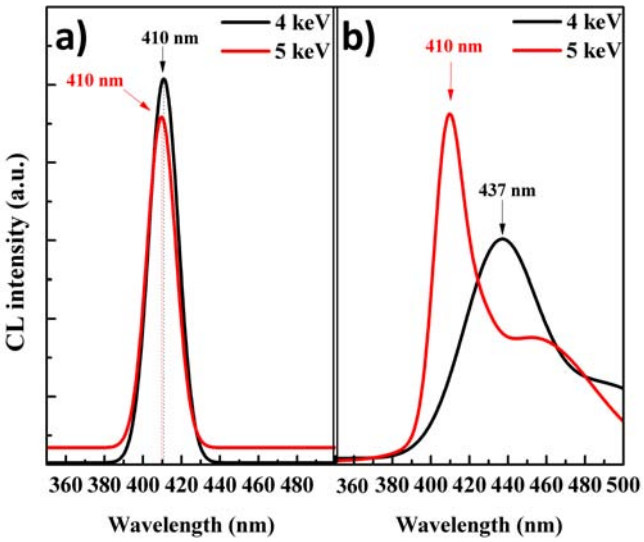


FIGURE 3.33 – *Spectres de CL en modes spots les plus représentatifs mesurés pour des énergies du faisceau électronique de* 4keV *et* 5keV *: (a) à l'extérieur et (b) à l'intérieur d'Ic2.*

Ce travail (Sec. 3.4) a fait l'objet d'une publication dans la revue Optical Materials Express (OME 3, 001111 2013).

3.4.3 Mécanisme de formation des inclusions

Les études menées sur les différents types d'inclusions présente en surface de nos couches d'InGaN nous ont permis de proposer un mécanisme pour la formation de ces défauts synthétisé sur la figure 3.34.

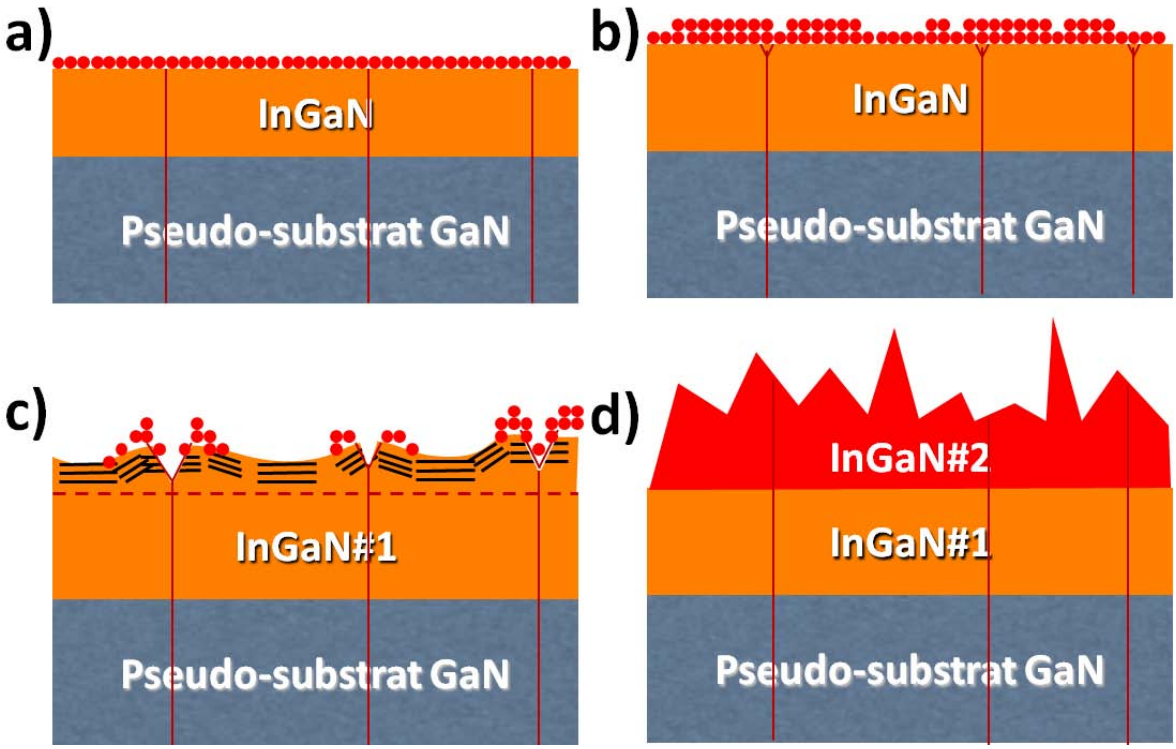


FIGURE 3.34 – *Mécanisme de relaxation proposé.*

Comme précédemment mentionné, il existe une couche 2D, homogène proche de l'interface InGaN/GaN (Fig. 3.34a). Au-delà des 30 premiers nanomètres, dans le cas des échantillons étudiés, nous avons observé localement une fluctuation de la composition en indium et notamment au voisinage de dislocations traversantes (Fig. 3.34b et 3.34c). Ce phénomène est expliqué par une propriété intrinsèque des atomes d'indium appelé l'effet surfactant. Ces derniers diffusent au cours de la croissance (longueur de diffusion de l'ordre du micromètre) et vont donc avoir tendance à s'accumuler autour des défauts de surface qui sont principalement les points d'émergence des dislocations traversantes. Par conséquent, des plans de croissance autres que $\langle 00.2 \rangle$ se forment pour lesquels la vitesse de croissance de l'InGaN est plus élevée conduisant à la formation des structures pyramidales observées sur la figure 3.34d.

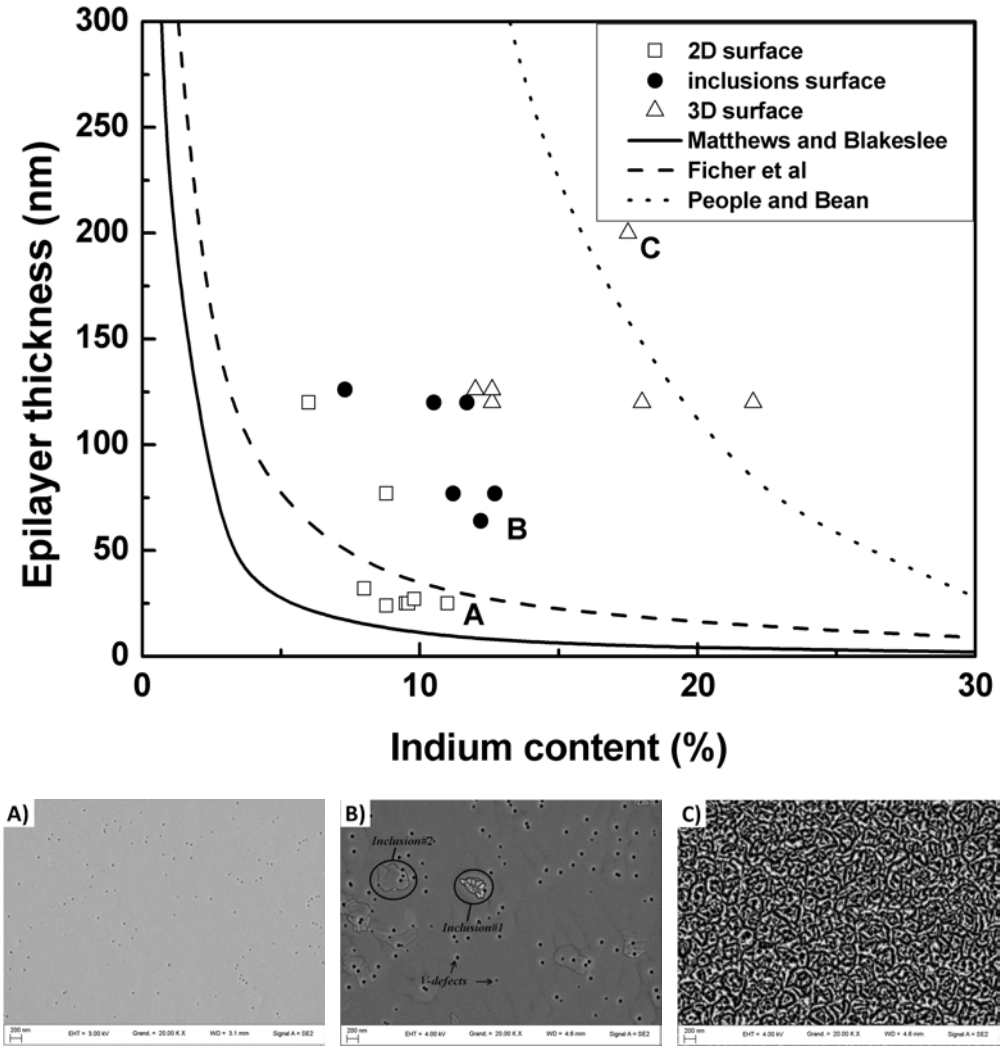


FIGURE 3.35 – *Tracé de l'épaisseur critique (CLT) de la relaxation plastique selon les modèle de People and Bean [50, 51], Fischer et al. [52] and Matthews and Blakeslee [53] en fonction de l'incorporation en indium. Nous avons rapporté la position en fonction des coordonnées (x,t) des échantillons étudiés présentant différents types de morphologies de surface observées sur les images MEB (a) 2D, (b) zone 2D et inclusion et (c) 3D.*

Nous pensons que les inclusions Ic1 constituent la première étape avant la formation des inclusions de type 2. Par ailleurs, nous supposons que ces dernières qui sont des zones localement 3D et riches en indium contribuent largement à la transition d'un mode de croissance 2D à 3D comme observée pour les couches d'InGaN épaisses de la littérature et dans notre cas pour l'échantillon Th150. La synthèse du mode de croissance du matériau en fonction de l'épaisseur présenté sur la figure 3.35 corrobore ces hypothèses, puisque pour une composition donnée (ou épaisseur donnée) on passe bien d'une morphologie de surface de type 2D (image a) à une morphologie de surface de type 3D (image c), la région intermédiaire correspondant à une matrice 2D contenant des inclusions (image b).

Conclusion du chapitre

Dans ce troisième chapitre, nous avons étudié de façon systématique les propriétés morphologiques, structurales et optiques de couches d'InGaN élaborées dans une large gamme de composition et d'épaisseur allant de 0 à 25% pour la composition et de 25nm à 200nm pour l'épaisseur. En particulier, nous avons montré expérimentalement que les couches InGaN "épaisses" présentent deux sous couches InGaN#1 et InGaN#2, l'origine de cette transition 2D/3D étant expliquée par la présence de défauts de surface (inclusion) au-delà d'une certaine épaisseur de couche. Les résultats précédemment cités nous ont permis de proposer un modèle de croissance de l'InGaN. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que le paramètre de courbure (b) du gap des films d'InGaN dépend de l'état de contrainte du film épitaxié.

Étude comparative de l'approche InGaN "multicouches" et InGaN couches "épaisses"

4

Sommaire

4.1 Design de la cellule solaire à base d'InGaN 119
4.2 Design et croissance des structures 120
4.3 Caractérisation de la couche active obtenue pour : TMIn/III=12,5 120
4.3.1 Design des structures-M et -C 120
4.3.2 Propriétés morphologiques et structurales 121
4.3.3 Propriétés optiques 123
4.4 Caractérisation de la couche active obtenue pour : TMIn/III=40 129
4.4.1 Design des structures-M et -C 129
4.4.2 Propriétés morphologiques et structurales 129
4.4.3 Propriétés optiques 130
4.5 Récapitulatif 133
4.6 Caractérisations des structures pin 133
4.6.1 Structures pin avec une couche active InGaN de type "monocouche" 133
4.6.2 Structure pin avec une couche active InGaN de type "multicouches" 136
Conclusion 139

Pour les applications PV, l'épaisseur de la couche active doit être supérieure à 100nm pour absorber un maximum d'intensité lumineuse. Cependant, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, les couches d'InGaN "épaisses" souffrent d'un changement de mode de croissance de 2D à 3D. Cette transition peut s'expliquer par l'augmentation, au cours de la croissance, de l'excès d'indium en surface, l'effet surfactant étant une caractéristique connue des atomes d'indium. L'indium ségrégerait localement au niveau des dislocations traversantes formant des plans de croissance autre que $\langle 00.2 \rangle$ pour le dépôt d'InGaN qui serait donc localement de type 3D et plus riche en indium que la matrice. Lorsque le dépôt se

poursuit, la croissance des zones riches en indium s'accélère, la rugosité de surface augmente à grande échelle et la "coalescence" de ces domaines conduirait à la formation de la couche relaxée (3D) observée en surface pour les couches InGaN "épaisses". Les inclusions seraient par conséquent une étape dans la transition 2D/3D dont le moteur serait l'excès d'indium en surface.

Proche de l'interface il existe donc une couche InGaN#1 pseudomorphique sur le pseudo-substrat de GaN, 2D et homogène en composition. Dans la gamme de composition étudiée, l'épaisseur d'InGaN#1 est de l'ordre de $30 - 40$nm. Afin d'obtenir des épaisseurs de couche supérieure, il faudrait s'affranchir de l'excès d'indium en surface qui agit comme déclencheur pour le passage d'un mode de croissance 2D à 3D.

La solution que nous avons envisagée consiste, au cours de la croissance, à insérer périodiquement de très minces couches de GaN dans la couche d'InGaN dont le rôle serait d'absorber l'excès d'indium et de compenser la contrainte compressive.

Ce quatrième chapitre de thèse est donc dédié à l'étude comparative des propriétés des structure élaborées en utilisant cette approche "multicouche" (structure-M) par rapport à l'approche classique de type "monocouche" (structure-C). En particulier, nous montrerons que la structure-M permet d'augmenter l'épaisseur de l'InGaN et la composition tout en préservant les propriétés morphologiques, structurales et optiques du matériau.

Enfin, dans la dernière partie du chapitre nous présenterons les premiers résultats de caractérisation d'une cellule solaire p-GaN/i-InGaN/n-GaN utilisant l'approche "multicouche" pour la réalisation de la zone active.

4.1 Design de la cellule solaire à base d'InGaN

Le design choisi pour la fabrication de la cellule solaire à base d'InGaN est analogue à celui proposé dans la littérature [64, 72–75, 77, 80, 83] dont une représentation schématique est donnée sur la figure 4.1.

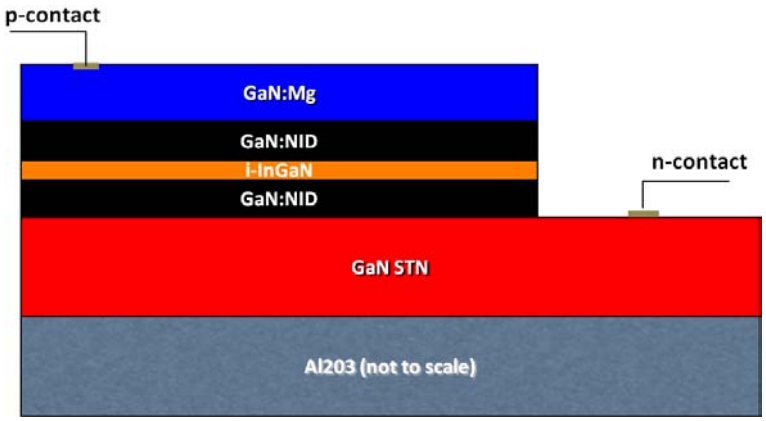


Figure 4.1 – *Schéma de la structure pin choisi pour les cellules solaires à base d'InGaN*

La couche supérieure de p-GaN est quasi transparente au rayonnement solaire incident permettant ainsi à l'absorption de se produire dans la région intrinsèque. Cette couche doit être suffisamment épaisse pour permettre l'extraction des porteurs via le contact électrique, mais pas trop pour ne pas augmenter de façon considérable la valeur de la résistance série. La simulation donne un bon compromis pour une épaisseur de p-GaN allant de 150nm à 200nm.

Concernant la zone active, l'utilisation d'une couche InGaN intrinsèque présente l'intérêt de maximiser l'absorption dans la région de déplétion où les porteurs photo-générés ont une plus grande probabilité de collecte. Par ailleurs, avec un coefficient d'absorption supérieur à $1 \times 10^5 cm^{-1}$, le matériau InGaN absorbe 90% de la lumière incidente dans les premiers 100nm. Les résultats de simulation ont montré que le champ électrique devient nul lorsque l'épaisseur de la zone de déplétion est supérieure à 200nm dû au dopage résiduel de la zone intrinsèque. Ainsi, l'épaisseur de la couche d'InGaN doit être comprise entre 100nm et 200nm. Cependant, pour de telles épaisseurs, les couches souffrent d'un changement du mode de croissance de 2D à 3D qui aura une influence néfaste sur les caractéristiques des cellules solaires.

Pour contourner cette problématique, nous proposons d'utiliser une nouvelle approche dite approche "multicouche" pour la réalisation de la zone active de la cellule solaire. Avant de présenter les résultats de la cellule solaire PIN nous allons détailler dans les deux paragraphes suivants une étude comparative que nous avons réalisée entre l'approche "multicouche" et l'approche classique "monocouche".

4.2 Design et croissance des structures

Pour la couche active, la structure que nous avons developpé est constituée d'une succession d'empilement de couches InGaN/GaN et sera référencée dans la suite par structure-M pour structure "multicouche". De la même façon nous nommerons structure-C la structure de contrôle (ou référence) basée sur l'approche classique de type "monocouche". Pour, la réalisation de la structure-M, il est nécessaire de déterminer, entre autres, la valeur des deux paramètres suivants :

1. l'épaisseur des couches de GaN, qui doivent être assez minces pour autoriser le transport des charges par effet tunnel. Les simulations de Pantzas et al. [110] ont montré que l'impact des barrières de GaN sur le transport de charges est minimal pour des épaisseurs inférieures à 3nm.
2. la fréquence d'insertion des couches de GaN. En nous référant aux résultats des simulations et à nos résultats expérimentaux de croissance de l'InGaN sur GaN, nous pouvons déterminer l'épaisseur adéquate des couches d'InGaN qui doit être inférieure à celle de la transition 2D/3D que nous avons mis en évidence sur la figure 3.35

4.3 Caractérisation de la couche active obtenue pour : TMIn/III=12,5

4.3.1 Design des structures-M et -C

La structure "multicouche" (structure-M) est composée de 6 couches d'InGaN d'épaisseur 21nm et de 5 couches de GaN d'épaisseur 1,5nm comme le montre la figure 4.2. L'échantillon "couche épaisse" correspondant (structure-C) possède la même épaisseur nominale d'InGaN, soit 126nm, et a été élaboré avec le même rapport $TMIn/III = 12,5$.

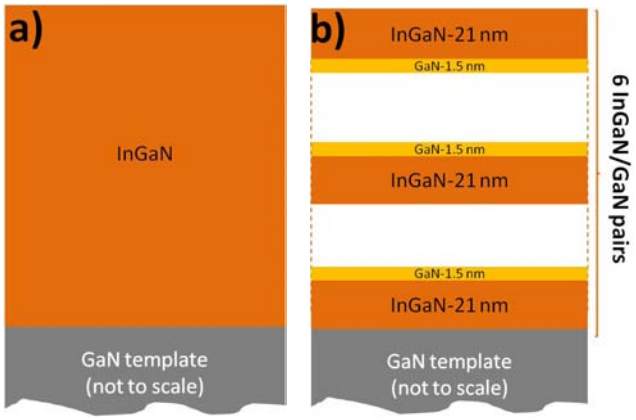


Figure 4.2 – *Représentation schématique de la a) structure-C et b) structure-M.*

4.3.2 Propriétés morphologiques et structurales

Les figures 4.3a et 4.3c présentent les cartographies dans l'espace réciproque réalisées au voisinage de la réflexion (10.5). La tâche de diffraction de l'InGaN proche de la droite $R = 0\%$ paraît plus diffuse et étalée dans le cas de la structure-C. Le maximum de diffraction correspond à un taux de relaxation de 13% et à une composition en indium égale à $10,2\% \pm 0,1$. Par ailleurs, le profil de diffraction s'étend le long de la droite d'isocomposition vers la ligne correspondant à $R = 100\%$, impliquant des états de contrainte différents dans le film (pour une même composition). Il semblerait aussi exister des inhomogénéités de composition dans la couche d'InGaN puisque la tâche de diffraction s'étend selon la direction Qz.

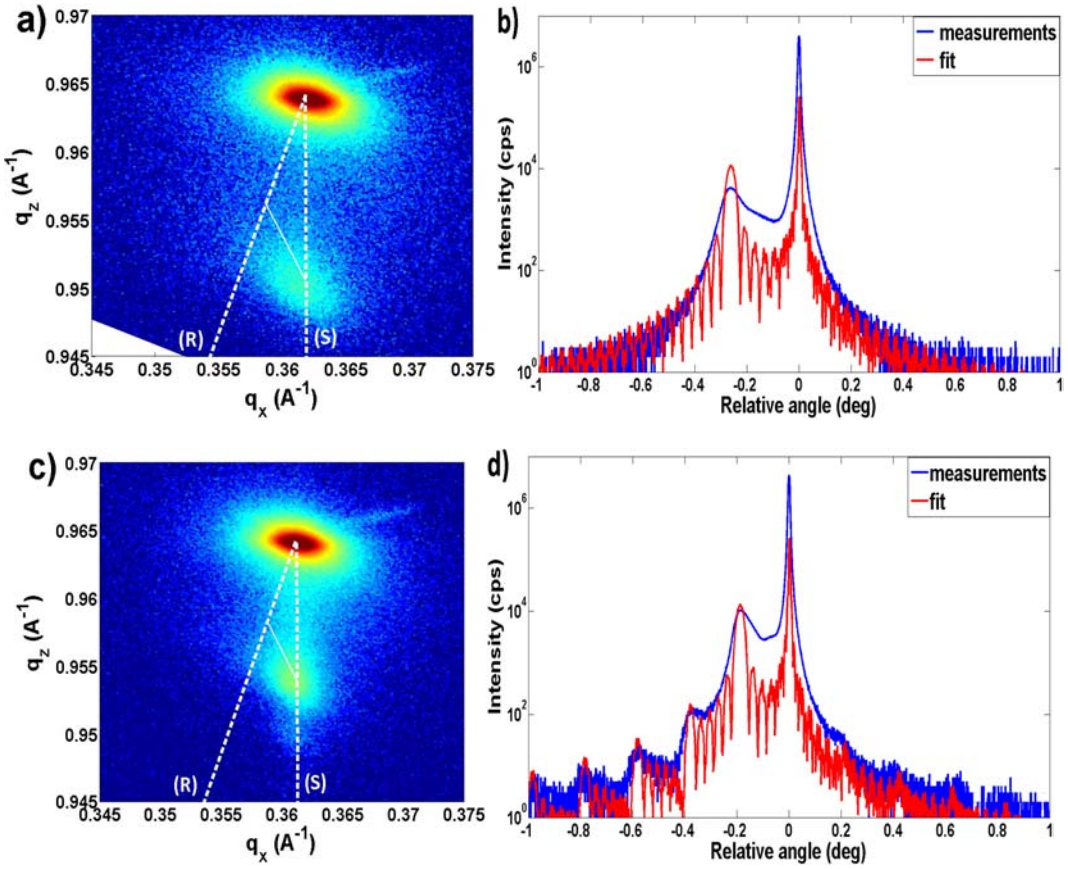


FIGURE 4.3 – *Cartographie dans l'espace réciproque selon la direction* (10.5) *et spectre* ω-2θ *selon la direction* (00.2) *de la (a,b) structure-C et (c,d) structure-M.*

Pour la structure-M, le spot de diffraction de l'InGaN est parfaitement aligné verticalement avec la tâche correspondant au GaN, indiquant une croissance pseudomorphique de l'InGaN sur GaN. Néanmois, il semblerait aussi exister quelques inhomogénéités de composition ou d'état de contrainte. Le spectre $\omega/2\theta$ de la figure 4.3d présente, outre les pics de diffraction du GaN et de l'InGaN, de nombreux pics satellites caractéristiques de la bonne qualité structurale

de la structure-M en comparaison de la structure-C (Fig. 4.3b). Les données expérimentales et simulées sont en parfait accord pour un pourcentage d'indium de $7,3\% \pm 0,1\%$ et une épaisseur de couche d'InGaN de 21nm.

