



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Kévin Louarn

le mardi 23 janvier 2018

Titre :

Etude et réalisation de jonctions tunnel à base d'hétérostructures à semi-conducteurs III-V pour les cellules solaires multi-jonction à très haut rendement.

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Photonique et Systèmes Optoélectroniques

Unité de recherche :

LAAS-CNRS

Directeur/trice(s) de Thèse :

Guilhem ALMUNEAU, Chargé de Recherche, LAAS-CNRS

Alexandre BOUNOUH, Ingénieur au CEA, CEA-LIST

Jury :

Jean-Christophe HARMAND, Directeur de recherche, C2N, Rapporteur

James CONNOLLY, Ingénieur de recherche, IPVF, Rapporteur

Corinne ALONSO, Professeur, LAAS - UT3 Paul Sabatier, Présidente du Jury

Yves ROUILLARD, Maître de conférences, IES-Université de Montpellier II, Examineur

Chantal FONTAINE, Directrice de recherche, LAAS, Examinatrice

Laurent ARTOLA, Ingénieur à l'ONERA, ONERA de Toulouse, Invité

François PIQUEMAL, Ingénieur au LNE, LNE, Invité

Liste des acronymes et expressions

AFM	Atomic Force Microscopy
AM1.5G	Spectre solaire "Air Mass 1.5 Global" de puissance surfacique 1000 W/m ²
ARC	Anti-Reflet (Anti-Reflection Coating)
BC	Bande de Conduction
BGN	Band Gap Narrowing
BSF	Back Surface Field (Couche inférieure d'une cellule solaire)
BV	Bande de Valence
BV-HH	Sous-bande de valence des trous lourds
BV-LH	Sous-bande de valence des trous légers
Cap layer	Couche de surface très fortement dopée pour la fabrication des contacts ohmiques
DFT	Density Functional Theory
DLTS	Deep-Level Transient Spectroscopy
DOS	Densité d'états électroniques dans une bande
DRX	Diffractométrie (ou diffractogramme) de rayons X
EJM (MBE)	Epitaxie par Jets Moléculaires (Molecular Beam Epitaxy)
EPL (LPE)	Epitaxie en Phase Liquide (Liquid Phase Epitaxy)
EPV (VPE)	Epitaxie en Phase Vapeur (Vapor Phase Epitaxy)
EPVOM	Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques
FIB	Focused Ion Beam
FM	Croissance couche par couche (Frank-Van der Merwe)
Gap	Energie de bande interdite
H-JT	HétéroJonction Tunnel
ICPECVD	Induced Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
IRSE	InfraRed Spectroscopic Ellipsometry
JT	Jonction Tunnel
Leptos	Logiciel Bruker d'analyse des diffractogrammes de rayons X
MEB (SEM)	Microscopie Electronique à Balayage
MET (TEM)	Microscopie Electronique en Transmission
MJSC	Cellule solaire à multi-jonction
NEGF	Non Equilibrium Green's Functions
NLBBT	modèle semi-classique d'effet tunnel interbande non-local
NP	Non-Parabolicité d'une bande (BC ou BV)
PL	Spectroscopie de photoluminescence
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SK	Croissance mixte (Stranski-Krastanov)
SMM	Scanning Microwave Spectroscopy
SQ	(limite de) Shockley-Queisser
TAT	Trap Assisted Tunneling (effet tunnel assisté par les défauts)
TLM	Transmission Line Measurement
VCSEL	Vertical Cavity Surface Emitting Laser
VW	Nucléation d'îlots 3D (Volmer-Weber)
Window	Couche « fenêtre » supérieure d'une cellule solaire)
WKB	(approximation de) Wentzel Kramer Brillouin

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Guilhem Almuneau, mon directeur de thèse au LAAS, pour m'avoir encadré et soutenu tout au long de ces trois années; et surtout pour m'avoir aidé, par sa confiance et ses précieux conseils, à développer un esprit de chercheur qui m'a permis de réaliser un travail que j'espère novateur sur certains aspects. J'espère bien qu'on puisse continuer à travailler ensemble, car cela a été un véritable plaisir.

Je remercie aussi Alexandre Bounouh, mon directeur de thèse au LNE puis au CEA-LIST, pour m'avoir fait confiance il y a trois ans en me recrutant, pour avoir été l'instigateur du projet SolCell et pour m'avoir aidé, malgré un emploi du temps très chargé, dans les étapes clés de ma thèse. Je remercie aussi François Piquemal, du LNE, qui a brillamment pris la relève en tant que coordinateur du projet et qui m'a couramment assisté au LNE.