Ces résultats montrent que la composition en indium n'est pas la même dans le cas des deux structures. Deux phénomènes concomitants peuvent être responsables de cette différence. Tout d'abord, l'échantillon de référence est partiellement relaxé ($R = 13\%$) autorisant une incorporation plus importante des atomes d'indium dans le film. Par ailleurs, le rôle des couches de GaN de la structure-M étant d'absorber l'excès d'indium, il n'est pas étonnant que cette structure présente une incorporation moyenne en indium inférieure.

Les images MEB et AFM présentées sur la figure 4.4 montrent une amélioration de la morphologie de surface dans le cas de la structure-M. En effet, cet échantillon présente une morphologie de surface de type 2D malgré la présence de quelques inclusions. En comparaison, l'échantillon de référence présente une surface accidentée de type 3D et un grand nombre d'inclusions qui ont tendance à couvrir de larges zones de la surface. La topographie des échantillons mesurée par AFM pour une surface de $5 \times 5\mu m^2$ montre que la rugosité passe de 14nm pour la structure-C à 7nm pour la structure-M, voire même 1nm pour des zones exemples inclusions.

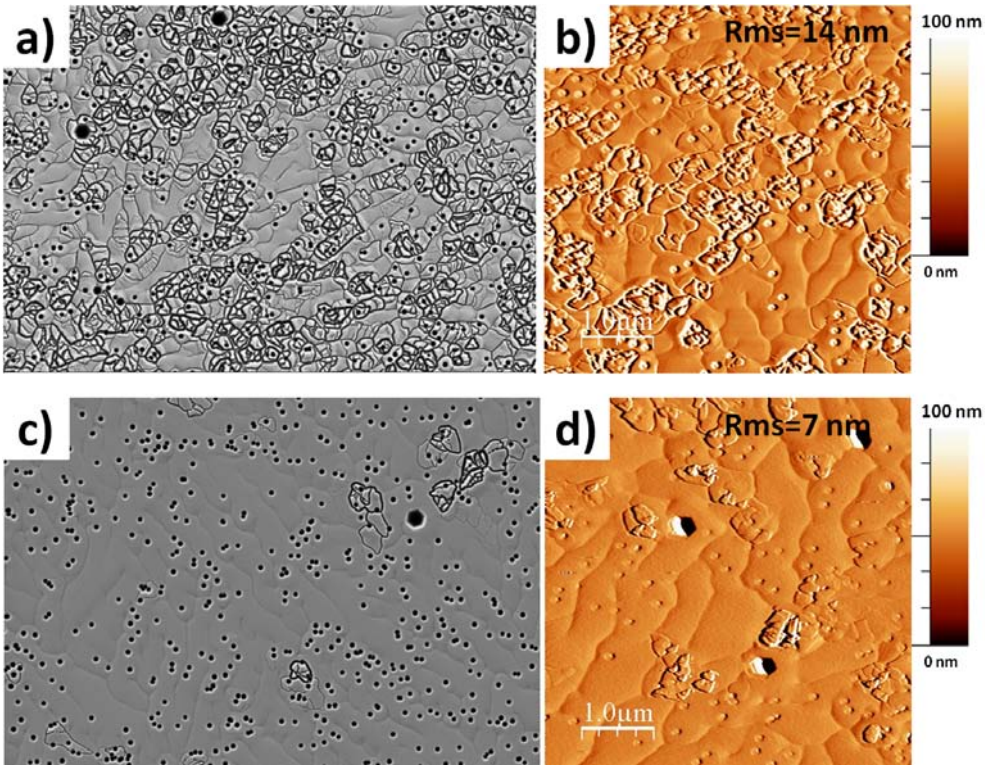


FIGURE 4.4 – *Images MEB et AFM de la structure-C (a,b) et structure-M (c,d).*

4.3.3 Propriétés optiques

4.3.3.1 Caractérisations optiques de la structure-C

a Cathodoluminescence

La figure 4.5a présente les spectres de CL obtenus entre 3keV et 11keV sur une fenêtre d'analyse de $5 \times 5\mu m^2$. Ces spectres présentent deux pics d'émission du matériau InGaN situés au alentour de 410nm et 440nm. Dans la suite, les pics observés à une faible et grande longueur d'onde seront référencés respectivement par InGaN#1 et InGaN#2.

La variation de la position en énergie des pics en fonction de la tension d'accélération est reportée sur la figure 4.5b. Pour InGaN#2, on observe un déplacement vers le bleu jusqu'à $Vacc = 5$keV puis vers le rouge avec l'augmentation de Vacc. Le déplacement vers le bleu peut être dû à une variation de la contrainte dans le matériau et/ou à une diminution du taux d'indium dans l'épaisseur de la couche. Ce déplacement n'est pas observé dans le cas de InGaN#1 confirmant la bonne qualité structurale de cette couche qui est totalement contrainte sur le pseudo-substrat de GaN et homogène en composition. Par ailleurs, comme le volume d'excitation de CL s'élargit avec la tension d'accélération (Voir chapitre 2), le déplacement vers le rouge observé pour InGaN#1 et InGaN#2 peut être attribué à des effets de réabsorption dans le matériau [103]. Pour des énergies du faisceau électronique supérieures à 10keV, la position des deux pics d'émission de l'InGaN ne varie quasiment plus et on observe l'émergence du pic de luminescence du GaN (Fig. 4.5a).

Les simulations de Monte-Carlo permettent de calculer la forme globale du taux de perte d'énergie des électrons en fonction de l'épaisseur de la couche. Ainsi, lorsque Vacc varie entre 3keV et 11keV, la région du maximum d'énergie perdue se déplace progressivement de la surface vers l'interface InGaN/GaN comme présenté sur l'échelle supérieure du graphe de la figure 4.5b. Ce point où l'excitation est maximale produit le maximum de signal dans le spectre de CL. Ainsi, les pics d'émission InGaN#1 et InGaN#2 sont attribués respectivement à la couche d'InGaN proche de la surface et à celle proche de l'interface InGaN/GaN. Ce résultat est confirmé par le tracé du rapport des intensités InGaN#1/InGaN#2 qui augmente avec la tension d'accélération jusqu'à environ 9keV puis diminue ensuite légèrement à cause des effets de réabsorption dans le matériau [103].

La valeur de l'énergie séparant les deux pics InGaN#1 et InGaN#2 est de 245meV. Cette valeur est supérieure à celle de 150meV obtenue par Pereira et al. [116] pour l'écart entre les

pics correspondant aux deux états extrêmes de contrainte d'une couche d'$In_{0,1}Ga_{0,9}N$. Ainsi, notre valeur de 245meV ne peut s'expliquer uniquement par la relaxation des contraintes. Par conséquent, une incorporation en indium supérieure à celle de $10,2\%$ (déterminée par XRD) pour InGaN#1 est attendue dans la région proche de la surface (InGaN#2). Ceci est confirmé par la valeur de la concentration d'indium égale à $12,6\% \pm 1\%$ déduite de la position du pic de CL de InGaN#2 pour une Vacc de 5keV. De la même manière, l'incorporation en indium calculée à partir de la position du pic d'émission de InGaN#1 est égale à $9,6\% \pm 1\%$, en bon accord avec la valeur correspondante déduite des mesures XRD (10,2%).

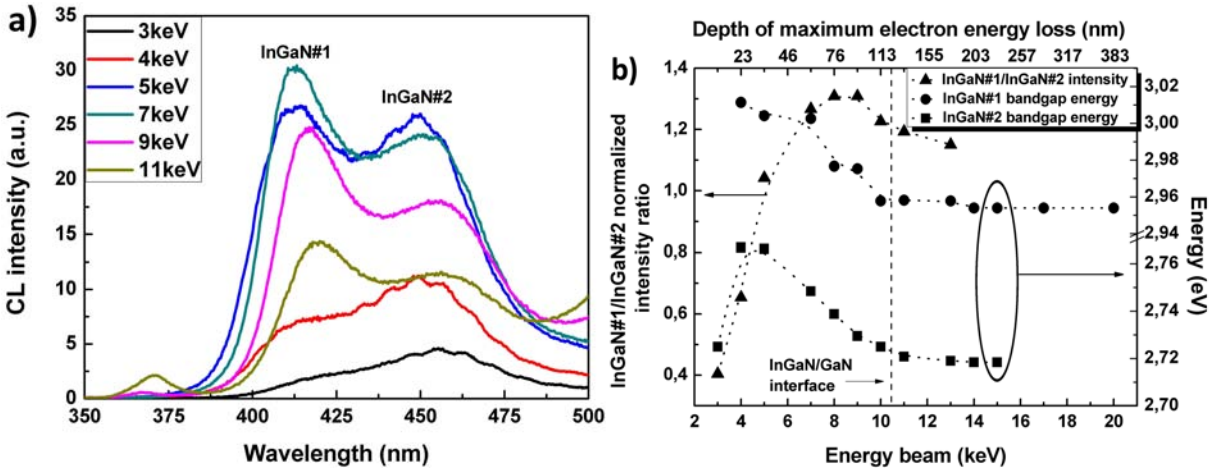


FIGURE 4.5 – *a) Spectres de CL mesurés à température ambiante pour la structure-C dans l'intervalle* $3 - 11$keV *et b) rapport d'intensité InGaN#1/InGaN#2 normalisé et variation du pic d'émission de InGaN#1 et InGaN#2 en fonction de l'énergie du faisceau électronique et de la profondeur du maximum d'énergie perdue.*

b Photoluminescence

La figure 4.6a présente la variation de l'intensité de PL de la structure-C en fonction de la température dans l'intervalle $77K - 300K$. Les différents spectres présentent deux pics situés autour de 409nm et 439nm. Au regard des données de CL, ces pics sont attribuées à la contribution de la région proche de l'interface InGaN/GaN (InGaN#1) et à la région proche de la surface (InGaN#2), avec une incorporation d'indium correspondant respectivement à $9,4\% \pm 1\%$ et $11,2\% \pm 1\%$. La variation en température de la position des pics de PL des deux sous-couches InGaN#1 et InGaN#2 présente une séquence de déplacements rouge, bleu et rouge, comme le montre la figure 4.6b. Ce comportement typique, "en forme de S", a déjà été rapporté pour des structures multipuits quantiques (MQS) à base d'InGaN [117] et pour une couche simple d'InGaN de composition en indium inférieure à 3% [102]. Par ailleurs, cette variation en "S" a été expliqué par la séparation spatiale des minima des bandes de

conduction en raison de la fluctuation de la composition d'indium [118, 119]. En fait, à basse température, la durée de vie des porteurs photo-générés est relativement importante et ils ont donc le temps de diffuser vers les minima locaux de la bande de conduction. Ce phénomène conduit au déplacement vers le bleu de la position du pic de PL qui est ensuite compensé par le déplacement vers le rouge du gap du matériau lorsque la température augmente.

Sur la figure 4.6b nous avons aussi représenté les courbes simulées à partir du modèle de bande reporté par Eliseev et al [100] dont l'équation caracéristique est donnée au paragraphe 3.3.2.1. Les valeurs des paramètres de Varshni des sous-couches InGaN#1 ($\alpha = 0,7$meV/K, $\beta = 900$K) et InGaN#2 ($\alpha = 0,6$meV/K, $\beta = 800$K) sont situées entre les valeurs données pour les deux composés binaires, GaN et InN [1], et sont dans la gamme des valeurs rapportées pour l'InGaN dans la litterature [102, 117, 120]. Par ailleurs, les valeurs de σ obtenues pour InGaN#1 et InGaN#2 sont respectivement égales à 25meV et 35meV. La valeur la plus élevée de σ correspond à un effet de localisation plus important en accord avec la composition en indium plus élevée de InGaN#2.

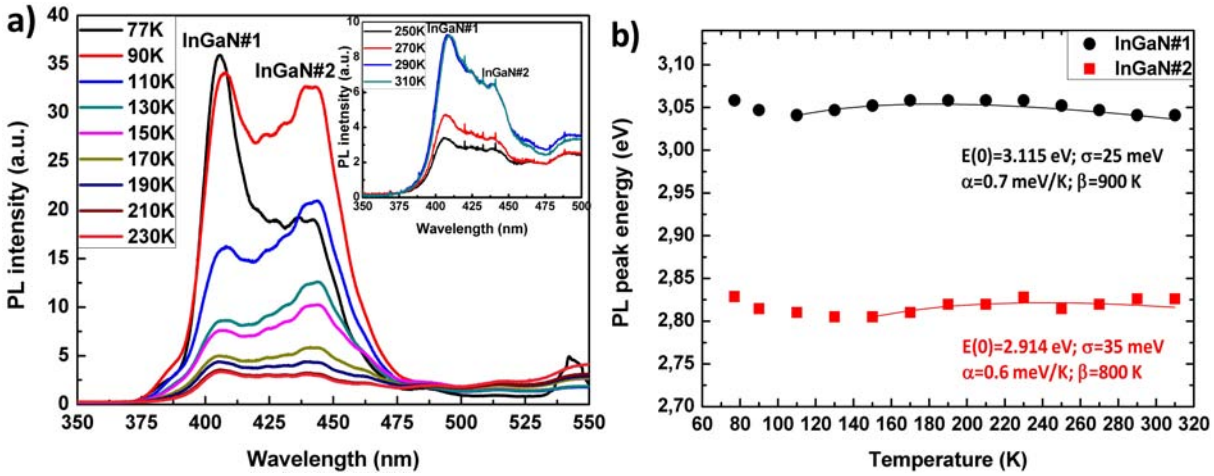


FIGURE 4.6 – *a) Spectres de PL de la structure-C en fonction de la température, l'encart présentant les pics obtenus à des températures proches de la température ambiante et b) énergies d'émission de PL des sous-couches InGaN#1 et InGaN#2 en fonction de la température. Les tracés continus correspondent aux courbes simulées en appliquant le modèle de bande de Eliseev et al [100].*

4.3.3.2 Caractérisations optique de la structure-M

a Photoluminescence

La figure 4.7a présente les spectres de PL en fonction de la température de la structure-M. On peut clairement observer deux pics pour une température inférieure à 170K. Contrairement au cas de la structure-C, ces deux pics ne peuvent pas être liés à des sous-couches distinctes de concentrations en indium différentes. Nous assignons le pic de PL de longueur

d'onde supérieure à la luminescence des couches d'InGaN dont la concentration en indium est calculée égale à $8,8\% \pm 1\%$, en accord avec la valeur de $7,3\% \pm 1\%$ déduite des mesures XRD. Par ailleurs, le pic de PL situé aux faibles longueurs d'onde peut être attribué à l'émission des intercouches puisque ce pic est de moins en moins visible avec l'augmentation de la température. En effet, à plus haute température, les porteurs photogénérés dans les intercouches sont injectés thermiquement dans la couche d'InGaN, entraînant la diminution puis la disparition de l'intensité du pic. La concentration d'indium des intercouches déduite des mesures de PL est égale à $2,8\% \pm 0,4\%$, en accord avec la valeur de $1-2\%$ d'indium relevée par EDX. Le rôle de ces intercouches étant d'absorber l'excès d'indium, il n'est pas étonnant qu'elles présentent un pic de luminescence déplacé vers le rouge par rapport à la position du pic de GaN.

La figure 4.7b présente la variation en température de l'énergie d'émission mesurée et simulée déduite des spectres de PL. Les valeurs des paramètres de Varshni ($\alpha = 1$meV/K, $\beta = 490$K, $\sigma = 17$meV) sont meilleures que celles trouvées dans le cas de la couche InGaN#1 de la structure-C.

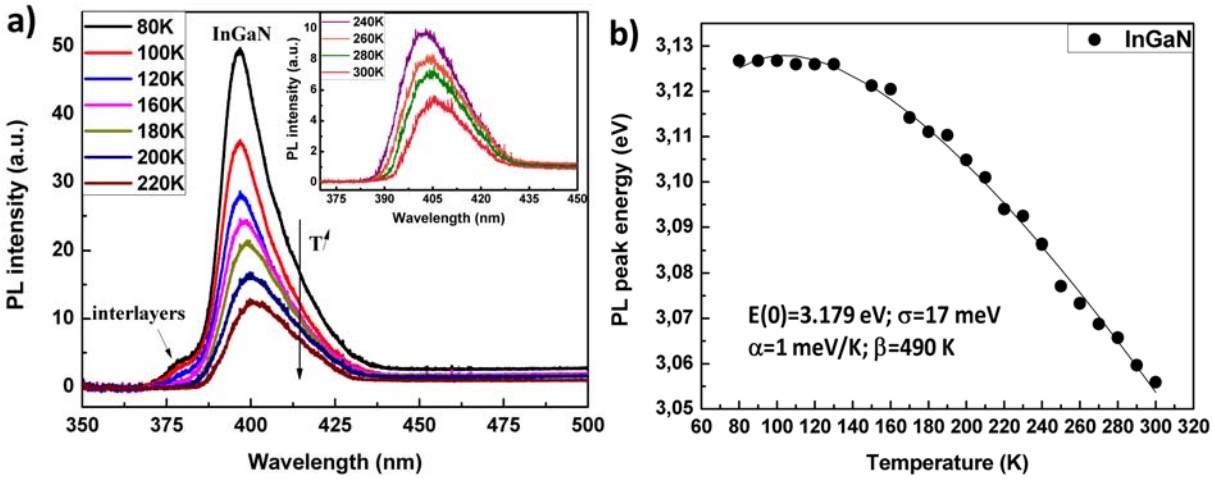


FIGURE 4.7 – *a) Spectres de PL de l'échantillon multicouche en fonction de la température, l'encart montrant les pics obtenus pour des températures proches de l'ambiante, b) énergies d'émission de l'InGaN en fonction de la température. Les tracés continus correspondent aux courbes simulées à partir du modèle de bande de [100].*

b Cathodoluminescence

La figure 4.8a présente une étude de CL en mode balayage de la structure-M. On observe un seul pic de CL qui présente un déplacement vers le bleu puis le rouge lorsque l'énergie du faisceau d'électrons passe de 3keV à 11keV. Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que les défauts (inclusions) observés en surface de l'échantillon (Fig. 4.3d) sont des

domaines localement 3D riches en indium dans une matrice InGaN 2D de plus faible composition en indium. Par conséquent, le déplacement vers le bleu du pic de luminescence peut être attribué à un changement local de l'état de contrainte du matériau et de la composition en indium. Par ailleurs, ces deux contributions pourraient expliquer le léger élargissement de la tâche de diffraction de l'InGaN observé sur la figure 4.3c. Concernant le déplacement vers le rouge du pic de luminescence, égal à 89meV, il peut être lié aux effets d'auto-absorption relativement important dans le cas de cette structure car se produisant aux multiples interfaces InGaN/GaN [103]. Pour une énergie de faisceau de 7keV, le spectre de CL correspond à une incorporation d'indium égale à 8% $\pm$ 1%.

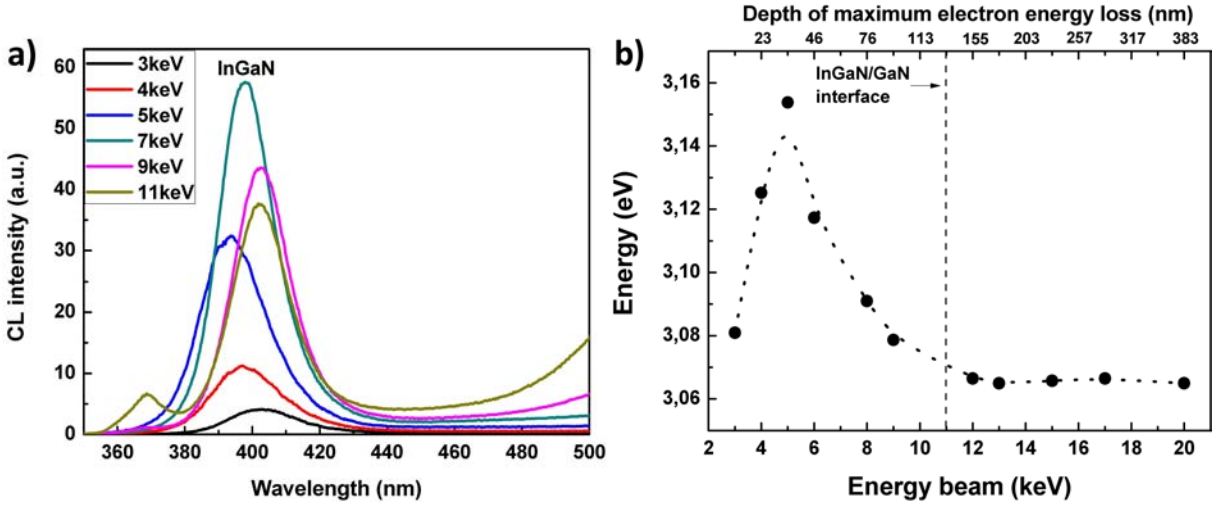


FIGURE 4.8 – *a) Spectre de CL à température ambiante et b) variation de la position du pic d'InGaN en fonction de l'énergie du faisceau incident et de la profondeur du maximum d'énergie perdue dans la structure-M.*

4.3.3.3 Comparaison des cartographies de CL entre les structures-C et -M

Les mesures de CL précédemment décrites ont été enregistrées en mode balayage pour une surface de $5 \times 5\mu m^2$. Le spectre de CL résultant correspond donc à la contribution moyenne de la surface totale analysée et, la composition en indium déduite est par conséquent la composition moyenne.