Je remercie les membres du jury, Jean-Christophe Harmand et James Connolly pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse, Corinne Alonso pour avoir présidé la soutenance, Yves Rouillard et Chantal Fontaine pour avoir examiné ce travail de thèse. Je remercie aussi Laurent Artola pour ses questions pertinentes lors de ma soutenance, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour la mise en place d'une collaboration LAAS/ONERA autour du photovoltaïque III-V que je pense très prometteuse.

La qualité d'un travail de recherche est très dépendante de l'environnement dans lequel il s'effectue, et j'ai eu la chance de bénéficier au LAAS d'un environnement particulièrement stimulant, en particulier autour de l'épitaxie par jets moléculaires.

En ce sens, je remercie particulièrement Alexandre Arnoult pour sa patience et sa gentillesse, et qui m'a épaté par son ingéniosité. Travailler avec lui a confirmé et même renforcé cette passion que je porte à l'épitaxie depuis maintenant quatre ans. Le duo dynamique formé par Alexandre et Jonathan Colin est à l'origine de travaux innovants autour de l'instrumentation en épitaxie qui m'ont été particulièrement utile pendant ma thèse. J'en profite pour remercier aussi Jonathan pour ses encouragements et j'espère qu'il s'amuse bien à Tahiti.

Chantal Fontaine s'est aussi énormément investie dans mon travail de thèse, avec des discussions quasi-quotidiennes, des conseils précieux en épitaxie et en bibliographie, des relectures et corrections très efficaces d'articles et du manuscrit. Sa connaissance de la littérature (scientifique et générale), sa passion pour la recherche scientifique, ses encouragements, sa sympathie et sa patience m'ont été très précieux tout au long de ces trois années. Je remercie aussi Inès Massiot pour son aide, que ce soit en salle blanche ou lors de répétitions d'oraux, et j'espère vraiment que tu pourras rentrer au CNRS où tu seras sans aucun doute une excellente chercheuse. Je remercie enfin François Olivie pour nos premières mesures DLTS, Quentin Gravelier et Guy Lacoste pour l'assistance technique en épitaxie.

J'ai aussi pu bénéficier au LNE de l'aide de nombreuses personnes, et je remercie en particulier Alexandra Delvallee et Saif Khan Mohammad pour leur gentillesse et leur implication dans mes travaux de thèse.

Une partie non-négligeable de ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de collaborations, et je tiens en particulier à remercier Yann Claveau et Nicolas Cavassilas de l'IM2NP pour leur disponibilité et leur investissement dans la modélisation quantique de l'effet tunnel dans les jonctions tunnel, ce qui nous a permis de publier deux articles en

collaboration, et ce qui m'a permis aussi une meilleure compréhension des modèles semi-classiques que j'ai pu raffiner par la suite. Dans le cadre de ces collaborations, je remercie aussi Thierry Taliercio de l'IES, Dimitri Hapiuk et Christophe Licitra du CEA-LETI, Jean Decobert et Gwenaëlle Hamon du III-V Lab, Hélène Carrère et Sawsen Azaizia du LPCNO et Fuccio Christanio du LAAS.

Un grand et chaleureux merci à tous les membres de l'équipe PHOTO permanents (Stéphane, Olivier, Antoine, Henri, Philippe) et non-permanents (Sylvain P., Sylvain A., Clément, Clara, Anatole, Brice, Benjamin, Ksenia, Gaël, Roman, Ines, Ludo et Zigouigoui dit Léopold ...). J'espère bien que ces amitiés perdureront voire se renforceront encore davantage après la thèse. Je remercie Pascal et son food-truck pour m'avoir nourri pendant trois ans, et je remercie aussi mes amis en dehors du LAAS, et en particulier Guillaume Binet, François Olchewsky, Raphael Carrière, Rémi Blanchard et Julien Mittaux.

Et enfin, je remercie profondément ma famille et Amandine pour le soutien et les encouragements constants pendant mes trois années de thèse et bien d'autres auparavant.

Adynaton d'Hyperbolie : *Il prit la mer un matin... "Où allez-vous ?" le hélai-je depuis le môle, comme sa yole s'estompait dans le lointain... Sa réponse me parvint, hachée par le vent, laconique : "Nulle part !"*

Armand : *C'est indéniable : nous progressons !*

De cape et de crocs, Chasseurs de chimères, Alain Ayroles/Jean-Luc Masboux, éd. Delcourt, coll. « Terres de Légendes », 2006, p. 6

Table des matières

Chapitre 1. Introduction	5
Partie I. Le contexte de la thèse	5
<i>I.1 L'énergie solaire et les filières des cellules photovoltaïques</i>	5
<i>I.2 Les cellules à multi-jonction : vers les très hauts rendements.</i>	7
<i>I.3 Les défis de la fabrication et de la conception des MJSCs</i>	9
<i>I.4 Le projet SolCell</i>	10
Partie II. Problématique et objectifs de thèse	12
<i>II.1 Problématique : les MJSCs sur substrat GaAs</i>	12
<i>II.2 Objectifs</i>	13
<i>II.3 Plan du manuscrit et contribution scientifique</i>	15
Références du Chapitre 1	16
Chapitre 2. Rappels théoriques et expérimentaux	17
Partie I. Structure de bande k.p du semi-conducteur	18
<i>I.1 Structure cristalline, structure de bande et zone de Brillouin</i>	18
<i>I.2 Structure de bande k.p</i>	19
Partie II. L'effet tunnel interbande	26
<i>II.1 L'effet tunnel et l'approximation WKB</i>	26
<i>II.2 L'effet tunnel interbande et la structure de bande complexe</i>	29
<i>II.3 Modélisation semi-classique de l'effet tunnel interbande</i>	32
Partie III. La Jonction Tunnel	36
<i>III.1 Mécanismes et caractéristique J-V</i>	36
<i>III.2 La densité de courant pic et la JT de type II</i>	38
<i>III.3 Circuit électrique équivalent et applications</i>	39
Partie IV. L'effet photovoltaïque et les MJSCs	41
<i>IV.1 L'Effet PV dans les jonctions pn</i>	41
<i>IV.2 Application aux MJSCs</i>	43
Partie V. L'Epitaxie par Jets Moléculaires et les caractérisations associées	46
<i>V.1 L'Epitaxie par jets moléculaires</i>	46
<i>V.2 Caractérisations in-situ : le suivi en temps réel de la courbure</i>	51

V.3	<i>Méthodes de caractérisation ex-situ</i>	54
	Références du Chapitre 2	58
	Chapitre 3. Etude expérimentale et théorique de jonctions tunnel GaAs	61
	Partie I. Etat de l'art sur les JTs GaAs expérimentales et leur modélisation semi-classique	62
I.1	<i>Les Jonctions Tunnel GaAs "expérimentales"</i>	62
I.2	<i>La modélisation des mécanismes d'effet tunnel dans les JTs GaAs</i>	63
I.3	<i>Bilan</i>	65
	Partie II. Epitaxie des échantillons et fabrication des composants de JTs	66
II.1	<i>Définition de la structure des échantillons JTs</i>	66
II.2	<i>Fabrication par EJM des JTs</i>	67
II.3	<i>Fabrication technologiques des composants</i>	70
II.4	<i>Conclusion</i>	72
	Partie III. Etude expérimentale de JTs GaAs	73
III.1	<i>Etude préliminaire: mesure J-V d'une JT</i>	73
III.2	<i>Résultats des mesures de JTs GaAs</i>	77
III.3	<i>Discussion</i>	79
III.4	<i>Conclusion</i>	80
	Partie IV. Etude théorique des mécanismes d'effets tunnel dans les JTs GaAs	81
IV.1	<i>Modélisation du potentiel de la JT GaAs</i>	81
IV.2	<i>Etudes et corrections du modèle semi-classique NLBBT</i>	85
IV.3	<i>Résultats des simulations quantiques</i>	89
	Partie V. Amélioration des modèles semi-classiques	94
V.1	<i>L'effet du vecteur d'onde transverse k_{\perp} et des variations spatiales du champ électrique.</i>	95
V.2	<i>Considération de la non-parabolicité de la BC et de la BV-LH</i>	97
V.3	<i>Conclusion</i>	99
	Conclusion générale du Chapitre 3	100
	Références du Chapitre 3	102