Pour étudier localement la variation spatiale de composition, nous avons enregistré à 7keV (maximum de luminescence) les cartographies de CL des deux structures dont les morphologies de surface sont présentées sur la figure 4.9. Ces résultats sont ensuite représentés sous la forme de cartographies de composition en indium en utilisant les équations 3.3 et 3.5 ainsi que les paramètres de courbures calculés au chapitre 3, à savoir $b = 1,24 \pm 0,39$eV pour les couches contraintes et $b = 2,7 \pm 0,4$eV pour les couches relaxées.

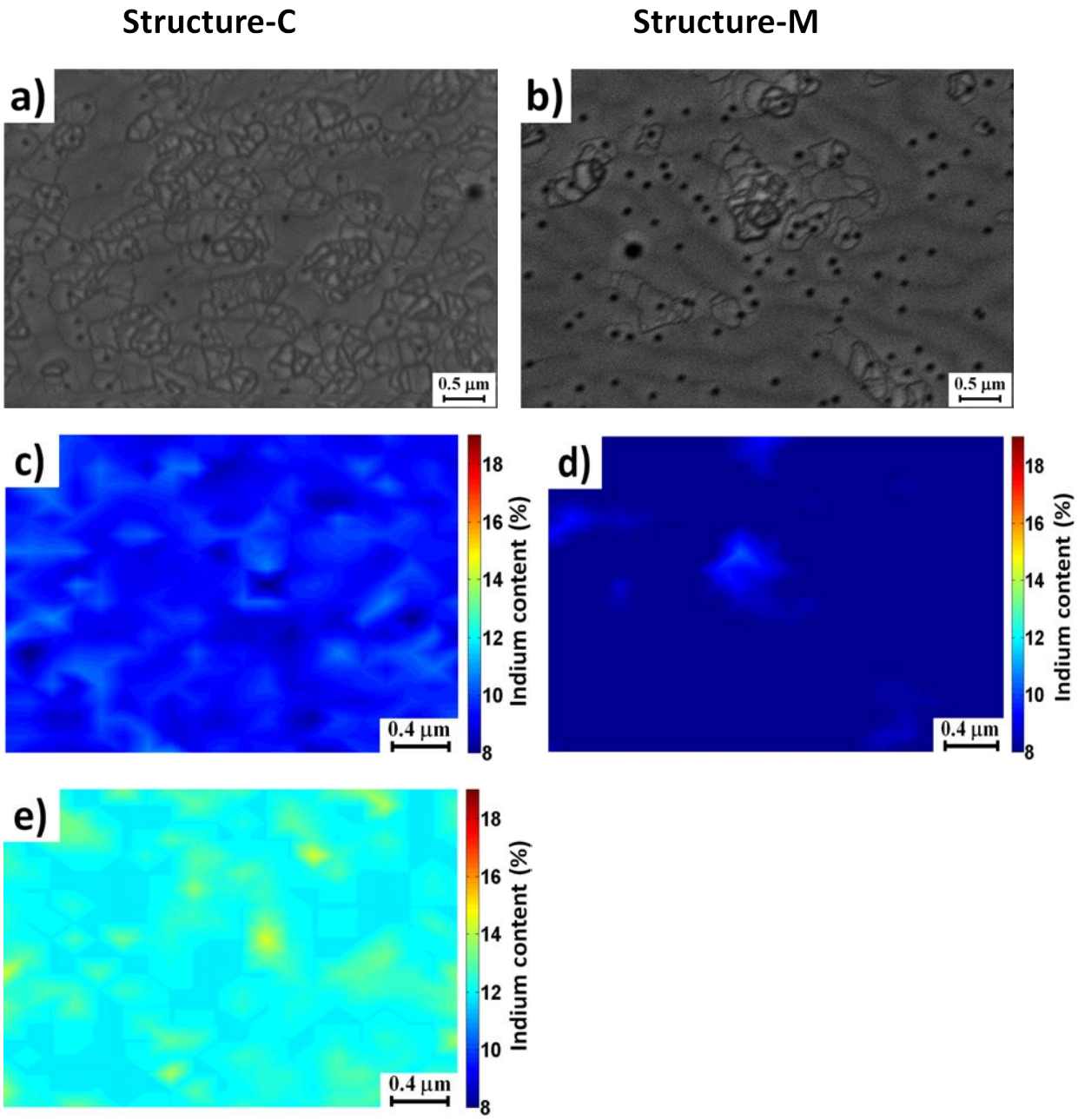


FIGURE 4.9 – *a,b) Images MEB et c-e) cartographies de composition en indium déduites des images hyperspectrales de CL pour la structure-C et la structure-M.*

Comme attendu, la structure-C présente deux contributions distinctes correspondant aux sous-couches InGaN#1 et InGaN#2 (Fig. 4.9). Pour InGaN#1, la figure 4.9c montre une composition en indium homogène sur la surface analysée dont la valeur moyenne est de $9,6 \pm 1\%$. La sous-couche InGaN#2 présente, quant à elle, des fluctuations locales de composition relativement importantes dans une matrice de composition plus homogène de composition en indium égale à $12,2 \pm 1\%$.

Pour la structure-M, on observe une cartographie du taux d'indium homogène et de valeur

égale à $8 \pm 1\%$, à l'exeption de rares et faibles fluctuations que nous correlons aux défauts de surface présents sur l'image MEB de la figure 4.9b.

4.4 Caractérisation de la couche active obtenue pour : TMIn/III=40

4.4.1 Design des structures-M et -C

Les caractérisations précédentes montrent clairement une amélioration des propriétés de la couche InGaN avec l'utilisation de l'approche "multicouche" qui présente l'intérêt de réduire considérablement les inhomogénéités d'incorporation d'indium et d'état de contrainte. L'approche "multicouche" s'avère donc très intéressante pour augmenter l'épaisseur totale de la couche InGaN ainsi que l'incorporation en indium dans le matériau InGaN comme nous allons le voir pour cette deuxième série d'échantillons.

Les conditions expérimentales de cette seconde série sont identiques à celles décrites précédement en dehors du rapport TMIn/III qui passe de $12,5$ à 45 et d'une diminution de l'épaisseur des couches InGaN afin de pallier au phénomène de transition 2D/3D. La structure "multicouche" que nous allons étudier est composée de 17 couches d'InGaN d'épaisseur 7nm et de 16 couches de GaN d'épaisseur $1,5$nm (Fig. 4.10). La structure de référence présente la même épaisseur nominale d'InGaN, à savoir 120nm.

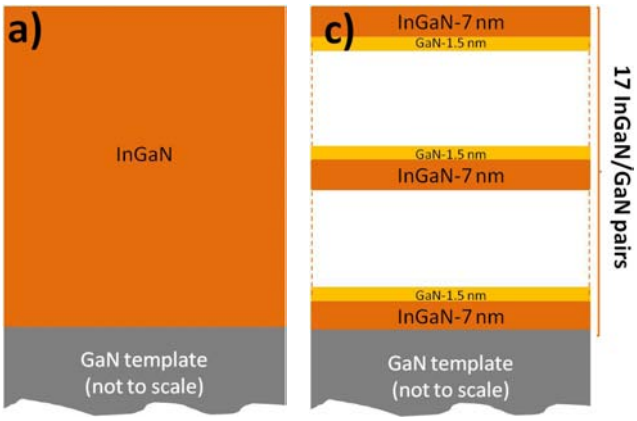


Figure 4.10 – *Représentation schématique de la a) structure-C et b) structure-M de la deuxième série d'échantillons élaborées pour un rapport TMIn/III de* 40 *et une épaisseur de* 120nm.

4.4.2 Propriétés morphologiques et structurales

Pour la structure-M, la cartographie dans l'espace réciproque autour de la reflexion (10.5) indique une croissance pseudomorphique de l'InGaN sur GaN (Fig. 4.11a). La composition moyenne en indium est égale à $14,3\% \pm 0,1\%$. La structure-C présente, quant à elle, une tâche

de diffraction de l'InGaN de composition en indium égale à 15,4% pour un taux de relaxation de 18%. Par ailleurs, il semble exister un autre spot de diffraction très diffus correspondant à un matériau InGaN totalement relaxé ($R = 100\%$). Ce type de cartographie est généralement associée à une couche épitaxiée d'InGaN ayant subi une transition de mode de croissance 2D/3D (Fig. 4.11b).

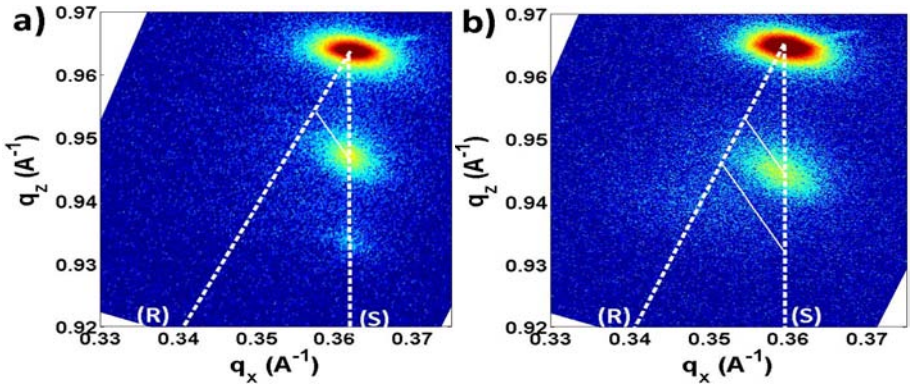


FIGURE 4.11 – *Cartographie dans l'espace réciproque selon la direction* (10.5) *des échantillons a) multicouche et b) de contrôle. Les lignes d'isocomposition relient les tracés théoriques des matériaux InGaN totalement contraints (S) et totalement relaxés (R).*

Les images MEB et AFM présentées sur la figure 4.12 montrent une amélioration de la morphologie de surface dans le cas de la structure-M. Les mesures de rugosité déduites des images AFM confirment cette tendance puisque le RSM calculé, pour une surface de $5 \times 5\mu m^2$, passe de 14nm pour la structure-C à 10nm pour la structure-M.

4.4.3 Propriétés optiques

La figure 4.13 présente les spectres de CL obtenus à 7keV sur une fenêtre d'analyse de $5 \times 5\mu m^2$ sur les structures -C et -M. Ces spectres présentent clairement deux pics d'émission du matériau InGaN dans la structure-C ainsi qu'un pic et un épaulement dans les grandes énergies sur la structure-M montrées par la dé-convolution des spectres. L'épaulement correspond aux inclusions de surfaces.

La structure-C, de morphologie de surface 3D (Fig. 4.14a), présente deux composantes principales sur les cartographies hyperspectrales de CL nous permettant de représenter les variations spatiales de compositions en indium des sous-couches InGaN#1 (Fig. 4.14b) et InGaN#2 (Fig. 4.14c) dont les compositions moyennes en indium sont respectivement de $14,4\% \pm 2\%$ (Fig. 4.14b) et $17,6\% \pm 2\%$ (Fig. 4.14c). Ces résultats sont en accord avec les valeurs de compositions déduites de mesures de PL, à savoir $13,5\% \pm 1,5\%$ pour InGaN#1 et $16,4\% \pm 1,5\%$ pour InGaN#2. En comparaison, la structure-M (Fig. 4.14) présente une mor-

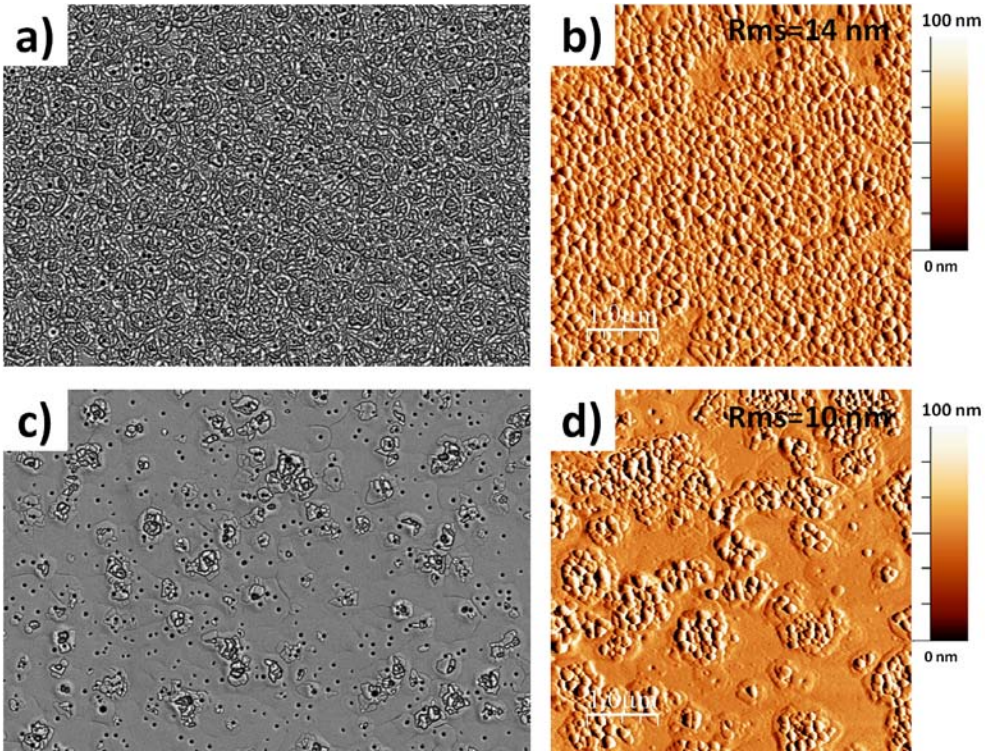


FIGURE 4.12 – *a,b) Images MEB et c,d) Images AFM de l'échantillon de contrôle et l'échantillon multicouche.*

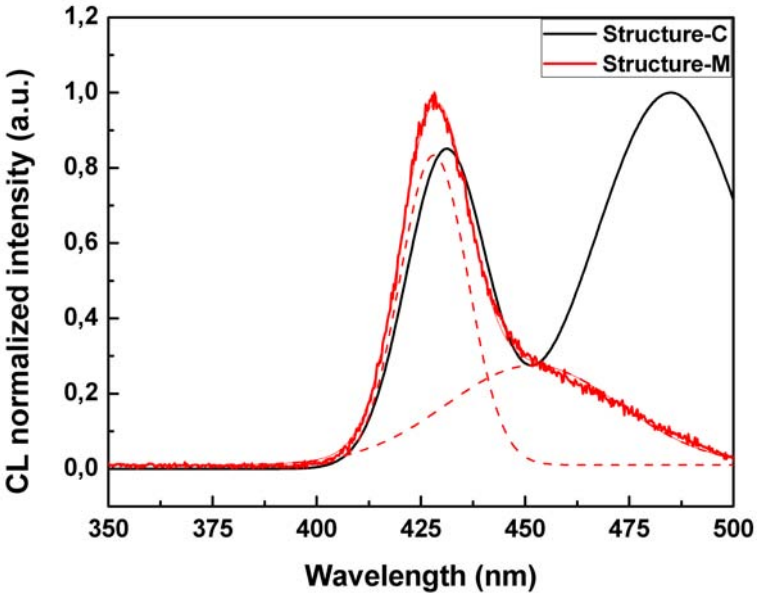


FIGURE 4.13 – *Spectres de CL mesurés à température ambiante dans les structures -C et -M à* 7keV.

phologie de type 2D et la cartographie de composition (Fig. 4.14e et 4.14f) révèle la présence d'une seule phase homogène d'incorporation moyenne en indium égale à $14,1\% \pm 1\%$, à l'exception de quelques fluctuations (Fig. 4.14f) que nous attribuons aux inclusions observées localement sur l'image MEB correspondante (Fig. 4.14d).

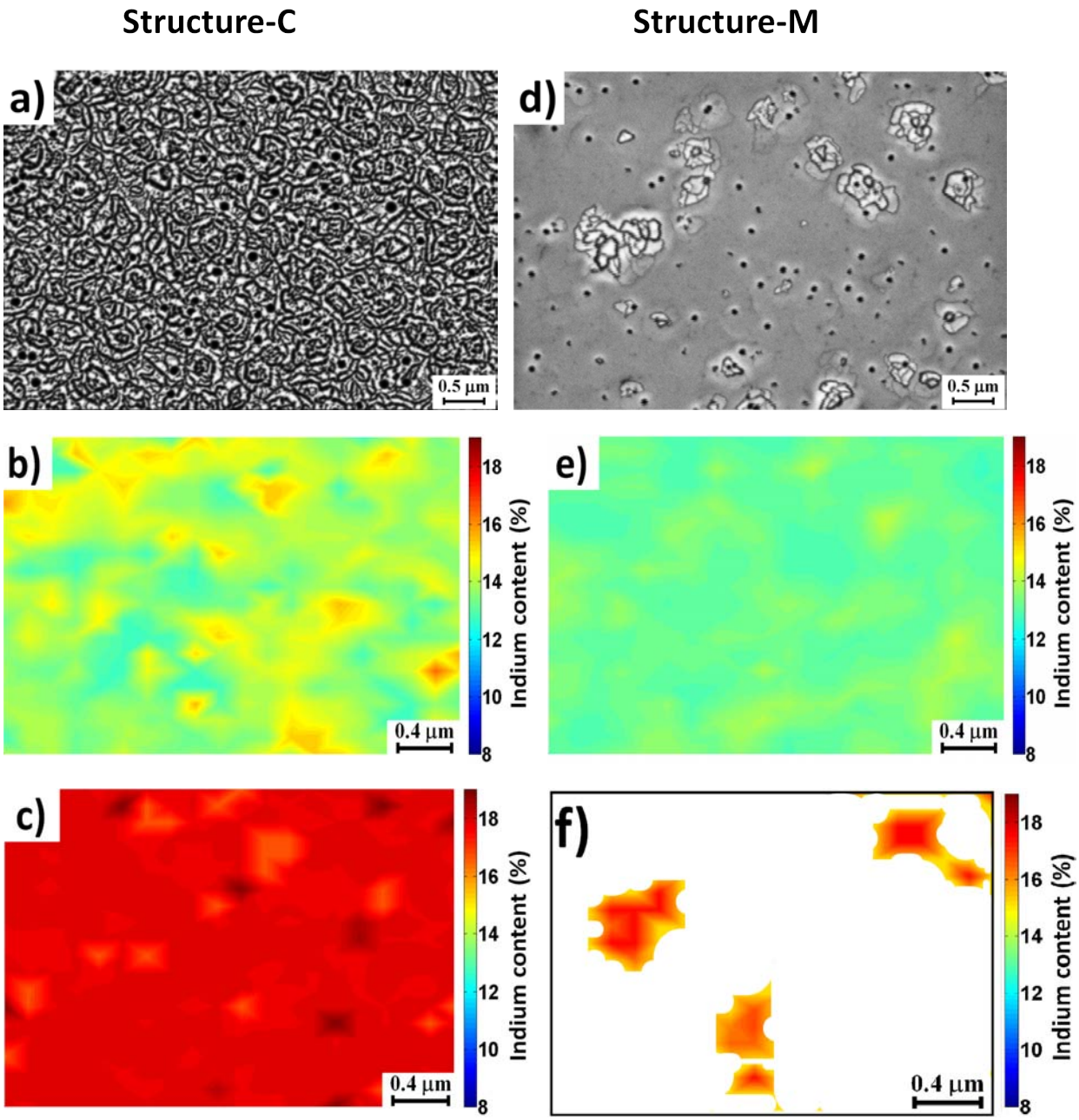


FIGURE 4.14 – *a,d) Images MEB et b,c,e,f) cartographie de composition en indium déduites des cartographies de CL pour les échantillons de contrôle et multicouches.*

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il existe deux types d'inclusion Ic1 et Ic2 à la surface des couches InGaN. Les inclusions de type 1 ne présentent pas de déplacement de la position du pic de CL et donc pas de variation du taux d'indium. Par contre, Ic2 présente des variations importantes de la luminescence que nous avons attribué à des zones localement 3D et riches en indium dans une matrice d'InGaN de plus faible composition en indium. Ces deux types d'inclusions, Ic1 et Ic2, sont respectivement observées sur les images MEB des figures

4.9b et 4.14d et sont responsables des variations de luminescence et donc de composition tracées respectivement sur les figures 4.9d et 4.14f.

4.5 Récapitulatif

Les résultats que nous venons de présenter indiquent une amélioration des propriétés structurales, morphologiques et optiques grâce à l'approche "multicouche". Les compositions en indium déduites de différentes techniques de caractérisations sont en bon accord comme le montre le tableau 4.1. Par ailleurs, nous avons observés que la structure-C présente une incorporation en indium plus importante que celle déterminée pour la structure-M, cette différence pouvant s'expliquer par l'état de contrainte partiellement relaxé de la couche InGaN facilitant l'incorporation d'indium dans le matériau.

Table 4.1 – *Incorporation d'indium (%) mesurée par XRD, CL et PL pour les structure-C et structure-M des deux séries d'échantillons.*

		Première série			Deuxième série		
échantillon	Sous-couche	XRD	CL	PL	XRD	CL	PL*
C	InGaN#1	10.2	9.6	9.4	15.4	14.4	13.5
	InGaN#2	-	12.2	11.2	-	17.6	16.4
M	InGaN#1	7.3	8	8.8	14.3	14.1	14.8

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue Acta Materialia (Acta Mater. 61, 6587 – 6596 2013).

4.6 Caractérisations des structures pin

Nous venons de montrer que nous étions à même de réaliser, par MOVPE, une structure InGaN "multicouche" dont les caractéristiques physiques sont adaptées à la conversion photovoltaïque. Il est donc logique de présenter maintenant les premières cellules solaires dont la couche active est réalisée à partir de ce matériau. Le schéma de principe de nos cellules p-GaN/i-InGaN/n-GaN a été présenté sur la figure 4.1.

4.6.1 Structures pin avec une couche active InGaN de type "monocouche"

Les premières structures pin ont été élaborées avec une couche active d'InGaN "mince" d'épaisseur attendue 25nm et de rapport TMIn/III égale à 12%. Les caractéristiques de la structure sont présentées dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – *Spécifications des structures pin.*

Couche	Épaisseur(nm)	Dopage	Type	Indium (%)
p-GaN	150	Mg	p	-
u-GaN	50	-	n (NID)	-
InGaN	25	-	n (NID)	8
u-GaN	50	-	n (NID)	-
n-GaN	750	Si	n	-
substrat	3500	Si	n	-

4.6.1.1 Caractérisations morphologiques

L'image AFM de la topographie de surface de la couche de p-GaN (Fig. 4.15) montre la présence de terrasses atomiques synonymes d'une croissance de type 2D. La rugosité déterminée pour une surface de $10 \times 10\mu m^2$ est relativement faible, de l'ordre de $0,3$nm. Par ailleurs, on observe sur l'image MEB la présence des défauts de surface typiques de la croissance des nitrures dont la densité est de l'ordre $1 \times 10^6 cm^{-2}$. Cette valeur est inférieure à celle donnée par Lumilog pour le pseudo-substrat de GaN due à la présence de V-defects de très petites tailles que nous pouvons difficilement comptabiliser.