Chapitre 4. Hétérojonctions tunnel de type II sur substrat GaAs	105
Partie I. Etat de l'art des H-JTs et des tampons graduels	107
<i>I.1 Les H-JTs sur substrat GaAs pour les MJSCs</i>	107
<i>I.2 Les H-JTs de type II sur différents substrats</i>	108
<i>I.3 Les tampons graduels</i>	110
<i>I.4 Conclusion</i>	116
Partie II. Epitaxie des échantillons de H-JTs de type II	117
<i>II.1 H-JTs GaAsSb / InGaAs</i>	117
<i>II.2 Double H-JTs p++ (GaAs/GaAsSb) / n++ (InGaAs/GaAs) pseudomorphiques</i>	120
<i>II.3 H-JTs p++ AlGaAsSb / n++ AlInGaAs métamorphiques</i>	120
<i>II.4 Conclusion</i>	121
Partie III. Le compromis entre qualité structurale et confinement quantique dans les H-JTs GaAsSb/InGaAs	123
<i>III.1 Propriétés structurales et électriques des JT GaAsSb/InGaAs</i>	124
<i>III.2 Discussion</i>	125
<i>III.3 Conclusion</i>	127
Partie IV. Double H-JTs p++ (GaAs/GaAsSb) / n++ (InGaAs/GaAs) pseudomorphiques	129
<i>IV.1 Les JT GaAs à puits quantiques InGaAs et les « doubles H-JTs »</i>	129
<i>IV.2 Le compromis propriétés optiques / performances électriques en vue de l'intégration dans une MJSC</i>	135
<i>IV.3 Discussion et conclusion</i>	139
Partie V. Tampon graduel incluant la H-JT de type II : un nouveau concept pour l'intégration d'absorbeurs à 1eV dans la MJSC	141
<i>V.1 Présentation du concept, conception et épitaxie de la structure</i>	142
<i>V.2 Caractérisations structurales TEM des composants "relaxés"</i>	147
<i>V.3 Conclusion</i>	151
Conclusion générale du Chapitre 4	152
Références du Chapitre 4	155

Chapitre 5. Fabrication et caractérisation de matériaux à 1 eV et de cellules solaires GaAs	159
Partie I. Les nitrures dilués sur GaAs	160
<i>I.1 Le GaAsN et les matériaux quaternaires (In)GaAsN(Sb)</i>	160
<i>I.2 Cellules solaires MJSCs à base d'InGaAsN</i>	162
<i>I.3 Cellules solaires MJSCs à base de (In)GaAsSbN</i>	162
<i>I.4 L'effet surfactant du Bismuth</i>	163
<i>I.5 Conclusion</i>	163
Partie II. Epitaxie et fabrication technologique de cellules solaires accordées en maille sur GaAs	164
<i>II.1 Les structures et l'épitaxie des cellules solaires</i>	164
<i>II.2 Le procédé de fabrication technologique des cellules solaires</i>	166
<i>II.3 Conclusion</i>	167
Partie III. Caractérisation de cellules solaires GaAs et de nitrures dilués à 1 eV accordés en maille sur GaAs	168
<i>III.1 Caractérisation de cellules solaires GaAs</i>	168
<i>III.2 Le suivi in-situ de courbure pour les nitrures dilués</i>	170
<i>III.3 Premières caractérisations de l'effet surfactant du Bismuth</i>	176
Conclusion du Chapitre 5	179
Références du Chapitre 5	180
Conclusion générale du manuscrit	183
<i>Rappels des principaux résultats</i>	183
<i>Perspectives</i>	185
<i>Références</i>	187

Chapitre 1. Introduction

Partie I. Le contexte de la thèse

1.1 L'énergie solaire et les filières des cellules photovoltaïques

Le développement des systèmes de production d'énergies renouvelables est un enjeu environnemental, industriel, sociétal et politique majeur du XXI^{ème} siècle. Le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources « fossiles » incitent à se tourner vers de nouvelles sources d'énergie moins polluantes et moins controversées que les énergies fossiles et nucléaires. Ces sources d'énergies alternatives sont nombreuses : éolienne, solaire, hydraulique, géothermique, halieutique... Parmi celles-ci, l'énergie solaire est considérée comme particulièrement prometteuse : c'est l'énergie la plus abondante sur terre, disponible partout sur le globe et qui est d'ailleurs à l'origine de la plupart des autres sources d'énergie sur terre (cycle du vent et de l'eau, biomasse...). Les ressources sont immenses : l'énergie du soleil reçue par la terre en une année a été estimée à $\sim 10^4$ fois supérieure à l'énergie moyenne consommée mondialement par l'être humain [1]. Le seul frein (technique du moins) au développement de systèmes de production d'énergie solaire est sûrement la disponibilité par intermittence de la source liée aux cycles jour/nuit et aux conditions atmosphériques, et en conséquence la difficulté de stocker l'énergie sous forme de chaleur ou d'électricité.

Les deux techniques de production d'énergie électrique à partir de l'énergie solaire sont les systèmes de conversion hélio-thermodynamique et photovoltaïque (PV). Les centrales solaires thermiques, qui fonctionnent par la concentration du flux solaire, permettent de convertir l'énergie solaire en énergie thermique puis électrique avec des rendements allant jusqu'à 32 % [2]. Malgré un potentiel indéniable, ces systèmes nécessitent des infrastructures souvent coûteuses et une double conversion d'énergie, ce qui complique inévitablement leur mise en œuvre et affecte leur rendement : la capacité mondiale de production de cette énergie est donc seulement de 4.8 GW en 2016, soit moins de 0.4% de l'ensemble des énergies renouvelables [3]. De son côté, l'effet photovoltaïque permet de convertir directement l'énergie solaire en électricité par la création de paires électron/trou à partir de l'absorption de photons, et présente donc un avantage évident sur les centrales solaires thermiques. Les systèmes de conversion PV sont donc en plein développement, comme présenté sur la **Fig. 1.1.1**.