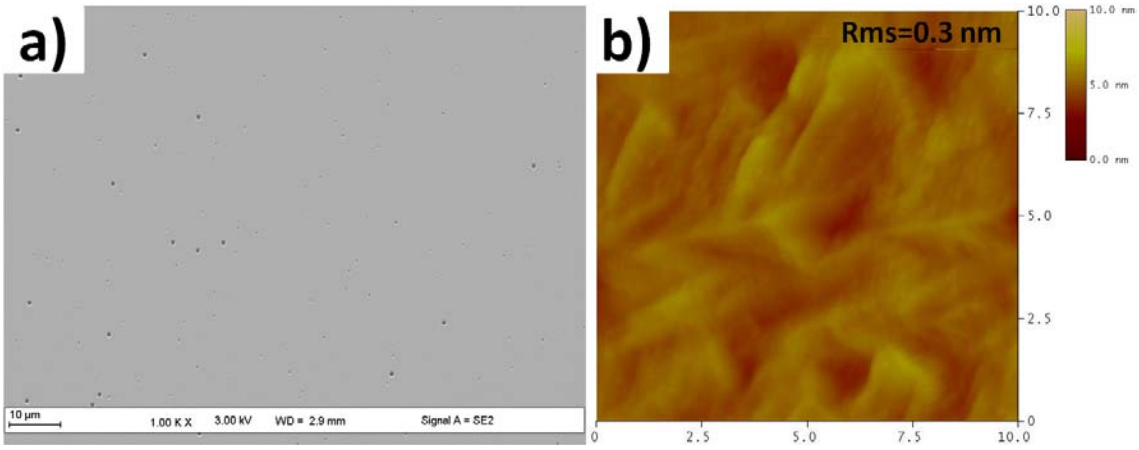


FIGURE 4.15 – *Morphologie de la surface (p-GaN) des structures pin.*

4.6.1.2 Caractérisations structurales

La cartographie dans l'espace réciproque autour de la direction $(1\,1\,4)$ montre un spot de diffraction de l'InGaN parfaitement aligné avec celui du GaN (Fig. 4.16) indiquant d'une part la croissance pseudomorphique de la couche InGaN sur le pseudo-substrat de GaN et, d'autre part, que la couche de p-GaN est totalement contrainte sur l'InGaN. Par ailleurs, le spectre expérimental en $\omega/2\theta$ selon la direction $(0\,0\,2)$ présente, outre les pics de diffraction caractéristiques du GaN et de l'InGaN, des franges de Pendellosung indiquant la bonne qualité structurale de la structure ainsi que des interfaces abruptes entre les matériaux la constituant.

Pour la couche active d'InGaN, la composition en indium et l'épaisseur simulées sont respectivement de 8% et 23,5%. Le tableau 4.3 synthétise les valeurs des différents paramètres utilisé pour la simulation, à savoir que le pourcentage de relaxation donné correspond au taux de relaxation entre les différentes couches adjacentes de l'empilement.

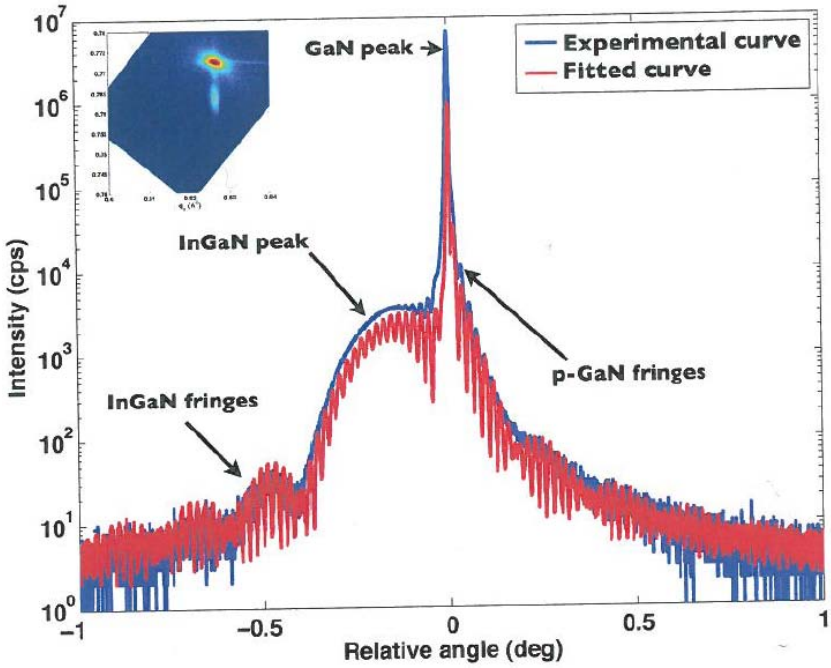


FIGURE 4.16 – *Spectres $\omega/2\theta$ expérimental et simulé selon la direction* (0 0 2), *l'encart présente le RSM autour de la direction* (1 1 4).

TABLE 4.3 – *Paramètres structuraux utilisé pour la simulation de la structure pin.*

Couche	Épaisseur(nm)	Relaxation(%)	Indium %
p-GaN	210	0	-
InGaN	23,5	0	8
n-GaN	$4,3 \times 10^3$	98,9	0
Al2O3	3×10^5		

4.6.1.3 Caractérisations optiques

La figure 4.17 présente les spectres de CL en fonction de la tension d'accélération. Pour une valeur de Vacc de $5 - 6$keV, on observe uniquement la luminescence de la couche de p-GaN située autour de 420nm en accord avec les résultats de Eunsoon et al. [121]. Lorsque la valeur de la tension du faisceau électronique augmente ce pic disparait pour laisser place à deux pics de longueur d'onde aux environ de 360nm et 398nm qui sont respectivement attribués au pseudo-substrat de GaN (dopé silicium) et à la couche d'InGaN. La composition moyenne en indium déduite des mesures de CL est de $7,2 \pm 0,8\%$ conforme avec celle déduite des mesures XRD. Au-delà de 9keV, on observe uniquement deux contributions qui sont celle de

l'InGaN dont l'intensité diminue avec Vacc, et celle du n-GaN à 360nm. Ces observations sont en accord avec les simulations de Monte-Carlo qui montrent une augmentation du volume de la poire d'interaction avec la valeur de Vacc (figures 4.17b et 4.17c).

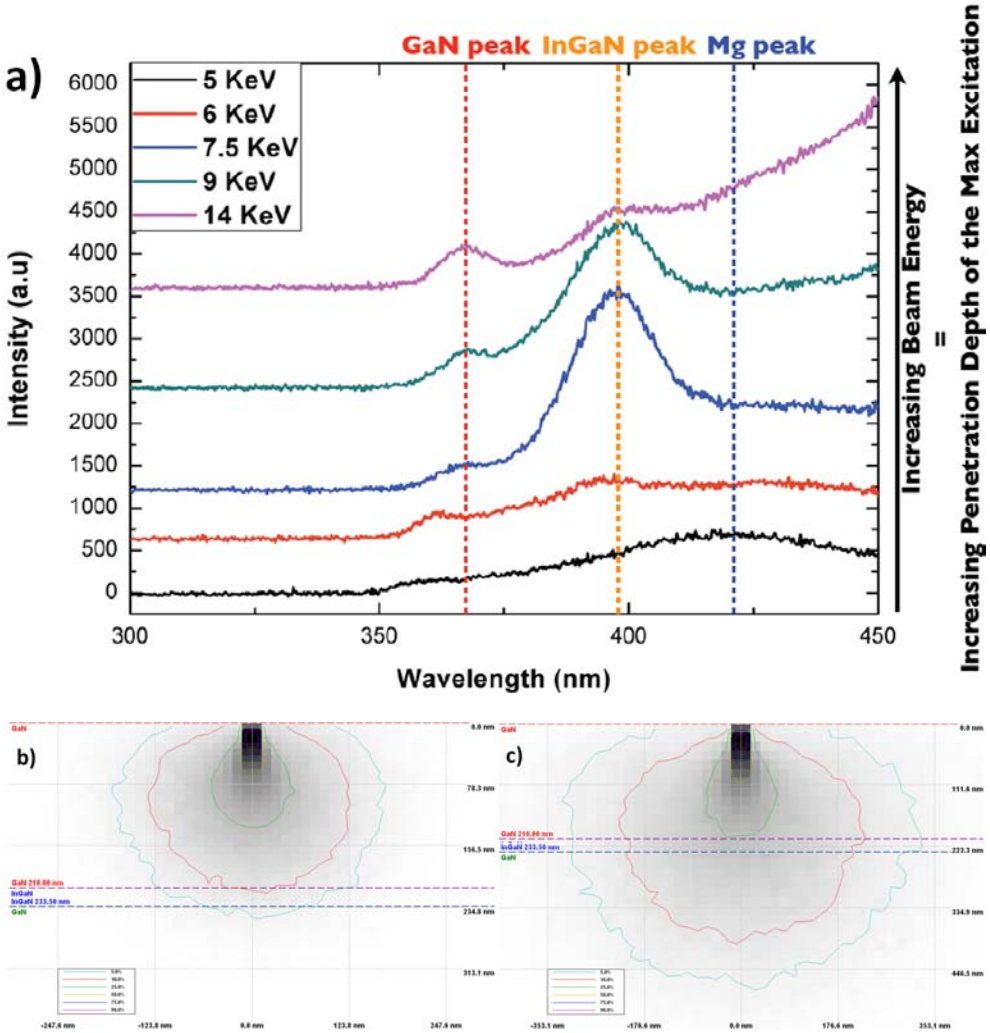


FIGURE 4.17 – *a) Spectres de CL en fonction de la tension d'accélération. Simulation de Monte-Carlo de l'interaction électron-matière pour des tensions d'accélération de b)* 6keV *et c)* 9keV.

La structure pin que nous venons d'étudier présente de bonnes propriétés morphologiques, structurales et optiques. Cependant, la faible épaisseur de la zone active ne permet d'absorber qu'une faible partie de la lumière incidente. En effet, comme précédemment mentionné l'épaisseur de l'InGaN doit être comrpise entre 100nm et 200nm.

4.6.2 Structure pin avec une couche active InGaN de type "multicouches"

Nous allons maintenant étudier les propriétés d'une cellule solaire "épaisse" réalisée avec l'approche "multicouche" préalablement détaillée dans la première partie de ce chapitre. La structure d'une telle cellule, représentée de façon schématique sur la figure 4.18, est composée

d'une couche active InGaN/GaN dont la périodicité et l'épaisseur sont respectivement de 6 et 21,5nm/1,5nm. Par conséquent, l'épaisseur nominale de la couche d'InGaN est égale à environ 130nm c'est-à-dire plus de cinq fois supérieure à l'épaisseur de la structure "monocouche" décrite dans la section précédente.

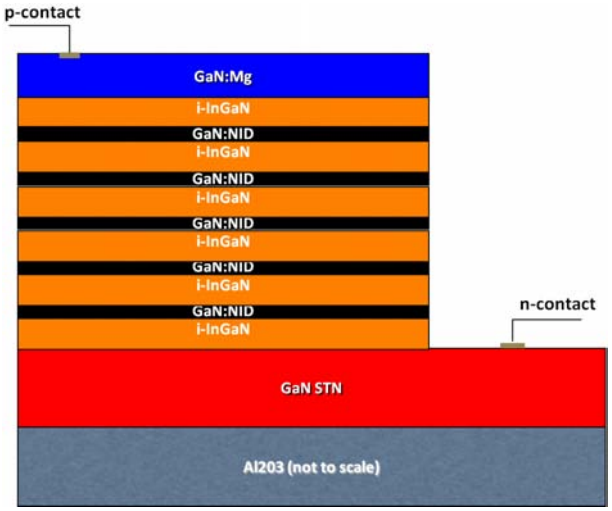


FIGURE 4.18 – *Schéma de la structures pin "multicouche".*

4.6.2.1 Caractérisation morphologiques

Les caractérisations MEB et AFM de la figure 4.19 révèlent principalement une morphologie de type 2D, à l'exeption de rares inclusions observées en surface. La rugosité de surface déduite des mesures AFM est de l'ordre de 0,5nm.

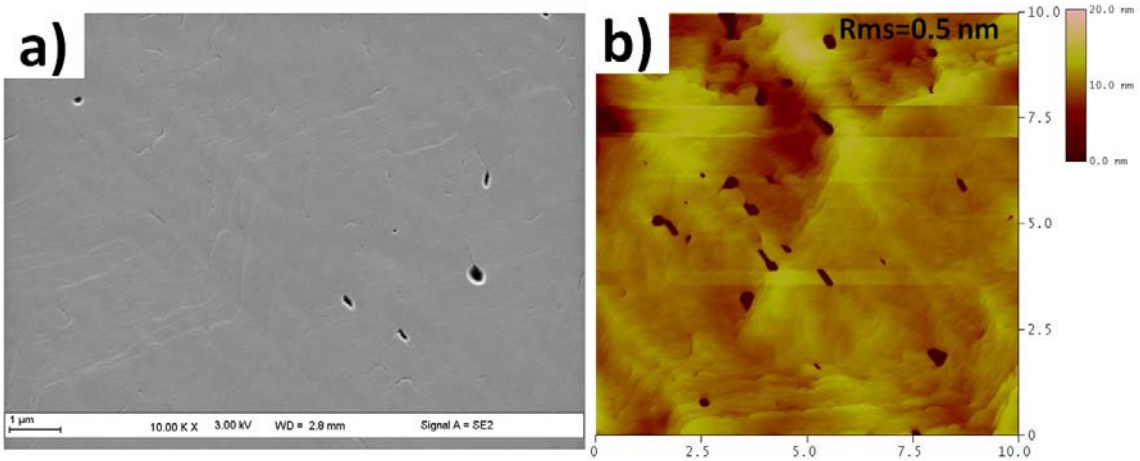


FIGURE 4.19 – *Morphologie de structures pin optimisée.*

4.6.2.2 Caractérisations structurales

La cartographie dans l'espace réciproque de la cellule pin étudiée présente un spot de diffraction de l'InGaN aligné verticalement sur celui du GaN indiquant que la structure est

totalement contrainte sur le pseudo-substrat de GaN. Par ailleurs, la présence de pics intenses du GaN et de l'InGaN ainsi que des pics satellites de l'InGaN sur le scan symétrique en $\omega/2\theta$ sont synonymes de la bonne qualité structurale de la structure. La simulation de ce spectre réalisée avec les paramètres listés dans le tableau 4.4 donne respectivement une composition en indium et une épaisseur des couches d'InGaN de 10% et 21,5nm.

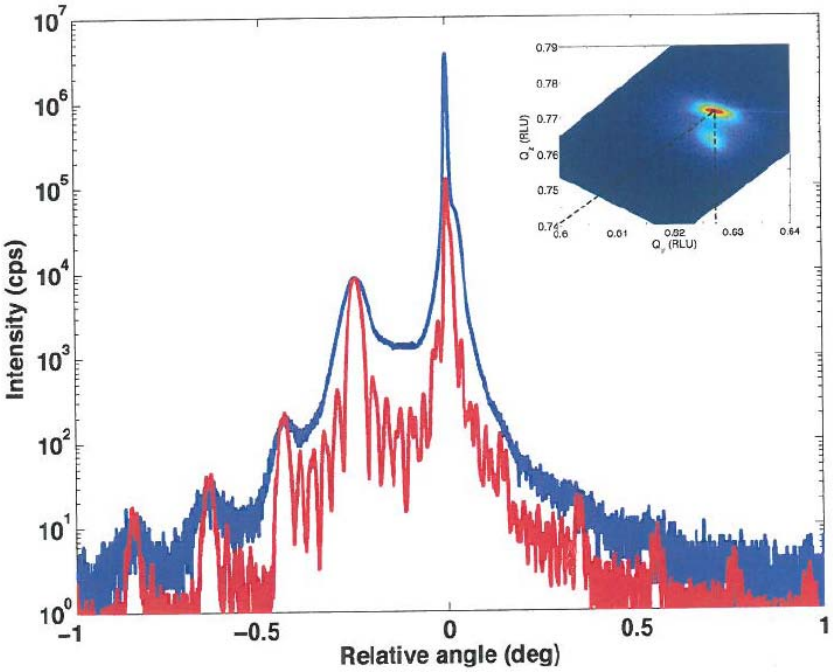


FIGURE 4.20 – *Spectres $2\theta/\omega$ expérimetal et simulé selon la direction* (0 0 2), *l'encart présentant le RSM autour de la reflexion* (1 1 4).

TABLE 4.4 – *Paramètres structuraux utilisés pour la simulation de la structure pin.*

Couche	Épaisseur(nm)	Relaxation(%)	Indium %
p-GaN	210	0	0
InGaN (x6)	21,5	0	10
i-GaN (x6)	1,5	0	1
n-GaN	$4,3 \times 10^3$	98,9	0
Al2O3	3×10^5		0

4.6.2.3 Caractérisation optiques

Les spectres d'émission de CL en fonction de la valeur de la tension d'accélération sont présentés sur la figure 4.21. Pour $Vacc = 3 - 4$keV, on observe un pic centré autour de 439nm que nous attribuons à l'émission de la couche supérieure de p-GaN en accord avec les simulations de Monte-Carlo présentées sur la figure 4.22a et les données de la littérature [121]. Connaissant la position du pic de CL, nous avons déconvolué en deux gaussiennes l'émission centrée autour de 426nm (Fig. 4.21b). Ainsi, nous obtenons deux pics à 439nm et 417nm qui

correspondent respectivement à la signature des couches de p-GaN et d'InGaN. La composition moyenne en indium calculée à partir de ces résultats est égale à $10,9 \pm 1\%$ en bon accord avec la valeurs déduite des mesures XRD (10%).

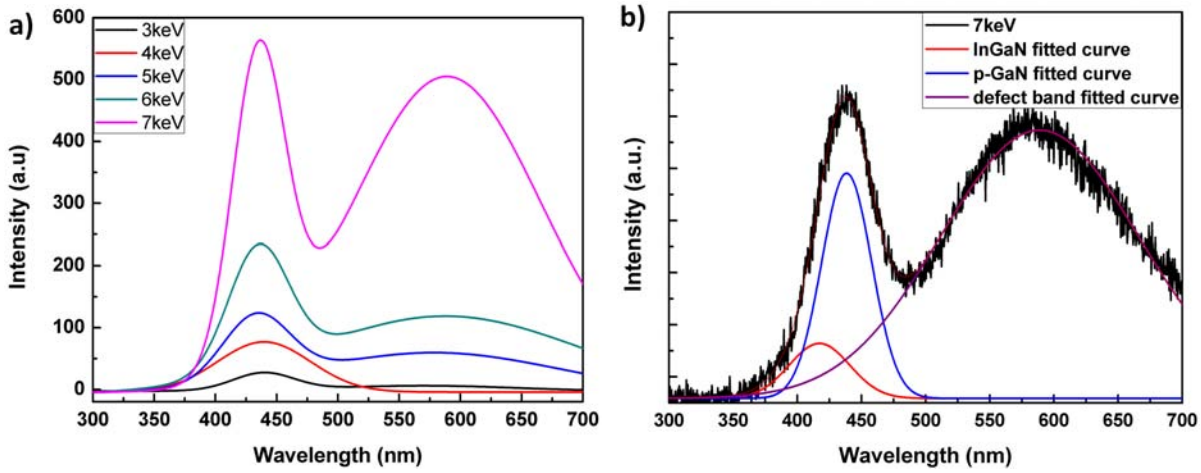


FIGURE 4.21 – *a) Spectre de CL de la structure pin optimisée en fonction de la tension d'accélération et b) spectre à 7keV déconvolué.*

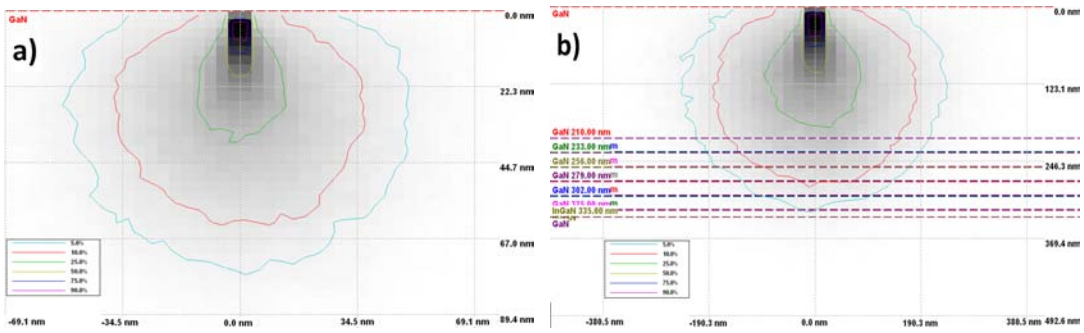


FIGURE 4.22 – *Simulation Monte-Carlo de l'interaction électron-matière pour des tensions d'accélération de a)* 3keV *et b)* 7keV.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Nos résultats ont montré que l'approche "multicouche" permet d'améliorer les propriétés structurales, morphologiques et optiques du matériau InGaN "épais". En particulier, cette approche "supprime" la transition 2D/3D responsable des variations d'état de contraintes et de composition en indium préjudiciables pour les applications photovoltaïque. L'approche multicouche st donc trés prometteuse pour augmenter à la fois l'épaisseur des couches InGaN et l'indorporation en indium. Notre meilleure structure-M présente une épaisseur de 120nm d'InGaN et une composition en indium de $14,3\% \pm 0,1\%$. À notre connaissance, ce résultat est le meilleur jamais atteint pour des couches contraintes en utilisant la technique de croissance

MOVPE. Notre étude a démontré le potentiel de la structure-M comme couche active dans les cellules solaires InGaN. Fort de ces résultats, nous avons étudié la première structure pin possédant une couche active "multicouche" d'épaisseur nominale en InGaN et de pourcentage en indium respectivement égaux à 130nm et 10%. La cellule pin présente d'excellentes propriétés (structure contrainte et interfaces abrupts, croissance 2D et RSM faible, luminescence élevée) et nous pensons qu'elle présente des atouts incontestables pour la réalisation de cellules solaires.

Conclusion générale

Pendant ma thèse, j'ai été amené à caractériser l'alliage InGaN pour son utilisation dans des dispositifs photovoltaïques, cette application nécessitant des couches relativement riches en indium et des épaisseurs dans la gamme $100 - 200$nm pour absorber un maximum de l'intensité lumineuse incidente. Dans la première partie de ma thèse, j'ai donc déterminé les propriétés morphologiques (MEB, AFM), structurales (XRD, TEM) et optiques (CL, PL) de ce matériau, élaboré par MOVPE sur pseudo-substrat de GaN, en fonction de l'épaisseur de la couche d'InGaN. Cette étude m'a permis de mettre en évidence l'existence d'une épaisseur "critique" à partir de laquelle le matériau passe d'un état contraint à un état relaxé. Les couches d'InGaN "épaisses" sont donc composées de deux sous-couches : une couche InGaN#1 pseudomorphique sur GaN, 2D et homogène en composition et, une couche InGaN#2 relaxée, 3D de composition moyenne plus riche en indium que InGaN#1 (la relaxation favorisant l'incorporation des atomes d'indium). À partir de ces résultats, j'ai aussi pu déterminer les valeurs du paramètre de courbure intervenant dans le calcul du gap de l'alliage dans le cas des couches contraintes puis relaxées (publication en cours).