D'après la **Fig. 1.1.1** issue du rapport GSR REN21 [3], la capacité mondiale de production d'énergie PV a augmenté de 6 GW à 303 GW entre 2006 et 2016, avec en particulier une augmentation de +75 GW cette dernière année. L'augmentation des capacités de production PV est donc indéniablement importante, mais l'énergie produite de source solaire ne représente que 0.5% de l'énergie totale produite par l'être humain en 2016. L'effort de développement - en particulier scientifique - de cette énergie renouvelable peu polluante et quasi-illimitée doit donc être poursuivi et renforcé.

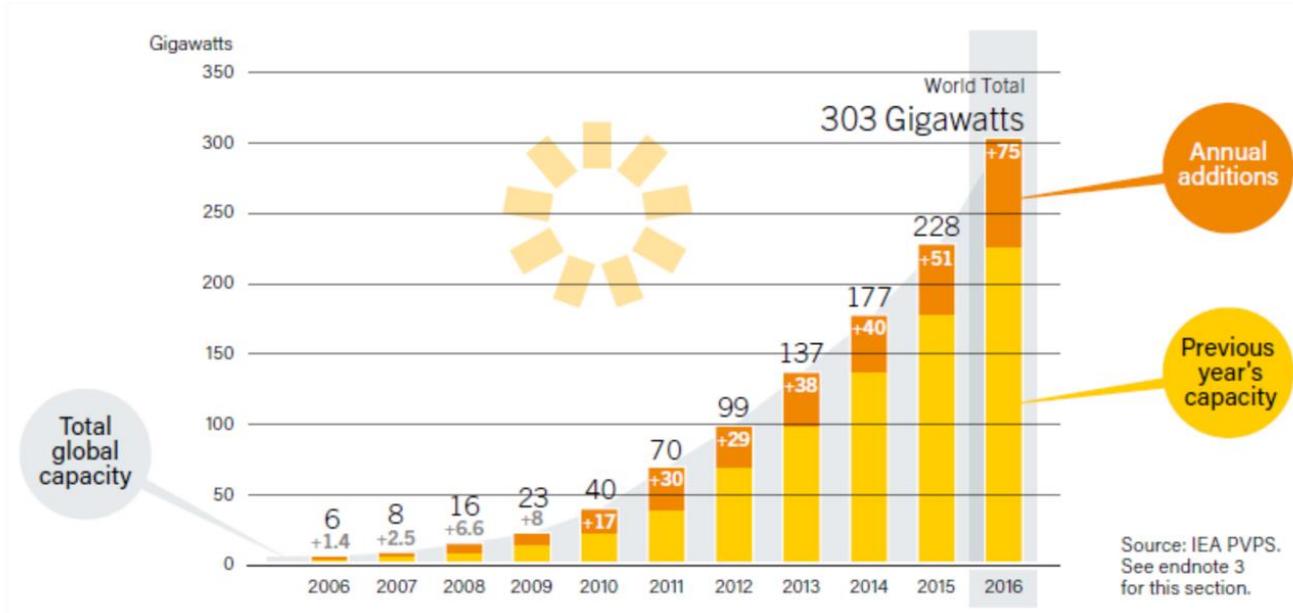


Fig. 1.1.1 Augmentation de la capacité mondiale de production d'énergie PV entre 2009 et 2016 ([3])

De nombreuses filières PV existent, et sont classées usuellement en trois générations :

- La première génération est principalement basée sur la technologie silicium cristallin, ou du moins à partir de cellules solaires formées d'un seul matériau semi-conducteur et donc d'efficacité maximum de 33.7% (limite de Shockley-Queisser [4]).
- La seconde génération correspond aux cellules solaires à base de films minces (*thin film solar cells*), fabriquées usuellement à partir de silicium amorphe, de CdTe et de CIGS (*Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium*), donc de matériaux peu coûteux. En contrepartie, les efficacités de ces cellules sont plutôt faibles, de l'ordre de 10-15%.
- La troisième génération désigne les cellules solaires capables de dépasser la limite de Shockley-Queisser (SQ) et les nouveaux concepts photovoltaïques : par exemple les cellules pérovskites, les cellules à bande intermédiaire et surtout les cellules solaires multi-jonction (MJSCs pour Multi-Jonction Solar Cells) qui détiennent le record du monde d'efficacité.

Les performances de ces dispositifs ont été considérablement augmentées depuis la création en 1954 de la première cellule PV industrielle par les Laboratoires Bells, d'un rendement de 6%. L'augmentation des rendements des dispositifs PV pour chaque filière de 1975 à 2017, est présentée sur la **Fig. 1.1.2**.

Les cellules solaires à simple jonction atteignent des rendements assez proches de la limite de SQ, avec 26.6% en silicium (27.6 % sous concentration) et 28.8% en GaAs (29.3% sous concentration). La limite de SQ est dépendante de la concentration : elle est en effet augmentée de 33% à 41% sous concentration maximale de 46 000-soleils [4]. Les cellules solaires multi-jonction, avec un record du monde de 46.1% détenu par Fraunhofer ISE/CEA/Soitec (sous concentration), sont largement supérieures en termes d'efficacité.

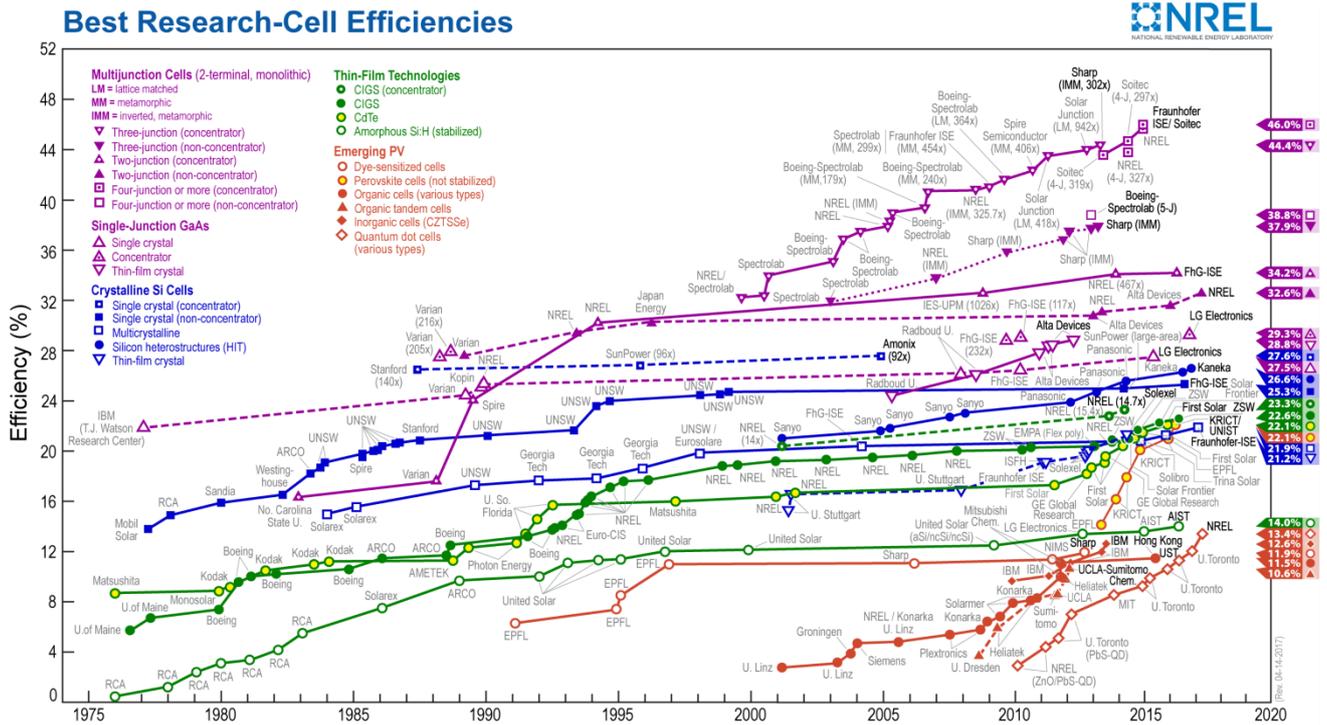


Fig. 1.1.2 Amélioration de l'efficacité des cellules solaires de laboratoires pour les différentes filières PV (figure issue du site web du NREL)

1.2 Les cellules à multi-jonction : vers les très hauts rendements.

Le principe des cellules à multi-jonction (MJSCs pour *Multi-Junction Solar Cells*) est de combiner au sein d'une structure monolithique des matériaux d'énergie de bande interdite différentes. Lorsque ces matériaux sont judicieusement choisis en fonction de leurs propriétés optoélectroniques, le domaine d'absorption du spectre solaire par la cellule est ainsi plus étendu et les pertes par thermalisation sont moins importantes que pour les cellules à simple jonction.