La transition 2D/3D étant préjudiciable pour les performances des cellules solaires, nous avons jugé nécessaire d'en déterminer l'origine. Pour ce faire, j'ai caractérisé de façon approfondi une couche d'épaisseur "intermédiaire" présentant une morphologie de type 2D mais aussi localement des inclusions en surface. Cette étude m'a permis de montré que ces défauts correspondent à des zones InGaN relaxées et plus riches en indium dans une matrice InGaN 2D contrainte de composition plus faible en indium. Par ailleurs, j'ai proposé un mécanisme de croissance des couches InGaN "épaisses" où la formation de ces inclusions serait une étape dans la transition 2D/3D dont le moteur est l'excès d'indium en surface. Ce travail a donné lieu à une publication dans Optical Materials Express (OME 3, 001111 2013).

Pour s'affranchir de la transition 2D/3D et ainsi obtenir des couches InGaN "épaisses" contraintes, nous avons proposé une approche originale basée sur l'utilisation d'une structure de type "multicouche". Cette approche est basée sur l'insertion périodique, au cours de la croissance, de très minces couches de GaN dans le matériau InGaN dont le rôle serait d'absorber l'excès d'indium et de compenser la contrainte compressive. La suite de mon travail de thèse a donc consisté en l'étude comparative des propriétés de couches InGaN "épaisses" en structure "multicouche" (structure-M) au regard de celles d'une structure classique "monocouche" (structure-C) élaboré pour une même épaisseur totale d'InGaN et composition nominale en indium. En particulier, j'ai montré que la structure-M permet d'augmenter l'épaisseur de la couche d'InGaN ainsi que la composition en indium tout en préservant les propriétés morphologiques, structurales et optiques d'un matériau InGaN contraint. La meilleure structure-M présente une épaisseur d'InGaN de 120nm pour une composition en indium de $14,3\%$, ce résultat étant le meilleur jamais atteint pour des couches d'InGaN par MOVPE. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans la revue Acta Materialie (Acta Mater. 61, 6587 – 6596 2013).

La suite logique de mon travail de recherche a été consacré à la caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et optiques d'une cellule solaire p-GaN/i-InGaN/n-GaN dont la couche active est de type structure-M. Plus particulièrement, j'ai étudié une couche active d'incorporation en indium égale à 10% et constituée de six périodes de InGaN/GaN d'épaisseur $21,5$nm/$1,5$nm, soit une épaisseur d'InGaN totale de 130nm. La cellule pin présente d'excellentes propriétés (structure contrainte et interfaces abrupts, croissance 2D et RMS faible, luminescence élevée) et présente donc des atouts considérables pour l'obtention de cellules solaires haut rendement.

Les perspectives de ce travail de thèse sont nombreuses et variées et portent plus particulièrement sur les aspects simulations notamment de l'intensité de CL via la méthode Monte-Carlo ou sur des caractérisations telles que la mesure de CL sur la tranche d'un échantillon qui permettrait de corroborer notre étude. Par ailleurs, deux modules supplémentaires (EBIC et CL basse température) vont être prochainement installés sur le système MEB/CL, élargissant de façon considérable le potentiel de caractérisation de nos matériaux et structures.

Appendices

Etat de l'art des Cellules photovoltaïques

A

A.1 Cellule photovoltaïque ou photopile

Une cellule solaire (ou photopile) est un composant électronique (jonction PN) à base de semi-conducteur permettant la transformation directe de l'énergie lumineuse en courant électrique. Cette transformation est basée sur le processus d'absorption de photons par un matériau semi-conducteur qui va générer des paires électron-trous. Ces charges électriques, comme nous allons le voir ci-après, devront alors être séparées par un champ électrique et collectées par une grille à l'avant et un contact à l'arrière.

Le champ électrique interne peut être crée en instituant une barrière de potentiel dans le matériau en faisant varier le type de dopage (homojonction) ou/et la composition du matériau (hétérojonctions).

A.1.1 Jonction PN

La jonction PN correspond a la mise en contact d'un matériau de type P avec un matériau de type N. Si ces derniers sont composés du même matériau, on parle d'homojonction. Dans le cas contraire, on parle d'hétérojonction. La figure A.1 présente la structure d'une photopile et son schéma de bande.

Entre les deux zones N et P de la jonction un champ électrique élevé et permanent apparaît, résultant du seul contact entre les deux matériaux. Les photons incidents créent des paires électron-trous à la fois dans les région neutres et dans les régions de charge d'espace dont les comportements diffèrent selon leur région de création (Fig. A.1).

- Dans les zones électriquement neutres P et N, les porteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces porteurs créent un photocourant de diffusion.

- Dans la région de charge d'espace, les paires électron-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type N et le trou vers la région de type P. Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération.

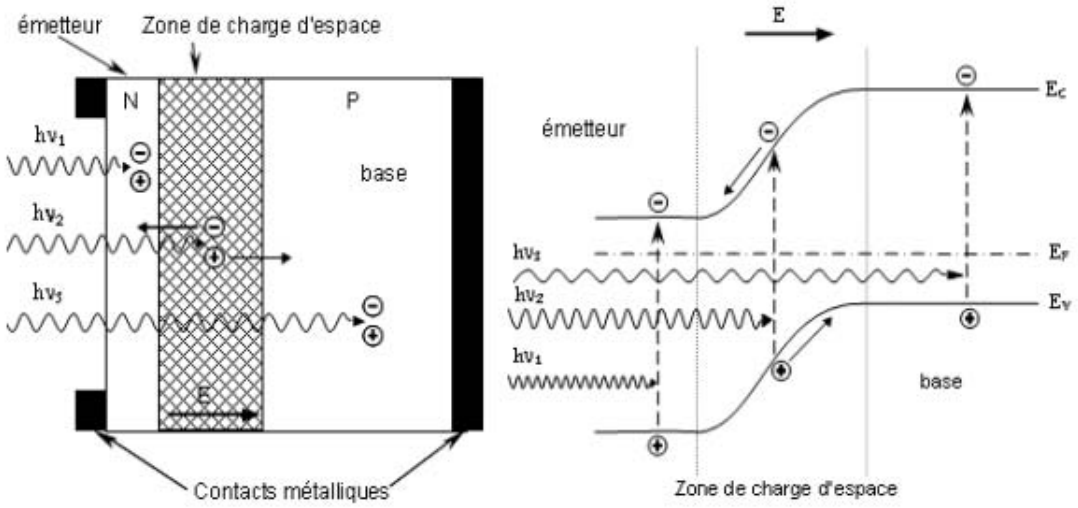


FIGURE A.1 – *a) Structure et b) diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.*

Dès que les porteurs de charge se trouvent dans une zone où ils sont majoritaires, ils ne risquent plus de se recombiner (si ce n'est que par les défauts du réseau ou de la surface) et ils peuvent alors être collectés par une grille métallique et circuler sans contrainte. En ce qui concerne les trous de la zone p, ils sont remplacés par les électrons injectés par la grille de collecte. Les photocourants de diffusion et de génération s'ajoutent pour créer le photocourant résultant I_{ph} qui contribue au courant inverse de la diode.

A.1.2 Rendement d'une cellule photovoltaïque

Les caractéristiques $I(V)$ d'une cellule ordinaire sont présentées sur la figure A.2. Sous l'effet de la lumière, la courbe $I(V)$ garde la même forme que celle d'une diode à l'obscurité mais elle est translatée vers le bas sur l'axe des courants négatifs. Il en résulte donc une tension en circuit-ouvert (V_{co}) sur l'axe des tensions positives et un courant de court-circuit (I_{cc}) sur l'axe des courants négatifs. Le courant de court-circuit varie linéairement avec l'éclairement alors que la tension en circuit-ouvert est une fonction logarithmique de l'éclairement.

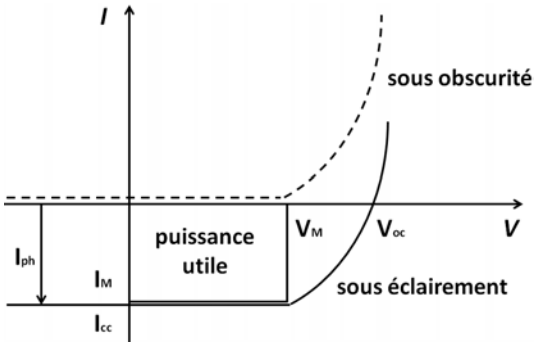


FIGURE A.2 – *Caractéristiques $I = f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule PV.*

La puissance maximale délivrée par une photopile est obtenue en optimisant le produit de I par V. Ce point correspond à une tension V_m qui est légèrement plus faible que V_{co}. La cellule solaire peut être maintenue à son point de puissance maximale soit en appliquant une tension externe V_m, soit en couplant la cellule à une résistance de charge $R = V_m/I_m$. Le rendement d'une cellule solaire se définit alors comme le rapport entre la puissance électrique que l'on peut extraire au point de puissance maximale de la courbe $I(V)$ et la puissance de la lumière incidente. De la caractéristique $I(V)$ on peut donc déduire les paramètres électriques propres à la photopile et notamment le rendement de conversion :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{solaire}} = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{P_{solaire}} \tag{A.1}$$

avec	FF	facteur de remplissage de la cellule = $\frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}}$ (FF = 1 ; cas d'une photopile idéale)
	V_{co}	tension de circuit ouvert ou phototention [V]
	I_{cc}	courant de court-circuit [A]
	$V_m I_m$	puissance électrique maximale disponible aux bornes de la cellule [W/m^2]

A.2 Spectre solaire

Le spectre solaire, en première approximation, s'apparente au spectre d'émission du corps noir à la température de 5250°C. La figure A.3 présente le spectre du corps noir à la température de 5250°C, le spectre du rayonnement solaire hors de l'atmosphère ainsi que celui au niveau de la mer avec les raies d'absorption de certains constituants de l'atmosphère comme la vapeur d'eau, l'oxygène et l'ozone. Pour absorber un maximum de photons, le domaine de sensibilité du matériau absorbeur doit se trouver dans la partie la plus intense du spectre solaire, c'est à dire dans le domaine du visible et de l'infra-rouge très proche. Les modules photovoltaïques sont caractérisés sous une irradiation de 1000W/m^2 avec un spectre

solaire AM1.5, une température de 25°C et une vitesse de vent de 1m/s [122]. L'acronyme AM est utilisé pour caractériser l'affaiblissement du rayonnement solaire lors de sa traversée de l'atmosphère, soit par absorption et diffusion sur les molécules gazeuses et les particules atmosphériques, soit par la longueur du trajet parcouru par les photons. L'acronyme AM1.5 présente le spectre solaire après traversée de l'atmosphère quand le soleil fait un angle de 48° environ par rapport à sa position au zénith.

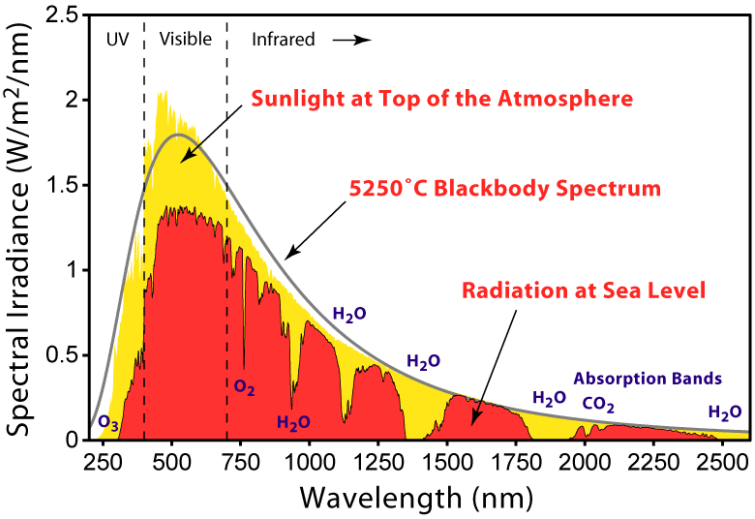


FIGURE A.3 – *Irradiance dans la haute atmosphère et au niveau de la mer montrant les différentes absorptions dues aux gaz de l'atmosphère. La courbe en pointillés représente le spectre d'émission du corps noir à* 5250°C *[122].*

Dans une photopile ou plutôt dans le semi-conducteur qui la constitue seuls les photons ayant une énergie supérieure ou égale au gap (E_g) seront absorbés et contribueront au photocourant. De plus, la tension de sortie de la photopile est proportionnelle au gap du matériau où a lieu l'absorption et le courant diminue lorsque E_g augmente. Par conséquent, il y a un compromis pour lequel le rendement donné par l'équation (A.1) passe par un maximum en fonction du gap comme on peut le voir sur la figure A.4 pour différents matériaux et en fonction de la température.

Le gap optimal est voisin de $1,45$eV et globalement les matériaux possédant un gap entre 1 et 2eV sont intéressants. Le silicium, avec son gap de $1,1$eV est proche du maximum requis mais il possède un gap indirect qui se caractérise, comme le montre la figure A.5, par un front d'absorption peu abrupt et un coefficient d'absorption peu élevé par opposition aux matériaux à gap direct tel que le $CuInSe_2$ et le $GaAs$. Ainsi, l'absorption est plus faible pour un semi-conducteur à gap indirect et, par exemple, 90% du spectre solaire est absorbé sur une

épaisseur de 110µm de silicium alors qu'il ne faut que 1µm dans le cas d'un matériau du gap direct tel que $CuInSe_2$.

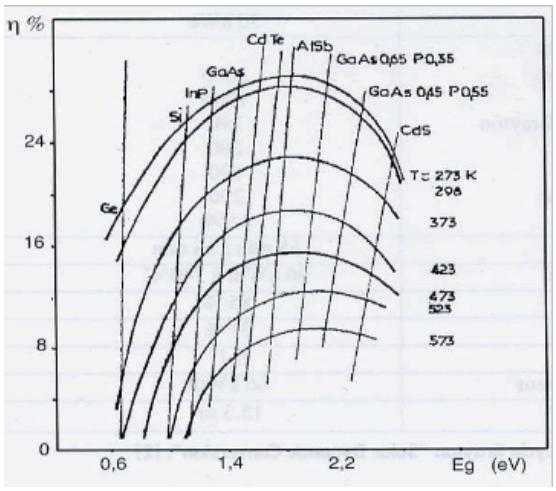


FIGURE A.4 – *Rendement de conversion en fonction de l'énergie de gap Eg et de la température pour différents semi-conducteurs.*

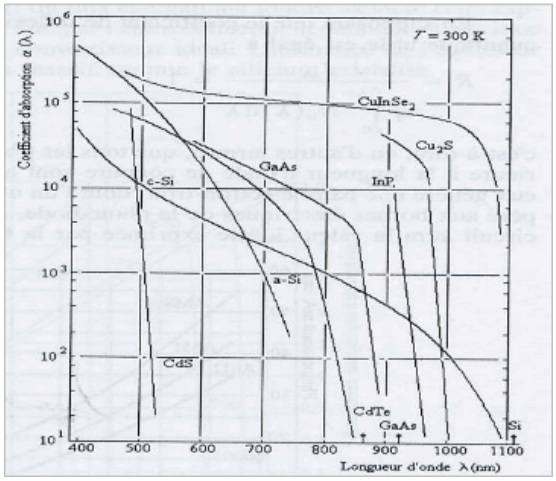


FIGURE A.5 – *Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde.*

A.3 ÉTAT DE L'ART DES PRINCIPALES FILIÈRES POUR LE PHOTOVOLTAÏQUES

La figure A.6 présente l'évolution des rendements de conversion des principales filières technologiques pour le photovoltaïques.

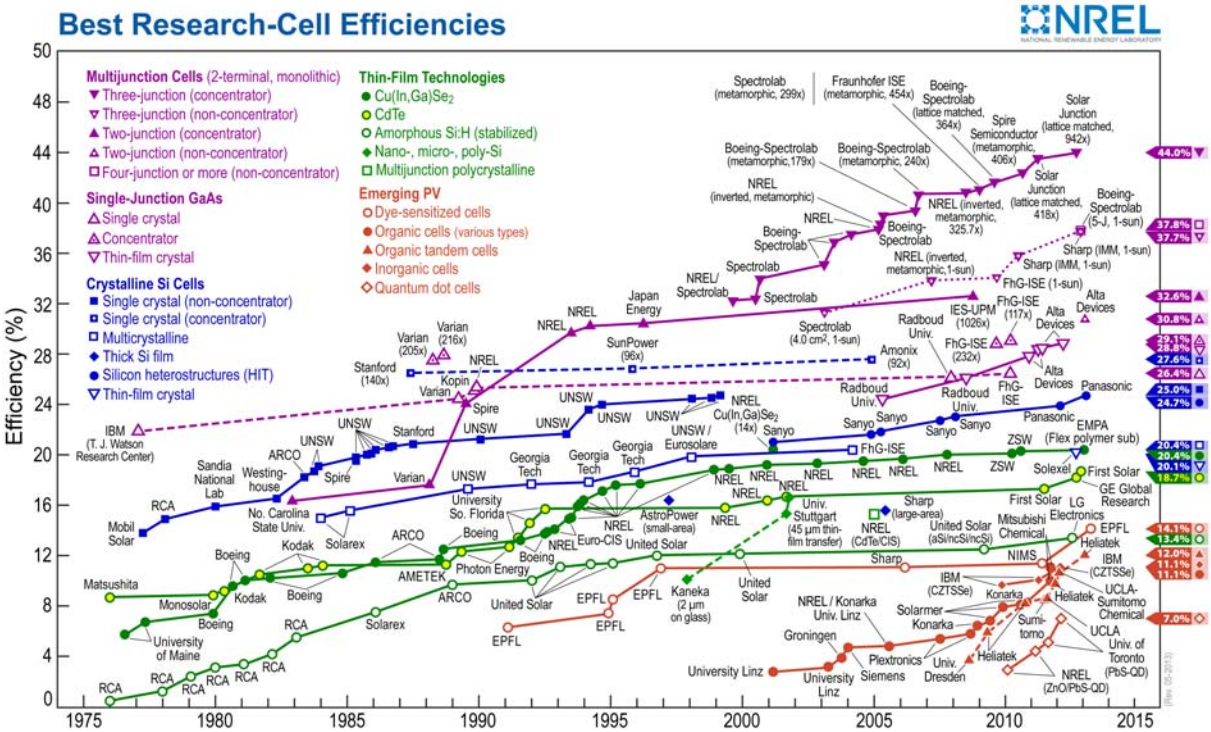


FIGURE A.6 – *Rendements record de cellules photovoltaïques dans les différentes filières.[123]*

A.3.1 Matériaux massifs

Cette filière domine 82% des parts de marché du PV et concerne les photopiles à base de silicium monocristallin et polycristallin, ce dernier étant moins cher à la production.

A.3.1.1 Silicium monocristalin

Ce matériau est structurellement uniforme, et ne présente donc pas de perturbations dans l'arrangement ordonné des atomes. Cependant le gap indirect du silicium limite le rendements des modules commerciaux entre 15 et 20% [124]. Néanmoins, un record de 27.6% a été atteint par l'entreprise Amonix, dans le cas d'un système PV à concentrateur ($\times$92 soleils).

A.3.1.2 Silicium polycristallin

Ce matériau est constitué de plusieurs cristaux de petites tailles (grains) ayant des orientations cristallographiques différentes. Les joints de grains introduisent des limites entravant le flux d'électrons et les incitent à se recombiner avec les trous plutôt que de contribuer au courant électrique réduisant ainsi la puissance de sortie de la cellule. Ainsi, le rendement des cellules PV à base de silicium polycristallin disponibles sur le marché varie de 10% à 14%. Au niveau de la recherche, un rendement de 20.4% a été rapporté par (FhG-ISE).

A.3.2 Couches minces

Si le silicium occupe la majorité du marché du PV grâce notamment à sa technologie bien établie pour la microélectronique, les matériaux en couche mince peuvent avantageusement le remplacer, pourvu que leurs caractéristique essentielles soient un gap compris entre 1 et 2eV et, un fort coefficient d'absorption pour les énergies supérieures au gap qui permet d'absorber l'essentiel du rayonnement solaire pour de faibles épaisseurs de couches (de l'ordre ou inférieure au micromètre contre quelques centaines de micromètres voir plus pour le silicium).

A.3.2.1 Silicium amorphe

C'est la seule technologie couche mince qui possède une part de marché substantielle (environ 13%) rivalisant ainsi avec c-Si. En effet, Le silicium amorphe absorbe 40 fois plus le rayonnement solaire que le silicium cristallin, de sorte qu'un film de 1µm d'épaisseur peut absorber 90% de l'énergie solaire utilisable. Cependant, le silicium amorphe n'a pas l'uniformité structurelle du silicium cristallin et il subsiste des défauts (liaisons pendantes) qui

constituent des centres de recombinaisons pour les porteurs, réduisant ainsi la valeur du courant électrique. Pour limiter se problème, une petite quantité d'hydrogène, entre 8% et 12% est incorporée dans les films de a-Si pour former le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H). Les atomes d'hydrogène se combinent chimiquement avec la plupart de liaisons pendantes permettant aux porteurs de se déplacer plus librement. Néanmoins, ce type de cellules souffrent d'un phénomène de photodégradation (effet Staebler-Wronski) [125], qui limite le rendement de la cellule au alentour de 14% (Fig A.6).

A.3.2.2 L'arséniure de gallium (GaAs)

Le GaAs est un matériau particulièrement adapté pour les applications PV [126] puisqu'il possède un gap de $1,43$eV, une grande mobilité des porteurs de charge (quatre fois supérieure au c-Si) ainsi que la possibilité de réaliser des alliages ternaires à base d'aluminium, de phosphore, d'antimoine, ou d'indium permettant plus grande souplesse dans la conception des cellules.

Les cellules à base de GaAs possèdent un rendement record de 29,1% obtenu sous concentrateur ($\times$117 soleils) par l'Institut pour les systèmes à énergie solaire de Fraunhofer (FhG-ISE). Ces cellules solaires trouvent des applications dans des domaines très spécifiques comme le spatial. Au niveau terrestre, dû à leur coût de fabrication elevé, les cellules GaAs sont principalement utilisés dans les systèmes à concentrateurs où le coût élevé des cellules est en partie compensé par le faible coût des concentrateurs.

A.3.2.3 Le tellurure de cadmium (CdTe)

Le CdTe possède une bande interdite presque idéale $(1,44\text{eV})$ ainsi qu'un coefficient d'absorption très élevée (Fig A.4 et A.5). Actuellement, la part du marché du tellurure de cadmium est d'environ 1%. Le seul frein à l'utilisation de ce matériau réside dans la toxicité du CdTe. Les cellules solaires à base de CdTe ont une efficacité de 10% à 12% pour une production à faible coût [127].