Les rendements théoriques possibles sont alors bien supérieurs à la limite de SQ. En considérant le spectre solaire AM1.5G, les rendements théoriques maximum correspondant à des combinaisons de gap optimales sont [5] [6] [7] :

- Pour une cellule 2-jonctions : 42.1% à 1-soleil (0.94 eV / 1.64 eV) et 59.4% à concentration maximale (0.71 eV / 1.41 eV)
- Pour une cellule 4-jonctions : 54% à 1-soleil (0.71 eV / 1.13 eV / 1.55 eV / 2.13 eV) et 70.7 % à concentration maximale (0.53 eV / 1.13 eV / 1.55 eV / 2.13 eV)
- Pour une infinité de jonctions : 65.4% à 1-soleil et 85 % à concentration maximale.

La cellule solaire à multi-jonction peut donc être assimilée à un empilement de sous-cellules solaires de propriétés optoélectroniques complémentaires, permettant ainsi une meilleure exploitation du spectre solaire. Dans la plupart des cas, les sous-cellules sont connectées en série et le courant est collecté par deux terminaux sur la cellule solaire (un en face avant et un en face arrière). La connexion en série se fait quasi-exclusivement par des

Jonctions Tunnel (JTs) : il s'agit en effet du seul composant compatible avec l'intégration monolithique, permettant l'inversion de polarité n/p nécessaire au passage d'une sous-cellule à l'autre, pouvant posséder une très faible résistivité et donc ne compromettant pas les performances de la MJSC. L'architecture type d'une MJSC 2-jonctions est présentée sur la Fig. 1.1.3.a, et l'exploitation du spectre solaire selon la limite de SQ est donnée dans la Fig. 1.1.3.b.