A.3.2.4 Le diséléniure de gallium, de cuivre et d'indium $(CuInGaSe_2)$ ou $(CIGS)$

Les cellules solaires commerciales à base de $CuInSe_2$ possèdent des rendements supérieurs à 11% (25% en recherche) [128]. Par ailleurs, le $CuInSe_2$ est le seul matériau en couche mince qui ne montre aucune dégradation des performances dans le temps. L'incorporation de gal-

lium dans le CIS permet d'ajuster le gap entre 1,02eV (CIS) et 1,68eV (CGS), améliorant ainsi la tension en circuit-ouvert et donc le rendement de conversion du dispositif.

A.3.3 Filière multijonctions à base des matériaux III-V

La technologie des cellules multijonctions qui consiste à empiler des matériaux de gap différents permet d'élargir la gamme absorbée du spectre solaire et ainsi d'améliorer le rendement. La figure A.7 présente le cas d'une cellule triple jonction connectées en série grâce à des jonctions tunnel :

- cellule supérieure optimisée pour absorbée les faibles longueurs d'onde,
- cellule intermédiaire possédant un gap dans le visible ou le proche infrarouge,
- cellule inférieure optimisée pour les grandes longueurs d'ondes (petites énergies).

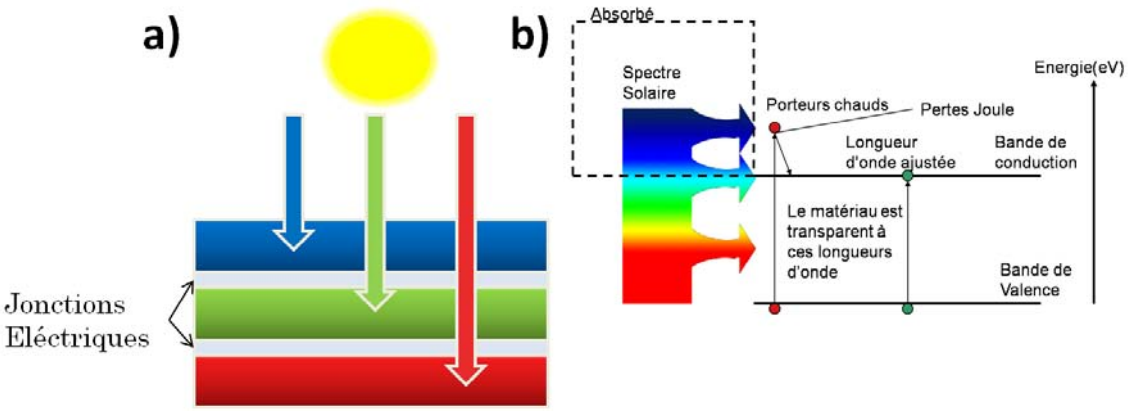


FIGURE A.7 – *a) Fonctionnement des cellules multi-jonctions et b) absorption dans la cellule en fonction de la longueur d'onde.*

A.3.3.1 Structure multijonction à base de InGaP/InGaAs/Ge

La figure A.8 présente la structure d'une cellule triple jonction InGaP/InGaAs/Ge qui présente l'intérêt de pouvoir couvrir la quasi-totalité du spectre solaire (Fig. A.9). Cette structure présente un rendement record de 43,5% sous concentrateur ($\times$418 soleils-entreprise Solar Jonction [129]).

Les caractéristiques courant-tension d'une telle cellule et de chaque sous-cellule sont reportées sur la figure A.10. La cellule qui a le plus petit gap, ici Ge (cellule 3), possède la plus grande densité de courant. En effet, du fait de son faible gap, la plupart des photons arrivant sur la cellule 3 ont une énergie égale ou supérieure à son gap produisant une forte densité de courant. Lorsque le gap augmente, la tension augmente également, mais de moins en moins de photons ont une énergie suffisante pour être absorbés, réduisant la densité de courant de

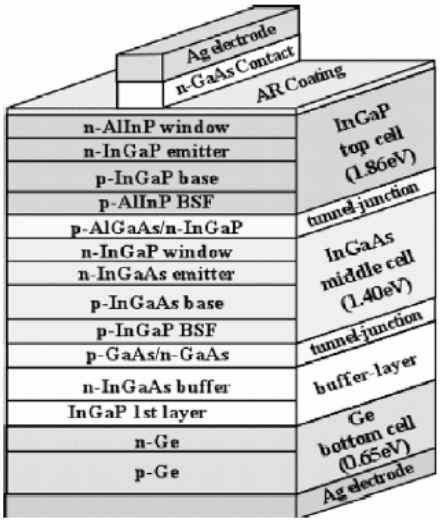


FIGURE A.8 – *Schéma d'une cellule triple-jonctions. Les cellules sont connectées entre elles par les jonctions tunnel. La couche tampon entre Ge et InGaAs sert à adapter leur paramètre de maille [130]*

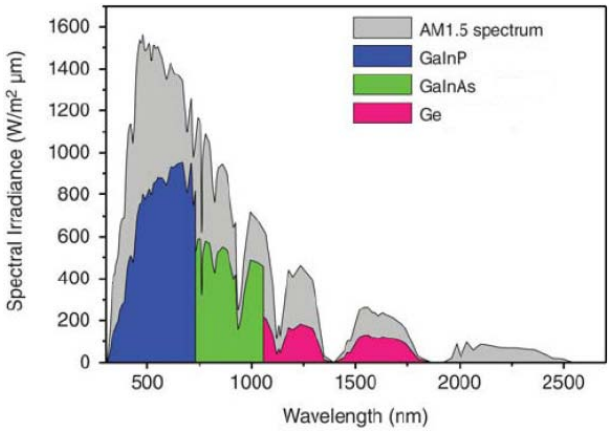


FIGURE A.9 – *Le spectre solaire AM1.5 et les parties du spectre qui peuvent être utilisée en théorie par les cellules solaires* $Ga_{0,35}In_{0,65}P/Ga_{0,83}In_{0,17}As/Ge$ *[131]*

la cellule. Pour la cellule GaInP/GaInAs/Ge, les alliages des cellules 1 et 2 ont des caractéristiques très proches et donc une densité de courant quasi-identique. Par ailleurs, les cellules étant connectées en série, la densité de courant de court-circuit, (J_{cc}), correspond à la plus faible densité de courants sortant des sous-cellules et, la tension de circuit ouvert, (V_{co}), est la somme des V_{co} des sous-cellules.

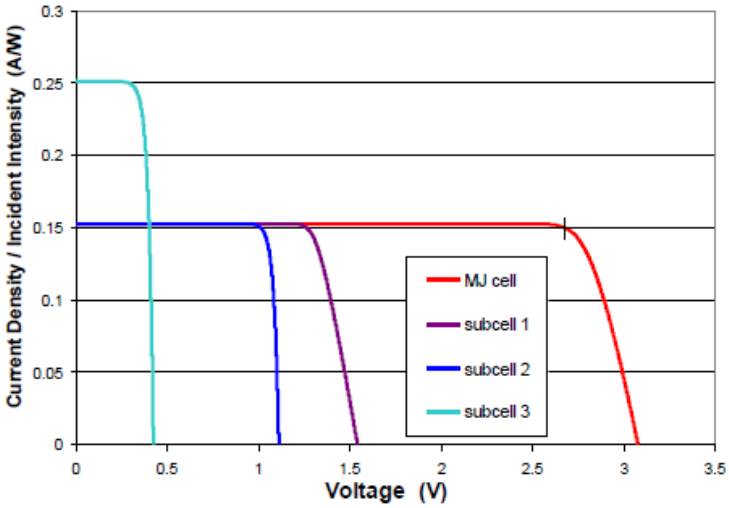


FIGURE A.10 – *Caractéristiques courant-tension sous illumination de chaque sous-cellule et de la cellule triple-jonctions GaInP(cellule1)/GaInAs(cellule2)/Ge(cellule3) complète [132].*

La technologie multijonctions à base de matériaux III-V présente les rendements les plus élevés, et est principalement utilisée pour l'alimentation des satellites. Par ailleurs, son coût reste très élevé, rendant presque impossible son utilisation pour les applications terrestre.

A.3.3.2 Concentrateur de la lumière dans les multijonctions

Afin d'utiliser ce type de cellules photovoltaïques multijonction pour le solaire terrestre, une réduction des coûts est nécessaire. Une solution peut être de concentrer le rayonnement incident sur une cellule de faible surface. Cette technique possède le double avantage d'augmenter la densité de courant produite (et donc le rendement des cellules) et de diminuer la surface des cellules nécessaires, limitant ainsi les coûts de fabrication.

Il existe deux grandes familles de concentrateurs : les concentrateurs à miroir et les concentrateurs à lentille de Fresnel representés sur les figures A.11 et A.12.

FIGURE A.11 – *Cellules à concentration utilisant un miroir semi-sphérique de SolFocus [133]*

FIGURE A.12 – *Cellules à concentration utilisant des lentilles de Fresnel de Energy Innovations [134]*

La concentration de la lumière permet d'améliorer le rendement par l'augmentation de la densité de courant produit. Cependant, à partir d'un certain point, la densité de courant et trop élevée et la mobilité des porteurs de charges diminue, réduisant la valeur du rendement de conversion. Comme on peut le voir sur la figure A.13 dans le cas d'une cellule triple jonction GaInP/GaInAs/Ge.

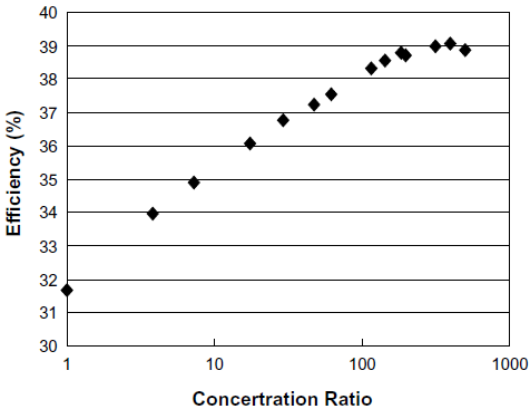


FIGURE A.13 – *Rendement d'une cellule triple-jonctions GaInP/GaInAs/Ge en fonction de la concentration [130]*

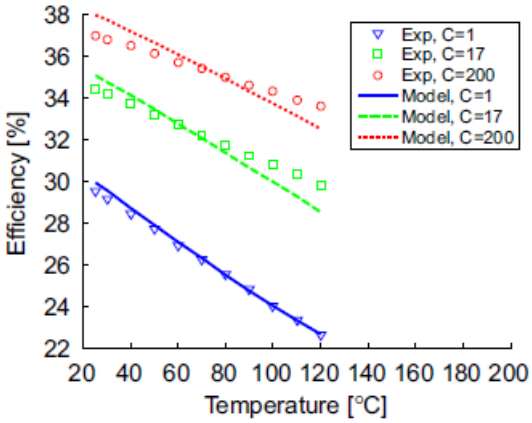


FIGURE A.14 – *Mesures et simulation du rendement d'une triple jonctions GaInP/GaInAs/Ge en fonction de la température pour différentes concentrations : ×1, ×17 et ×200 [135]*

Le fait de concentrer la lumière du soleil sur une très petite surface augmente la température de la cellule, réduisant ainsi ses performances. La figure A.14 présente l'évolution du rendement expérimental et théorique d'une cellule triple-jonctions en fonction de la température pour différentes concentrations ($\times 1$,$\times 17$ et $\times 200$).

Microscopie électronique à balayage : quelques définitions et spécification technique

B

B.1 Production de la sonde

Générateur et accélérateur d'électrons, le canon est habituellement composé d'une cathode émissive portée à un potentiel négatif, d'une électrode (le *Wehnelt*), polarisée de façon légèrement plus négative que la cathode, et d'une anode. Un système auxiliaire permet l'alignement mécanique et électromagnétique avec l'axe de la colonne. L'efficacité d'une source électronique est définie par sa "brillance" B, c'est-à-dire par sa densité d'émission électronique J_0 par unité d'angle solide :

$$B = \frac{J_0}{\Omega} = \frac{4I_{co}}{\pi^2 \alpha_0^2 d_{co}^2} \tag{B.1}$$

Avec	B	brillance du canon [ampere/cm^2/sr]
	d_{co}	diamètre de la source apparente (*cross-over*) [cm]
	α_0	demi-angle d'ouverture du faisceau électronique [rad]
	I_{co}	intensité du faisceau électronique au niveau du cross-over [A]

Compte tenu des fortes aberrations de l'optique électronique, l'angle d'ouverture du faisceau doit être très faible, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3}rad.

B.2 Canon thermoélectronique

La source d'électrons la plus usuelle est obtenue en chauffant à haute température (environ 2800 K) un filament de tungstène en forme de pointe. Par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau d'électrons qui est focalisé localement (cross-over) par l'action répulsive du *Wehnelt* ; ce *cross-over*, dont le diamètre est d'environ 10 à 50µm, constitue la source apparente d'électrons. Pour obtenir une brillance plus élevée, on peut utiliser comme

source thermoélectronique un cristal d'**hexaborure de lanthane** LaB_6, monté sur un filament de tungstène. Source d'électrons environ dix fois plus brillante que le filament classique (diamètre de la source d'environ 10 à 30 μm), elle possède également une plus longue durée de vie. Son emploi est cependant plus coûteux et plus délicat car elle exige un vide secondaire poussé au niveau du canon ($<10^{-5}$) assuré par un pompage ionique.

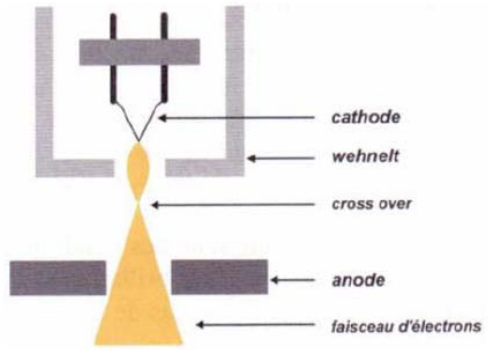


FIGURE B.1 – *Schéma du principe d'un canon thermoélectronique.*

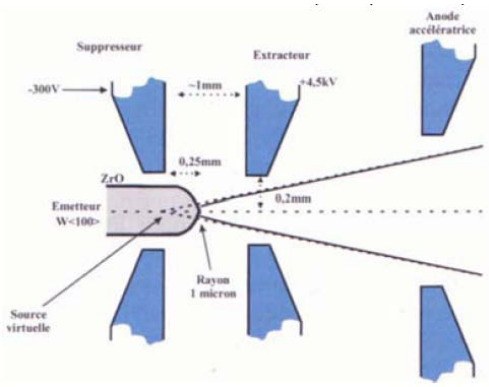


FIGURE B.2 – *Schéma du principe d'un canon à effet de champ.*

B.3 PERFORMANCES DES SOURCES D'ÉLECTRONS

Type d'émetteur	thermoïonique	thermoïonique	EC à froid	EC par Schottky
Cathoode	W	LaB6	W (310)	ZrO/W (100)
Temperature [K]	2,800	1,900	300	1,800
Diamètre Cathode [nm]	60,000	10,000	< 100	$< 1,000$
Taille de la source [nm]	15,000	5,000	2,5 (a)	15 (a)
Densité de courant d'émission [A/cm^2]	3	30	17,000	5,300
Courant d'émission [µA]	200	80	5	200
Brillance normalisée [A/cm^2 sr keV]	$1,10^4$	$1,10^5$	$2,10^7$	$1,10^7$
Courant de sonde maximale [nA]	1000	1000	0,2	20
Propagation d'énergie à la cathode [eV]	0,59	0,40	0,26	0,31
Propagation d'énergie à la sortie du canon [eV]	1,5-2,5	1,3-2,5	0,3-0,7	0,35-0,7
Bruit de faisceau [%]	1	1	5-10	1
Emission current drift [%/h]	0,1	0,2	5	$< 0,5$
Vide operationnel [hPa]	$< 1,10^{-5}$	$< 1,10^{-6}$	$< 1,10^{-10}$	$< 1,10^{-8}$
Durée de vie de cathode [h]	200	> 500	> 2000	> 2000
Régénération de cathode	pas nécessaire	pas nécessaire	tous les 6 à 8 h	pas nécessair
Sensibilité aux influences extérieure	minimal	minimal	élevé	faible

(a) virtual source

TABLE B.1 – *La comparaison des performances des sources d'électrons*

B.4 Spécifications technique du MEB SUPRA^{TM}

Resolution	1.0nm @ 15 KV 1.7nm @ 1 KV 3.5nm @ 0.2 KV 2.0nm @ 30 KV (VP mode)
VP Vacuum	2 - 133 Pa, adjustable in steps of 1 Pa
Magnification	12 - 900,000x
Emitter	Thermal field emission type
Acceleration Voltage	0.1 - 30 KV
Prob Current	4 pA - 10 nA (20)
Standard Detectors	High efficiency In-lens detector Everhart-Thornley Secendary Electron Detector VPSE Detector
Chamber	330 mm(Φ) x 270 mm (h) 1 EDS port 35° TOA CCD-camera with IR illumination
5-Axes Motorised Eucentric Specimen Stage	X = 130 mm Y = 130 mm Z = 50 mm T = -3 to 70° R = 360° (continous)
Image Processing	Resolution : Up to 3077 x 2304 pixel Noise reduction : Seven integration and averaging
Image Display	Single 19" TFT monitor with SEM image displayed at 1024 x 768 pixel
Image Hardcopy	Choise of Windows® driven laser, inkjet or video print media
System Control	SmartSEm^{TM} with Windows XP, operated by mouse, Keyboard and joystick with optional control panel
SmartSEM^{TM*}-Fifth generation SEM control Graphical User Interface	

Table B.2 – *Propriétés essentielles du MEB*

Microscope à Force Atomique

C

La microscopie à force atomique est un type de sonde locale (pointe du microscope montée sur un levier) qui permet de visualiser à l'échelle nanométrique la topographie d'un échantillon. Cette technique est basée sur la mesure des flexions du levier causées par les interactions entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon analysé. Le schéma de principe de l'AFM est donné sur la figure C.1.

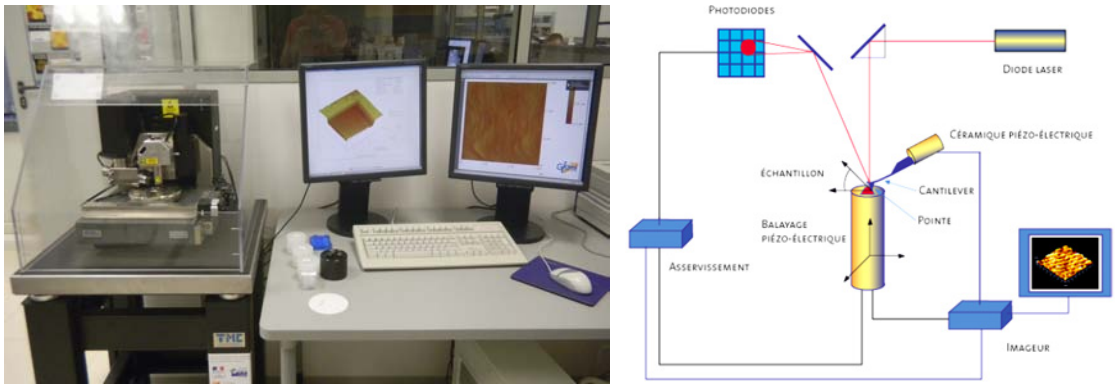


Figure C.1 – *(a) Microscopie à force atomique et (b) Représentation schèmatique d'un système de microscopie à force atomique.*

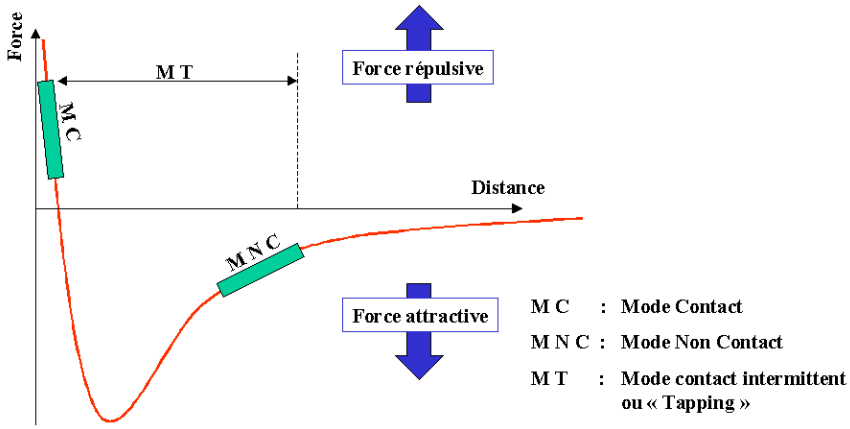


Figure C.2 – *Les trois modes principaux de fonctionnement sont associés à deux domaines d'interactions pointe-échantillon différents.*

Les interactions pointe-échantillon peuvent être attractives (par exemple, force de Van Der Walls) ou répulsives (principe d'exclusion de Pauli) selon la distance pointe-échantillon. La courbe du potentiel de Lennard présenté sur la figure C.2, qui est la résultante de ces deux types d'interaction, présente les différentes zones d'utilisation de l'AFM. Ainsi, il existe dans la pratique trois modes d'utilisation de l'AFM qui sont :

- Le mode contact qui utilise les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface et est repoussée du fait du principe d'exclusion de Pauli provoquant une déviation du levier.
- Le mode non-contact qui utilise les forces attractives : les forces sont très faibles donc difficiles à mesurer. Ce mode est très peu utilisé en pratique.
- Le mode contact intermittent (tapping mode) qui utilise à la fois les forces répulsives et attractives est de loin le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa propre fréquence de résonnance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive) l'amplitude décroit (car la fréquence de résonnance change). Ce phénomène éloigne la pointe de la surface qui est alors soumise aux forces attractives (augmentation de l'amplitude). La mesure de l'amplitude permet de reconstituer une image de la topographie de surface.

Pour nos échantillons nitrures dont la surface est relativement "dure" nous avons essentiellement utilisé le mode contact intermittent qui permet de ne pas trop endommager rapidement la pointe.

Photoluminescence

D

La technique de photoluminescence (comme la cathodoluminescence) est une technique de caractérisation optique dont l'intérêt est de fournir des informations sur les processus de recombinaison intrinsèques et extrinsèques d'un matériau. Cette méthode est basée sur la mesure de la lumière émise (photons) par un échantillon après excitation de ce dernier à une longueur d'onde donnée. Dans le cas de nos matériaux à large bande interdire, nous avons utilisé un laser Ar émettant à 244nm.

Notre système expérimental de PL est présenté sur la figure D.1.

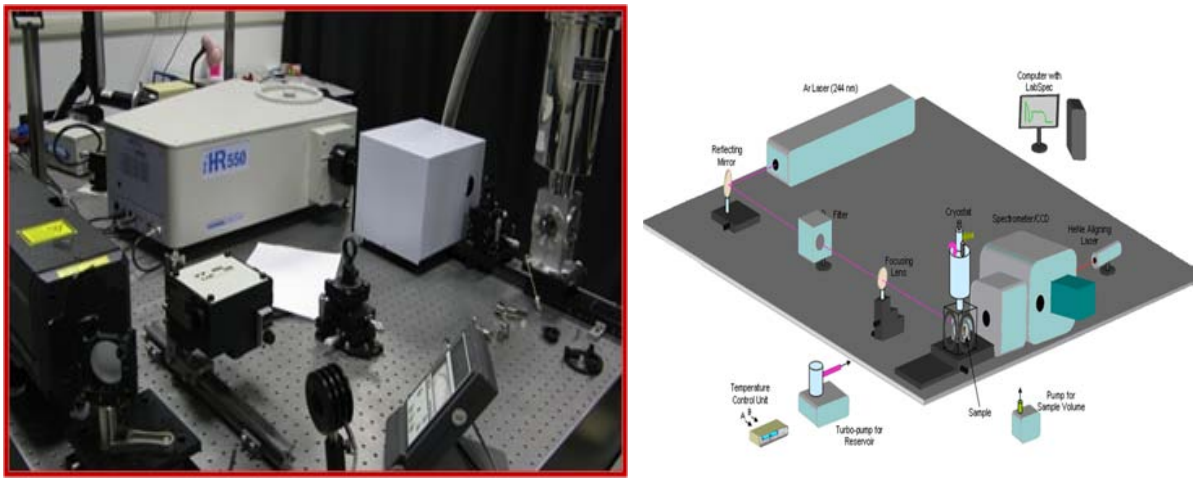


Figure D.1 – *(a) Banc de photoluminescence et (b) Représentation schématique du banc de manipulation de photoluminescence.*

Diffractions des Rayons X à Haute Résolution (HRXRD)

E

E.1 Principe

La diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) permet d'obtenir des informations très précises sur la structure cristalline, la composition, la contrainte ou la qualité des cristaux. Cette méthode est basée sur la diffraction de rayon-X sur la matière (échantillon). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", sont déterminées par la loi de Bragg (Eq. E.1) dont une représentation schématique est présentée sur la figure E.1 :

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \tag{E.1}$$

avec
- d distance interréticulaire, c-à-d distance entre deux plans cristallographiques,
- θ angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
- n ordre de réflexion (nombre entier),
- λ longueur d'onde des rayons X (rayonnement X du cuivre de la raie $K\alpha_1$: $\lambda = 0,1541$nm),

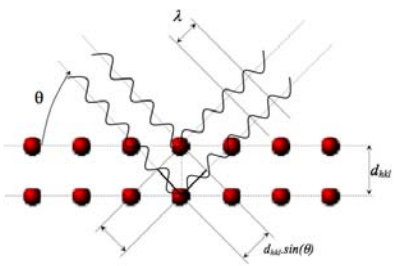


Figure E.1 – *Diffraction des rayons X à l'angle de Bragg dans le cas de plans parallèles à la surface.*

Le diffractomètre utilisé au laboratoire présenté sur la figure E.2 présente la possibilité d'étudier l'échantillon selon différents angles (figure E.3). On peut ainsi réaliser :

- Des cartographies dans l'espace réciproque (Fig. E.4) selon des directions asymétriques ((1 1 4) ou (1 0 5) dans notre cas) qui nous permettront d'accéder au taux de relaxation du matériau étudié ainsi qu'à la distance entre les plans considérés.
- Des scans $2\theta - \omega$ (Fig. E.5) qui, à partir du taux de relaxation précédemment déterminé, permettent de simuler le taux d'indium (dans notre cas) présent dans la couche d'InGaN. Lorsque ces spectres présentent des franges d'interférences, il est aussi possible de simuler l'épaisseur des couches.
- $\omega - scan$ ou "rocking curve" (l'encat de la figure E.5) : ce type de balayage permet d'accéder à la largueur à mi-hauteur du pic considéré qui dépend, entre autre, de la qualité structurale via la densité de défaut dans la couche.

FIGURE E.2 – *Diffractomètre à rayon X à haute résolution Philips X'pert*

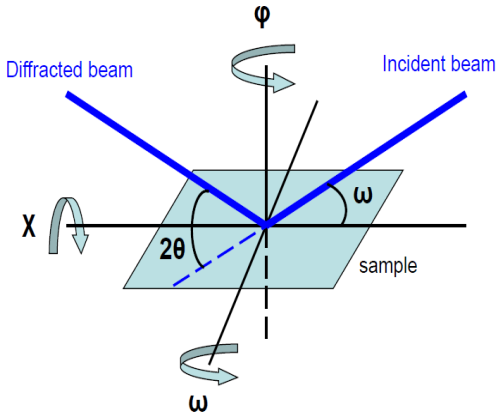


FIGURE E.3 – *Schéma de la mesure par diffraction à rayon X*

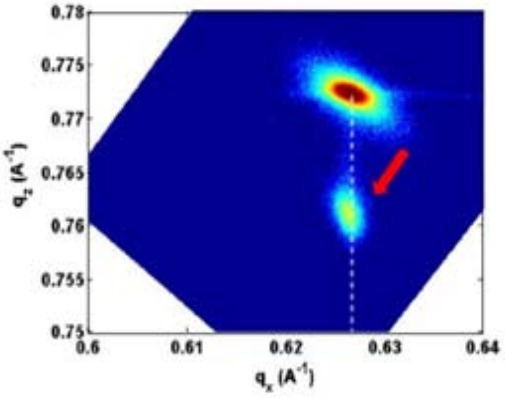


FIGURE E.4 – *cartographie dans l'espace réciproque (RSM) réalisée autour de la reflexion* (1 1 4) *d'un échantillon* $In_{0,1}Ga_{0,9}N$.

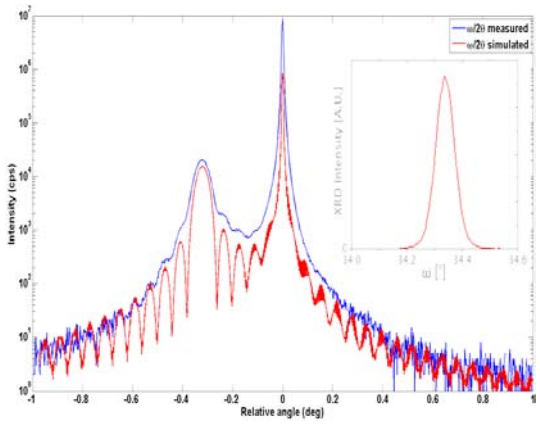


FIGURE E.5 – *Spectre* $\omega/2\theta$ *selon la direction* (0 0 2) *d'un échantillon* $In_{0,1}Ga_{0,9}N$ *d'épaisseur* 77nm, *l'encart présente le* $\omega - scan$.

Liste de productions scientifiques et techniques pendant la thèse

F

F.1 Publications

[1] **Y. El Gmili**, G. Orsal, K. Pantzas, A. Ahaitouf, T. Moudakir, S. Gautier, G. Patriarche, D. Troadec, J.P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, "Characteristics of the surface microstructures in thick InGaN layers on GaN," Optical Materials Express **3(8),** 1111 (2013).

[2] **Y. El Gmili**, G. Orsal, K. Pantzas, T. Moudakir, S. Sundaram, G. Patriarche, J. Hester, A. Ahaitouf, J.P. Salvestrini and A. Ougazzaden, "Multi-layered InGaN/GaN structure versus single InGaN layer for solar cells applications : a comparative study," Acta Materialia **61,** 6587-6596 (2013).

[3] K. Pantzas, **Y. El Gmili**, J. Dickerson, S. Gautier, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarche, S. Suresh, T. Moudakir, C. Bishop, A. Ahaitouf, T. Rivera, C. Tanguy, P.L. Voss and A. Ougazzaden, "Semibulk InGaN : A novel approach for thick, single phase, epitaxial InGaN layers grown by MOVPE," J. Crystal Growth **370,** 57-62 (2013).

[4] P. L. Bonanno, S. Gautier, **Y. El Gmili**, T. Moudakir, A. A. Sirenko, A.Kazimirov, Z.-H. Cai, J. Martin, W. H. Goh, A.Martinez, A. Ramdane, L. Le Gratiet, N.Maloufi, M. B. Assouar, and A. Ougazzaden, "Nondestructive mapping of chemical composition and Structural qualities of group III-nitride nanowires using submicron beam synchrotron-based X-ray diffraction," Thin Solid Films **541,** 46-50 (2013).

[5] T. Moudakir, S. Gautier, S. Sundaram, M. Abid, **Y. El Gmili**, G. Patriarche, K. Pantzas, D. Troadec, J. Jacquet, F. Genty, P. Voss and A. Ougazzaden, "Suppression of crack generation in AlGaN/GaN distributed Bragg reflectors grown by MOVPE," J. Crystal Growth **320,** 12-15 (2013).

[6] S. Gautier, T. Moudakir,G. Patriarche, D.J. Rogers, V.E. Sandara, F. H. Téherani, P.Bove, **Y. El Gmili**, K. Pantzas, S. Sundaram, D. Troadec, P.L. Voss, M. Razeghi, and A. Ougazzaden,

"Structural and compositional characterization of MOVPE GaN thin films transferred from sapphire to glass substrates using chemical lift-off and room temperature direct wafer bonding and GaN wafer scale MOVPE growth and ZnO-buffered sapphire," J. Crystal Growth **370,** 63-67 (2013).

F.2 Conférences

F.2.1 Communications orales dans des conférences internationales

[1] G. Orsal, **Y. El Gmili**, A. Ahaitouf, T. Moudakir, A. Ougazzaden and J.P. Salvestrini, "Multilayered growth approach of high In content InGaN layers for high efficiency PV," IMRC XXII, Cancun, 2013.

[2] **Y. El Gmili**, G. Orsal, K. Pantzas, T. Moudakir, A. Ahaitouf, J. P. Salvestrini and A. Ougazzaden, "Optical Characterization Of Thick InGaN Layers For Solar Cell Applications," International conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Applications, El Jadida (Maroc), 05-07 déc. 2012.

[3] T. Moudakir, S. Gautier, S. Sundaram, M. Abid, K. Pantzas, **Y. El Gmili**, J. Jacquet, F. Genty and A. Ougazzaden, "Suppression of Crack Generation in AlGaN/GaN Distributed Bragg Reflector Grown by MOVPE," ICMOVPE-XVI, Busan, Korea, May 20-25, 2012.

[4] S. Gautier, T. Moudakir, D. Rogers, F. H. Téherani, **Y. El Gmili**, K. Pantzas, S. Sundaram, M. Razeghi, and A. Ougazzaden, "Wafer-scale GaN Growth on ZnO Buffered Sapphire and GaN Film Bonding on Glass Substrates," ICMOVPE-XVI, Busan, Korea, May 20-25, 2012.

[5] K. Pantzas, **Y. El Gmili**, J. Dickerson, S. Gautier, C. Bishop, A. Ahaitouf, T. Moudakir, S. Sundaram, G. Orsal, P. Voss, and A. Ougazzaden, "Semibulk InGaN : a Novel Approach for Thick, Single Phase, Epitaxial InGaN Layers Grown by MOVPE," ICMOVPE-XVI, Busan, Korea, May 20-25, 2012.

[6] P. L. Bonanno, S. Gautier, **Y. El Gmili**, T. Moudakir, A. A. Sirenko, A. Kazimirov, Z.-H. Cai, J. Martin, W. H. Goh, A. Martinez, A. Ramdane, L. Le Gratiet, N. Maloufi, M. B. Assouar and A. Ougazzaden, "Nondestructive mapping of chemical composition and Structural quality of Group III-Nitride nanowires using submicron beam synchrotron-based X-ray diffraction," E-MRS Spring 2012 - Symposium W.

F.2.2 Communications par affiches dans des conférences internationales

[1] K. Pantzas, D.J. Rogers, V.E. Sandana, F.H. Teherani, **Y. El Gmili**, G. Patriarche, T. Moudakir, S. Suresh, P.L. Voss, M. Razeghi, A. ougazzaden, "GaN on Glass : a Comparative Study of Chemical Versus Laser Lift-off Techniques," E-MRS 2013 - Symposium L.

[2] K. Pantzas, G. Patriarche, T. Moudakir, **Y. El Gmili**, S. Surech, P.L. Voss and A. Ougazzaden, "Direct observation of compositional fluctuations in InGaN epilayers and the effect of their suppression for the growth of high-quality photovoltaic InGaN alloys," E-MRS 2013 - Symposium L.

[3] J. Legrand, P. Pigeat, **Y. El Gmili**, G. Orsal, A. Ougazzaden and H. Rinnert, "Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Er-doped AlN films deposited by magnetron sputtering," E-MRS 2013 - Symposium L.

[4] **Y. El Gmili**, G. Orsal, K. Pantzas, T. Moudakir, S. Gautier, A. Ahaitouf, J.P. Salvestrini and A. Ougazzaden, "Cathodoluminescence and Scanning Electron Microscope (SEM) studies on InGaN materials for Solar Cell applications," Second Moroccan Days on Nanoscience and Nanotechnology (MDNN2), Fez- Morocco, June 16- 17, 2011.

F.2.3 Séminaires

[1] **Y. El Gmili**, G. Orsal, T. moudakir, K. Pantzas, S. Sundaram, A. Ahaitouf, G. Patriarche, J.P. Salvestrini and A. Ougazzaden, "Optimization and characterization of thick InGaN layers for solar cells applications," GANEX Scool Summer, June 25, 2013, Oral presentation.

[2] G. Orsal, **Y. El Gmili**, A. Ahaitouf, A. Ougazzaden and J.P. Salvestrini, "InGaN for PV," FST Monastir, Avril, 2013.

Bibliographie

[1] J. Wu. When group-III nitrides go infrared : New properties and perspectives. *Journal of Applied Physics*, 106(1) :011101, 2009. (Cité pages 1 et 125.)

[2] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, W. K. Metzger, and Sarah Kurtz. Superior radiation resistance of $In_{1-x}Ga_xN$ alloys : Full-solar-spectrum photovoltaic material system. *Journal of Applied Physics*, 94(10) :6477–6482, 2003. (Cité pages 1, 13 et 16.)

[3] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675–3696, 2003. (Cité pages 7, 9, 12, 16, 90 et 98.)

[4] E. T. Yu and O. Manasresh. *Book chapter for inclusion in III-V Nitride Semiconductors : Application and Devices*. University of California at Sandiego la Jolla, CA 92093-0407. (Cité pages 7 et 10.)

[5] H. Morkov. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH and Co, 2008. (Cité pages 8, 10 et 26.)

[6] S. Mokkapati and C. Jagadish. III-V compound SC for optoelectronic devices. *Materials Today*, 12(4) :22 – 32, 2009. (Cité page 8.)

[7] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56 :R10024–R10027, Oct 1997. (Cité pages 9 et 10.)

[8] F. Bernardini and V. Fiorentini. Nonlinear Behavior of Spontaneous and Piezoelectric Polarization in III-V Nitride Alloys. *physica status solidi (a)*, 190(1) :65–73, 2002. (Cité pages 9 et 10.)

[9] Vincenzo Fiorentini, Fabio Bernardini, and Oliver Ambacher. Evidence for nonlinear macroscopic polarization in iii–v nitride alloy heterostructures. *Applied Physics Letters*, 80(7) :1204–1206, 2002. (Cité page 9.)

[10] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki. First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN. *Journal of Applied Physics*, 84(9) :4951–4958, 1998. (Cité page 10.)

[11] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory. Elastic constants of gallium nitride. *Journal of Applied Physics*, 79(6) :3343–3344, 1996. (Cité page 10.)

[12] A. U. Sheleg and V. A. I. A. Savastenko. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 15 :1598, 1979. (Cité page 10.)

[13] A. F. Wright. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Journal of Applied Physics*, 82(6) :2833–2839, 1997. (Cité page 10.)

[14] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*, 58 :12899–12907, Nov 1998. (Cité page 10.)

[15] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*, 53 :16310–16326, Jun 1996. (Cité page 10.)

[16] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann. Band dispersion relations of zinc-blende and wurtzite InN. *Physical Review B*, 69 :165204, Apr 2004. (Cité page 11.)

[17] M. Leroux. *Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique*. Hermes Science Publications, Paris, 2003. (Cité page 12.)

[18] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. B. Ortenburger. Band Structure and Reflectivity of GaN. *Physica Status Solidi (b)*, 66(1) :161–168, 1974. (Cité page 12.)

[19] L. C. de Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt. Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes. *Physical Review B*, 84 :195105, Nov 2011. (Cité page 12.)

[20] L. Vergard. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 17-26. (Cité page 12.)

[21] Md. Rafiqul Islam, Md. Rejvi Kaysir, Md. Jahirul Islam, A. Hashimoto, and A. Yamamoto. MOVPE Growth of $In_xGa_{1-x}N$ $(x \approx 0.4)$ and Fabrication of Homo-junction Solar Cells. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(2) :128 – 136, 2013. (Cité pages 13, 39, 40 et 106.)

[22] M. Moret, B. Gil, S. Ruffenach, O. Briot, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, and M. Succi. Optical, structural investigations and band-gap bowing parameter of GaInN alloys. *Journal of Crystal Growth*, 311 :2795–2797, 2009. (Cité pages 13 et 106.)

[23] M. Kurouchi, T. Araki, H. Naoi, T. Yamaguchi, A. Suzuki, and Y. Nanishi. Growth and properties of In-rich InGaN films grown on (0001) sapphire by RF-MBE. *Physica Status Solidi (b)*, 241(12) :2843–2848, 2004. (Cité page 13.)

[24] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff. Narrow bandgap group III-nitride alloys. *Physica Status Solidi (b)*, 240(2) :412–416, 2003. (Cité page 13.)

[25] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff. Small band gap bowing in $In_{1-x}Ga_xN$ alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25) :4741–4743, 2002. (Cité pages 13, 14, 18, 19 et 33.)

[26] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, and L. H. Robins. Optical band gap dependence on composition and thickness of $In_xGa_{1-x}N(0 < x < 0.25)$ grown on GaN. *Applied Physics Letters*, 75(17) :2566–2568, 1999. (Cité pages 14 et 21.)

[27] P. A. Ponce, S. Srinivasan, A. Bell, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. omiya, H. Marui, and S. Tanaka. Microstructure and electronc properties of InGaN alloys. *Physica Status Solidi (B)*, 2003. (Cité pages 15, 21, 22, 60, 61, 92, 93, 106, 107 et 111.)

[28] B. Monemar. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B*, 10 :676–681, Jul 1974. (Cité page 16.)

[29] V. Bougrov. Properties of Advanced SemiconductorMaterials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. *New York : John Wiley and Sons, Inc*, 2001. (Cité page 16.)

[30] S. N. Mohammad and H. Morcos. Progress and prospects of group-III nitride semiconductors. *Progress in Quantum Electronics*, 20(5-6) :361 – 525, 1996. (Cité page 16.)

[31] K. O'L. Stephen, E. F. Brian, S. S. Michael, V. B. Udayan, and F. E. Lester. Electron transport in wurtzite indium nitride. *Journal of Applied Physics*, 83(2) :826–829, 1998. (Cité page 16.)

[32] T. L. Tansley and C. P. Foley. Electron mobility in indium nitride. *Electronics Letters*, 20(25) :1066 –1068, 6 1984. (Cité page 16.)

[33] S. C. Binari and H. C. Dietrich. GaN and Related Materials. pages 509–534, 1997. (Cité page 16.)

[34] J. Martin. Étude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques de la croissance sélective de $Nano_Htro_Structures$ de matériaux à base de GaN. *Université Paul Verlaine*, pages 1–201, 2009. (Cité page 16.)

[35] GaN - Gallium nitride. Electronic archive. New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties. *Ioffe Physyco-Technical Institue.* (Cité page 17.)

[36] InN - Indium Nitride. New Semiconductor Materials. Characteristics and properties. *Ioffe Physico-Technical Institute.* (Cité page 17.)

[37] M. Anani, H. Abid, Z. Chama, C. Mathieu, A. Sayede, and B. Khelifa. $In_xGa_{1-x}N$ refractive index calculations. *Microelectronics Journal*, 38(2) :262 – 266, 2007. (Cité page 17.)

[38] V. George. Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V. *Université Paris-Sud 11*, pages 1–182, 2012. (Cité page 18.)

[39] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano. Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition. *Applied Physics Letters*, 70(9) :1089–1091, 1997. (Cité pages 18 et 39.)

[40] J. W. Trainor and K. Rose. Some properties of InN films prepared by reactive evaporation. *Journal of Electronic Materials*, 3 :821–828, 1974. (Cité page 18.)

[41] M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, and A. Suzuki. Optical Properties of $In_xGa_{1-x}N$ with Entire Alloy Composition on InN Buffer Layer Grown by RF-MBE. *Physica Status Solidi (b)*, 234(3) :750–754, 2002. (Cité pages 18 et 19.)

[42] O. Jani. Development of Wide-Band Gap InGaN Solar Cells for High-Efficiency photovoltaïc. 2008. (Cité pages 18 et 19.)

[43] E. A. Berkman. Growth and Fabrication of GaN and $In_xGa_{1-x}N$ Based Optoelectronic Devices. *North Carolina State University*, 2008. (Cité pages 21 et 108.)

[44] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, and N. A. El-Masry. Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures. *Applied Physics Letters*, 75(18) :2776–2778, 1999. (Cité pages 21, 27, 93, 106 et 107.)

[45] R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, and W. Van der Stricht. Exciton localization and the stokes' shift in ingan epilayers. *Applied Physics Letters*, 74(2) :263–265, 1999. (Cité page 21.)

[46] S. Srinivasan, F. Bertram, A. Bell, F. A. Ponce, S. Tanaka, H. Omiya, and Y. Nakagawa. Low Stokes shift in thick and homogeneous InGaN epilayers. *Applied Physics Letters*, 80(4) :550–552, 2002. (Cité pages 22 et 27.)

[47] E. Feltin. *Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*. PhD thesis, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, 2003. (Cité page 23.)

[48] M. A. Moram and M. E. Vickers. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 72(3) :036502, 2009. (Cité pages 25 et 103.)

[49] M. Bockowski. High pressure direct synthesis of III-V nitrides. *Physica B : Condensed Matter*, 265(1-4) :1 – 5, 1999. (Cité page 26.)

[50] R. People and J. C. Bean. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures. *Applied Physics Letters*, 47(3) :322–324, 1985. (Cité pages 27, 86, 87 et 115.)

[51] R. People and J. C. Bean. Erratum : Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures. *Applied Physics Letters*, 49(4) :229–229, 1986. (Cité pages 27, 29, 86, 87 et 115.)

[52] A. Fischer, H. Kuhne, and H. Richter. New approach in equilibrium theory for strained

layer relaxation. *Physical Review Letters*, 73 :2712–2715, Nov 1994. (Cité pages 27, 28, 86, 87 et 115.)

[53] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations. *Journal of Crystal Growth*, 27(0) :118 – 125, 1974. (Cité pages 27, 28, 87 et 115.)

[54] S. Pereira. On the interpretation of structural and light emitting properties of InGaN/GaN epitaxial layers grown above and below the critical layer thickness. *Thin Solid Films*, 515(1) :164 – 169, 2006. (Cité pages 28, 29 et 95.)

[55] J. P. Hirth and J. Lothe. *Theory of dilocations*, volume 2. Krieger, 1992. (Cité page 30.)

[56] D. Doppalapudi, S. N. Basu, Jr. K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas. Phase separation and ordering in InGaN alloys grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 84(3) :1389–1395, 1998. (Cité page 32.)

[57] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi. Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Applied Physics Letters*, 80(21) :3967–3969, 2002. (Cité page 34.)

[58] S. P. Bremner, M. Y. Levy, and C. B. Honsberg. Analysis of Tandem Solar Cell Efficiencies Under AM1.5G Spectrum Using a Rapid Flux Calculation Method. *Progress in photovoltaics : Research and Applications*, 16 :225, 2008. (Cité page 34.)

[59] A. Yamamoto, Md. R. Islam, T. T. Kang, and A. Hashimoto. Recent advances in InN-based solar cells : status and challenges in InGaN and InAlN solar cells. *Physica Status Solidi (c)*, 7(5) :1309–1316, 2010. (Cité page 35.)

[60] S. R. Kurtz, P. Faine, and J. M. Olson. Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter. *Journal of Applied Physics*, 68(4) :1890–1895, 1990. (Cité page 35.)

[61] L. Hsu and W. Walukiewicz. Modeling of InGaN/Si tandem solar cells. *Journal of Applied Physics*, 104(2) :024507, 2008. (Cité pages 35 et 36.)

[62] A. J. Ghazai, W. J. Aziz, H. Abu Hassan, and Z. Hassan. Quaternary $n - Al_0.08In_0.08Ga_0.84N$/p-Si-based solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 51(4) :480 – 485, 2012. (Cité page 35.)

[63] O. Jani. Effect of phase separation on performance of III-V nitride solar cells. *papier présenté à la 22ème conférence auropéenne de l'énergie solaire photovoltaique*, 2007. (Cité page 36.)

[64] C. J. Neufeld, N. G. Toledo, S. C. Cruz, M. Iza, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra. High quantum efficiency InGaN/GaN solar cells with 2.95 eV band gap. *Applied Physics Letters*, 93(14) :143502, 2008. (Cité pages 37, 40 et 119.)

[65] Binh-Tinh Tran, Edward-Yi Chang, Hai-Dang Trinh, Ching-Ting Lee, Kartika Chandra Sahoo, Kung-Liang Lin, Man-Chi Huang, Hung-Wei Yu, Tien-Tung Luong, Chen-Chen Chung, and Chi-Lang Nguyen. Fabrication and characterization of $n - In0.4Ga0.6N/p - Si$ solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102(0) :208 – 211, 2012. <ce :title>Organic, Dye sensitized and Innovative approaches for Photovoltaic Applications</ce :title>. (Cité page 37.)

[66] S. W. Zeng, B. P. Zhang, J. W. Sun, J. F. Cai, C. Chen, and J. Z. Yu. Substantial photoresponse of InGaN p-i-n homojonction solar cells. *Semiconductor Science and Technology*, 24 :055009, 2009. (Cité pages 37 et 38.)

[67] X.-M. Cai, S.-W. Zeng, and B.-P. Zhang. Favourable photovoltaic effects in InGaN pin homojunction solar cell. *Electronics Letters*, 45(24) :1266 – 1267, 2009. (Cité pages 38 et 40.)

[68] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair. Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 72(1) :40–42, 1998. (Cité page 39.)

[69] B. N. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Single phase in[sub x]ga[sub 1 - x]n (0.25 <= x <= 0.63) alloys synthesized by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 93(18) :182107, 2008. (Cité page 39.)

[70] Simon Ploch, Tim Wernicke, Martin Frentrup, Markus Pristovsek, Markus Weyers, and Michael Kneissl. Indium incorporation efficiency and critical layer thickness of (20[overline 2]1) ingan layers on gan. *Applied Physics Letters*, 101(20) :202102, 2012. (Cité page 39.)

[71] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmuller, and F. Bechstedt. Phase separation suppression

in InGaN epitaxial layers due to biaxial strain. *Applied Physics Letters*, 80(5) :769–771, 2002. (Cité page 39.)

[72] E. Matioli, C. Neufeld, M. Iza, S. C. Cruz, A. A. Al-Heji, X. Chen, R. M. Farrell, S. Keller, S. DenBaars, U. Mishra, S. Nakamura, J. Speck, and C. Weisbuch. High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells. *Applied Physics Letters*, 98(2) :021102, 2011. (Cité pages 40, 94 et 119.)

[73] J. R. Lang, C. J. Neufeld, C. A. Hurni, S. C. Cruz, E. Matioli, U. K. Mishra, and J. S. Speck. High external quantum efficiency and fill-factor InGaN/GaN heterojunction solar cells grown by $NH_3 - based$ molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 98(13) :131115, 2011. (Cité page 40.)

[74] X. Zheng, R. H. Horng, D. S. Wu, M. T. Chu, W. Y. Liao, M. H. Wu, R. M. Lin, and Y. C. Lu. High-quality ingan/gan heterojunctions and their photovoltaic effects. *Applied Physics Letters*, 93(26) :261108, 2008. (Cité page 40.)

[75] O. Jani, I. Ferguson, C. Honsberg, and S. Kurtz. Design and characterization of GaN/InGaN solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(13) :132117, 2007. (Cité pages 40 et 119.)

[76] B.R. Jampana, A.G. Melton, M. Jamil, N.N. Faleev, R.L. Opila, I.T. Ferguson, and C.B. Honsberg. Design and Realization of Wide-Band-Gap (2.67 eV) InGaN p-n Junction Solar Cell. *Electron Device Letters, IEEE*, 31(1) :32–34, 2010. (Cité page 40.)

[77] X. M. Cai, S. W. Zeng, and B. P. Zhang. Fabrication and characterization of InGaN p-i-n homojunction solar cell. *Applied Physics Letters*, 95 :173504, 2009. (Cité pages 40 et 119.)

[78] X. Chen, K.D. Matthews, D. Hao, W.J. Schaff, and L.F. Eastman. Growth, fabrication, and characterization of ingan solar cells. *Physica Status Solidi A*, 205 :1103–1105, 2008. (Cité page 40.)

[79] C. Yang, X. Wang, H. Xiao, J. Ran, C. Wang, G. Hu, X. Wang, X. Zhang, J. Li, and J. Li. Photovoltaic effects in InGaN structures with p-n junctions. *Physica Status Solidi (a)*, 204(12) :4288–4291, 2007. (Cité page 40.)

[80] R. Dahal, B. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. InGaN/GaN multiple quantum well

solar cells with long operating wavelengths. *Applied Physics Letters*, 94(6) :063505, 2009. (Cité pages 40, 41 et 119.)

[81] R. M. Farrell, C. J. Neufeld, S. C. Cruz, J. R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck. High quantum efficiency InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with spectral response extending out to 520 nm. *Applied Physics Letters*, 98(20) :201107, 2011.

[82] M. J. Jeng, Y. L. Lee, and L. B. Chang. Temperature dependences of $In_xGa_{1-x}N$ multiple quantum well solar cells. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42 :105101, 2009. (Cité page 41.)

[83] R. Dahal, J. Li, K. Aryal, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. InGaN/GaN multiple quantum well concentrator solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(7) :073115, 2010. (Cité pages 40, 41 et 119.)

[84] A. Asgari and K. Khalili. Temperature dependence of InGaN/GaN layers induced by 2.3 MeV Ne and 5.3 MeV kr ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 269 :1063–1066, 2011. (Cité page 40.)

[85] Yan-Ling Hu, Robert M. Farrell, Carl J. Neufeld, Michael Iza, Samantha C. Cruz, Nathan Pfaff, Dobri Simeonov, Stacia Keller, Shuji Nakamura, Steven P. DenBaars, Umesh K. Mishra, and James S. Speck. Effect of quantum well cap layer thickness on the microstructure and performance of ingan/gan solar cells. *Applied Physics Letters*, 100(16) :161101, 2012. (Cité page 41.)

[86] Chih-Ciao Yang, C. H. Jang, Jinn-Kong Sheu, Ming-Lun Lee, Shang-Ju Tu, Feng-Wen Huang, Yu-Hsiang Yeh, and Wei-Chih Lai. Characteristics of ingan-based concentrator solar cells operating under 150x solar concentration. *Opt. Express*, 19(S4) :A695–A700, Jul 2011. (Cité page 41.)

[87] F. Ben Nasr, A. Matoussi, S. Guermazi, and Z. Fakhfakh. Cathodoluminescence investigations of GaAs thin layers. *Physics Procedia*, 2(3) :827 – 833, 2009. <ce :title>Proceedings of the {JMSM} 2008 Conference</ce :title>. (Cité pages 59, 61, 62, 67 et 69.)

[88] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. Denbaars. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and re-

combination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters*, 71 :2572, 1997. (Cité page 60.)

[89] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92 :1324–1324, Dec 1953. (Cité page 60.)

[90] R. J. Elliott. Intensity of optical absorption by excitons. *Physical Revue*, 108 :1384–1389, 1957. (Cité page 60.)

[91] C. J. Wu and D. B. Wittry. Investigation of minority-carrier diffusion lengths by electron bombardment of schottky barriers. *Journal of Applied Physics*, 49(5) :2827–2836, 1978. (Cité page 63.)

[92] D. F. Kyser. Poc of the 6th int. conf. on x-rays optics and microanalysis-osaka. *Univ. Tokyo Press-Tokyo*, page 147, 1972. (Cité page 63.)

[93] K Kanaya and S Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 5(1) :43, 1972. (Cité pages 63, 65 et 66.)

[94] B. G. Yacobi and D. B. Holt. Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 59(4) :R1–R24, 1986. (Cité pages 65, 66, 74 et 76.)

[95] T. E. Everhart and P. H. Hoff. Determination of kilovolt electron energy dissipation vs penetration distance in solid materials. *Journal of Applied Physics*, 42(13) :5837–5846, 1971. (Cité page 65.)

[96] A. Matoussi, F. BenNasr, T. Boufaden, R. Salh, Z. Fakhfakh, S. Guermazi, B. ElJani, and H. J. Fitting. Luminescent properties of GaN films grown on porous silicon substrate. *Journal of Luminescence*, 130 :399 – 403, 2010. (Cité pages 69, 91 et 92.)

[97] D. F. Kyser and K. Murata. Electron microprobe film analysis. *IBM Journal of Research and Development*, 1974. (Cité page 71.)

[98] J. C. David. Monte carlo modeling for electron microscopy and microanalysis. *Oxford University Press. Inc*, 1995. (Cité pages 73 et 77.)

[99] K. Pantzas. MOVPE Growth and Caracterization of (B)InGaN Alloys for 3rd Generation Solar Cells. *Université de Lorraine*, 2013. (Cité page 85.)

[100] P. G. Eliseev, J. Lee P. Perlin, and M. Osinski. Blue temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources. *Applied Physics Letters*, 71 :569, 1997. (Cité pages 89, 125 et 126.)

[101] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager III, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff. Temperature dependence of the fundamental band gap of InN. *Journal of Applied Physics*, 94(7) :4457–4460, 2003. (Cité pages 90 et 98.)

[102] Z.C. Feng, W. Liu, S.J. C a, J.W. Yu, C.C. Yang, T.R. Yang, and J. Zhao. Photoluminescence characteristics of low indium composition InGaN thin films grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 498(1-2) :118 – 122, 2006. (Cité pages 90, 98, 124 et 125.)

[103] K. Knobloch, P. Perlin, J. Krueger, E. R. Weber, and C. Kisielowski. Effect of internal absorption on catodoluminescence from GaN. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 4(3), 1998. (Cité pages 91, 100, 123 et 127.)

[104] M. A. Reshchikov, D. Huang, F. Yun, P. Visconti, L. He, H. Morkoç, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, R. J. Molnar, S. S. Park, and K. Y. Lee. Unusual luminescence lines in GaN. *Journal of Applied Physics*, 94(9) :5623–5632, 2003. (Cité pages 91 et 92.)

[105] M. R. Correia, S. Pereira, E. Pereira, R. A. Sa Ferreira, J. Frandonc, E. Alvesd, I. M. Watsonf, C. Liuf, A. Morelg, and B. Gilg. Optical studies on the red luminescence of InGaN epilayers. *Superlattices and Microstructures*, 36 :625–632, 2004. (Cité page 92.)

[106] M. R. Correia, S. Pereira, E. Alves, and B. Arnaudov. Optical studies on a coherent InGaN/GaN layer. *Superlattices and Microstructures*, 40 :452–457, 2006. (Cité page 92.)

[107] Z. Liliental-Weber, K. M. Yu, M. Hawkridge, S. Bedair, A. E. Berman, A. Emara, J. Domagala, and J. Bak-Misiuk. Spontaneous stratification of InGaN layers and its influence on optical properties. *Physica Status Solidi (c)*, 6(S2) :S433–S436, 2009. (Cité page 95.)

[108] H. Wang, D. S. Jiang, U. Jahn, J. J. Zhu, D. G. Zhao, Z. S. Liu, S. M. Zhang, and H. Yang. Cathodoluminescence study on in composition inhomogeneity of thick InGaN layer. *Thin Solid Films*, 2010.

[109] L. Sang, M. Takeguchi, W. Lee, Y. Nakayama, M. Lozac'h, T. Sekiguchi, and M. Sumiya.

Phase separation resulting from Mg doping in p-InGaN Film grown on GaN/sapphire template. *Applied Physics Express*, 3 :111004, 2010.

[110] K. Pantzas, Y. El Gmili, J. Dickerson, S. Gautier, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarche, S. Suresh, T. Moudakir, C. Bishop, A. Ahaitouf, T. Rivera, C. Tanguy, P. L. Voss, and A. Ougazzaden. Semibulk InGaN : A novel approach for thick, single phase, epitaxial InGaN layers grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 2012. (Cité pages 95 et 120.)

[111] K. Pantzas, G. Patriarche, D. Troadec, S. Gautier, T. Moudakir, S. Suresh, L. Largeau, O. Mauguin, P. L. Voss, and A. Ougazzaden. Nanometer-scale, quantitative composition mapping of InGaN layers from a combination of scanning transmission electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy. *Nanotechnology*, 23 :455707, 2012. (Cité page 97.)

[112] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco. Compositional dependence of the strain-free optical band gap in $In_xGa_{1-x}N$ layers. *Applied Physics Letters*, 78(15) :2137–2139, 2001. (Cité pages 105 et 106.)

[113] F. Bertram, S. Srinivasan, R. Liu, L. Geng, F. A. Ponce, T. Riemann, J. Christen, S. Tanaka, H. Omiya, and Y. Nakagawa. Spatial variation of luminescence of InGaN alloys measured by highly-spatially-resolved scanning cathodoluminescence. *Materials Science and Engineering : B*, 2002. (Cité page 109.)

[114] J. Bruckbauer, P. R. Edwards, T. Wang, and R. W. Martin. High resolution cathodoluminescence hyperspectral imaging of surface features in InGaN/GaN multiple quantum well structures. *Applied Physics Letters*, 98 :141908, 2011. (Cité pages 109 et 111.)

[115] M. Senthil Kumar, Y.S. Lee, J.Y. Park, S.J. Chung, C.-H. Hong, and E.-K. Suh. Surface morphological studies of green InGaN/GaN multi-quantum wells grown by using MOCVD. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1) :192 – 195, 2009. (Cité pages 109 et 111.)

[116] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, and A. D. Sequeira. Structural and optical properties of InGaN/GaN layers close to the critical layer thickness. *Applied Physics Letters*, 2002. (Cité pages 112 et 123.)

[117] T. Wang, H. Saeki, J. Bai, T. Shirahama, M. Lachab, S. Sakai, and P. Eliseev. Effect of silicon doping on the optical and transport properties of InGaN/GaN multiple-quantum-well structures. *Applied Physics Letters*, 76(13) :1737–1739, 2000. (Cité pages 124 et 125.)

[118] H. P. D. Schenk, M. Leroux, and P. de Mierry. Luminescence and absorption in InGaN epitaxial layers and the van Roosbroeck-Shockley relation. *Journal of Applied Physics*, 88 :1525, 2000. (Cité page 125.)

[119] F. B. Naranjo, S. Fernanchez-Garcia, F. Calle, E. Calleja, A. Trampert, and K. H. Ploog. Structural and optical characterization of thick InGaN layers and InGaN/GaN MQW grown by molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering : B*, 93 :131, 2002. (Cité page 125.)

[120] J. Li, S. Li, and J. Kang. Quantized level transitions and modification in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 92(10) :101929, 2008. (Cité page 125.)

[121] Eunsoon Oh, Myungwon Park, Sangkyu Kang, Hakdong Cho, Bongjin Kim, Myungchul Yoo, Hogeon Song, and Taeil Kim. Mg concentration dependence of optical properties in gan :mg. *Journal of Crystal Growth*, 189–190(0) :537 – 540, 1998. (Cité pages 135 et 138.)

[122] F. Domain. Réponse spectrale des cellules photovoltaïques. solaire photovoltaique. *INES Education*, 2007. (Cité page 148.)

[123] National center of photovoltaics. National Renewable Energy Laboratory (NREL). *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, 2012. (Cité page 149.)

[124] O. Vetterl, A. Lambertz, A. Dasgupta, F. Finger, B. Rech, O. Kluth, and H. Wagner. Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 66 :345 – 351, 2001. (Cité page 150.)

[125] C. R. Wronski. The staebler-wronski effect. *Semiconductors and semimetals*, 2(C) :347–351, 1984. (Cité page 151.)

[126] E. Klugmann-Radziemska. Alternative sources of energy. photovoltaïc energy. *Economy and Environment*, 1999. (Cité page 151.)

[127] D. Bonnet and P. Meyers. Cadmium telluride material for thin film solar cells. *Journal of Materials Research*, 13(10) :2740–2753, 1998. (Cité page 151.)

[128] H. W. Schock and R. Noufi. CIGS-based solar cells for the next millennium. *Progress in Photovoltaïcs : Research and Applications*, 8(1) :151–160, 2000. (Cité page 151.)

[129] N. Brown. Solar Junction Breaks Concentrated Solar World Record with 43.5% Efficiency. 2011. (Cité page 152.)

[130] M. Yamaguchi, K. I. Nishimura, T. Sasaki, H. Suzuki, K. Arafune, N. Kojima, Y. Ohsita, Y. Okada, A. Yamamoto, T. Takamoto, and K. Araki. Novel materials for high-efficiency III-V multi-junction solar cells . *Solar Energy*, 82(2) :173 – 180, 2008. (Cité pages 153 et 154.)

[131] J. M. Roman. State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications. *Advanced Photovoltaic Cell Design*, 2004. (Cité page 153.)

[132] R. R. King. Solar cell generatons over 40% efficiency. *26th European Photovoltaïc Solar Energy Conference and Exhibition*, 2011. (Cité page 153.)

[133] SolFocus. SolFocus CPV Systems. *http ://www.solfocus.com/en/technology/#2*. (Cité page 154.)

[134] Energy Innovations. Sunflower HCPV System. *http ://www.energyinnovations.com/mount/*. (Cité page 154.)

[135] G. Segev, G. Mittelman, and A. Kribus. Equivalent circuit models for triple-junction concentrator solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98(0) :57 – 65, 2012. (Cité page 154.)

Ce document a été préparé à l'aide de l'éditeur de texte GNU Emacs et du logiciel de composition typographique LaTeX 2ε.

Titre Etude et caractérisations par cathodoluminescence de couches minces d'InGaN pour le photovoltaïque

Résumé GaN et ses alliages ternaires et quaternaires du système Ga(B,In,Al) sont devenus au cours des dernières années des semiconducteurs phare de l'optoélectronique. Plus spécifiquement l'alliage InGaN qui présente une énergie de bande interdite (0,77eV, pour l'InN à 3,4eV, pour le GaN) permettant l'absorption quasi totale du spectre visible se positionne comme un excellent candidat pour la réalisation de cellules solaire multi-jonctions à très haut rendement. La croissance de couches épitaxiales d'InGaN avec une forte teneur en indium et une bonne qualité structurale et morphologique reste néanmoins un challenge. Notre groupe a été parmi les premiers à relever ce challenge en proposant une technique de croissance originale consistant à insérer périodiquement de fines couches de GaN dans la couche épaisse d'InGaN. Ce travail s'inscrit dans ce contexte et porte sur les caractérisations morphologiques, structurales et optiques des différentes structures élaborées et qui ont permit l'optimisation du procédé de croissance et l'obtention de couches d'InGaN avec une teneur en indium de 15%, une épaisseur de 120nm et des qualités structurales et optiques de premier ordre. La partie centrale du travail a consisté en la mise en oeuvre et l'utilisation de la technique de cathodoluminescence pour l'étude des matériaux InGaN élaborés au laboratoire par MOVPE. Les principales avancées de ce travail, outre la contribution au succès de l'obtention de couches d'InGaN de grandes qualité, concernent la confirmation du mode de croissance des couches d'InGaN (transition 2D-3D, type et rôle des inclusions de surface), la détermination de l'épaisseur critique des couches en fonction du taux d'indium, et la modélisation du phénomène de cathodoluminescence par méthode Monte-Carlo.

Mots-clés Cathodoluminescence, InGaN, Photovoltaïque.

Title Cathodoluminescence study and characterization of InGaN thin films for photovoltaic

Abstract GaN and its ternary and quaternary alloys Ga(B, In, Al)N have become in recent years one of the most important semiconductor materials for applications in optoelectronics. More specifically, the InGaN alloy, that has a band gap energy (0.77eV for InN, 3.4eV for GaN) allowing almost full absorption of the visible spectrum can be an excellent candidate for the realization of highly efficient multi-junctions solar cells. However, the growth of InGaN epitaxial layers with high indium content and good structural and morphological quality remains a challenge. Our group was among the first to meet this challenge by proposing an original growth technique consisting in the periodical insertion of thin GaN layers in the thick InGaN layer. The present work falls in this context and focuses on the morphological, structural and optical characterization of different InGaN structures that have been developed, allowing the optimization of the growth process and the obtention of InGaN layers with an indium content of 15%, a thickness of 120nm and a high structural and optical quality. The main aspect of the present work consist in the implementation and use of the cathodoluminescence technique to study the InGaN materials grown by our group using MOVPE. The main achievements of this work, in addition to the contribution to the success of getting high quality InGaN layers, relate to the confirmation of the growth mode of InGaN layers (2D - 3D transition, type and role of surface inclusions), the determination of the critical layer thickness according to the indium content, and the modeling of the cathodoluminescence phenomenon using Monte Carlo method.

Keywords Cathodoluminescence, InGaN, Photovoltaic.