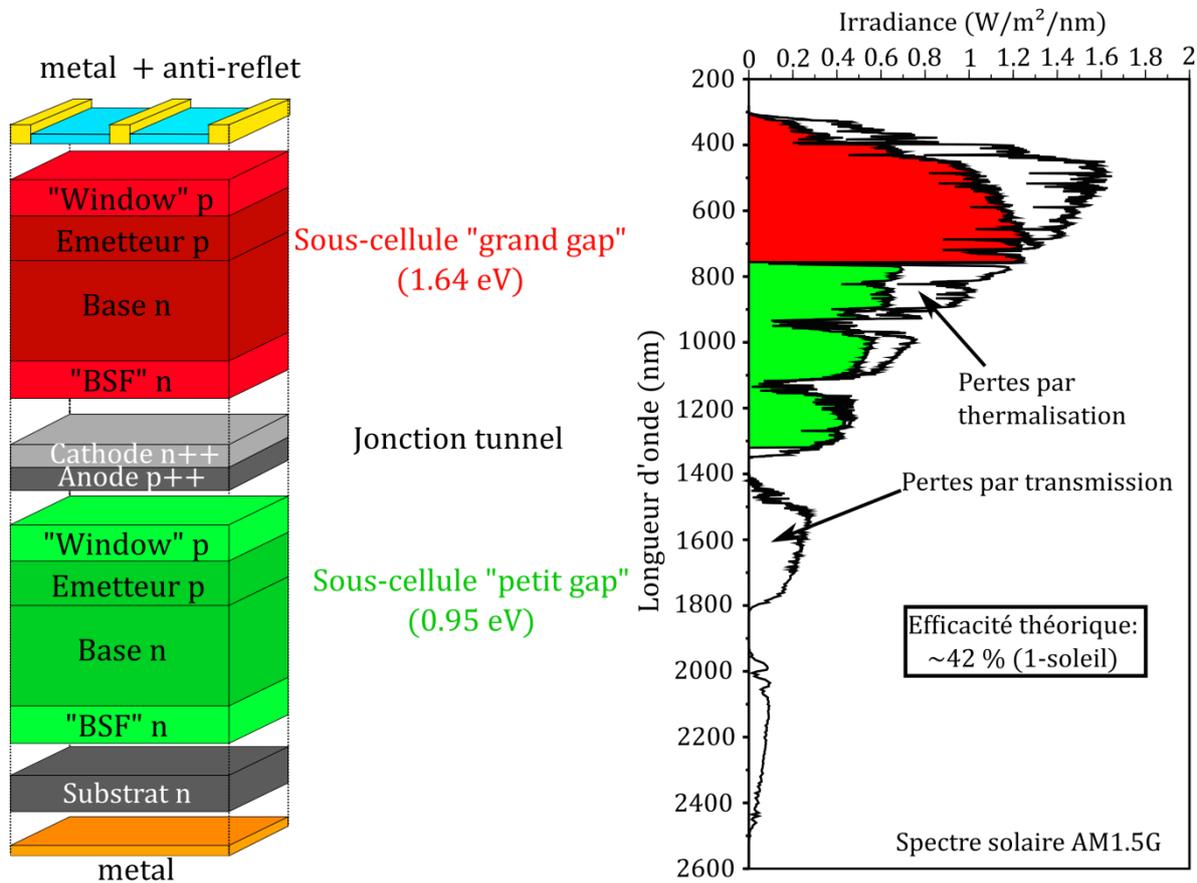


Fig. 1.1.3.a Architecture d'une MJSCs tandem en configuration 2 terminaux (connexion en série des sous-cellules.) **.b** Exploitation correspondante du spectre solaire par chaque sous-cellule de la MJSC en prenant comme référence le spectre solaire AM1.5G.

La fabrication des MJSCs se fait quasi-exclusivement avec des matériaux III-V, qui permet une exploitation optimale du spectre solaire par la diversité de leur énergie de bande interdite et par leurs propriétés optoélectroniques. Elles sont élaborées par épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). Il s'agit de techniques de fabrication coûteuses, et le prix des MJSCs est de ce fait bien plus élevé que celui des autres cellules solaires. En conséquence, les applications de cette filière sont principalement des marchés de « niches » (en particulier les applications spatiales). Des applications terrestres « grand marché » sont toutefois développées pour lesquelles les dispositifs fonctionnent sous concentration (usuellement 100 à 1000 soleils) ce qui permet de diminuer la surface de cellule solaire utilisée.

1.3 Les défis de la fabrication et de la conception des MJSCs

Les performances d'une MJSC sont fortement dépendantes de la qualité -structurale, optique et électronique- des matériaux utilisés. Comme la plupart des dispositifs fabriqués par épitaxie, le paramètre de maille du substrat détermine la nature des matériaux III-V utilisables, ce qui en limite les combinaisons possibles. En effet, s'ils possèdent un désaccord de maille trop important avec le substrat, les contraintes induites seront généralement relaxées plastiquement par génération de défauts cristallins étendus, principalement des dislocations. La qualité des couches épitaxiées en sera fortement dégradée. Dans le cas extrême de désaccords très forts, supérieurs à 2%, la croissance du matériau sous forme 2-D (couches) sera impossible, la relaxation se faisant d'abord élastiquement par « déformation de la surface » (mécanisme à l'origine de la formation de boîtes quantiques (QDs pour *Quantum Dots*)), excluant les matériaux très désaccordés pour leur utilisation en couche mince. Eviter la mise en œuvre de la relaxation plastique des contraintes est possible si on réduit l'épaisseur de la couche en deçà d'une valeur critique ; il faudra toutefois que cette épaisseur soit suffisante pour que la couche soit un absorbeur efficace. La problématique des matériaux utilisables dans la MJSC est d'autant plus compliquée que celle-ci ne se compose pas seulement d'absorbeurs, mais aussi d'autres couches qui sont souvent formées à partir de matériaux différents de l'absorbeur dont les rôles seront présentés en **Partie III du Chapitre 2** (les « *window* », les « *BSF* » et les JTs). Un premier défi est donc d'identifier les matériaux III-V qui réalisent le compromis combinaison de gaps / structures cristallines pour constituer des MJSCs de haut rendement sur un substrat donné, et/ou de trouver un moyen pour s'affranchir des problèmes générés par la différence des paramètres de maille du substrat et des matériaux épitaxiés.

La connaissance des propriétés électroniques et optiques de tous les alliages III-V composant une MJSC est aussi un défi majeur pour le développement de ce dispositif PV. Cette dernière est certes un empilement de sous-cellules solaires « indépendantes » fonctionnant dans un domaine spectral donné, mais ces sous-cellules doivent être conçues pour fonctionner ensemble de manière optimale. En particulier, leur interconnexion en série impose d'homogénéiser l'intensité du courant électrique sur l'ensemble de la structure. Cet « accord de courant », extrêmement contraignant du point de vue conception, impose de connaître parfaitement les caractéristiques de chaque sous-cellule, et donc les propriétés des matériaux qui les composent. Le développement de méthodes de caractérisations avancées de ces matériaux, avec des mesures métrologiques de leurs propriétés électriques, optiques et structurales, est donc indispensable.

I.4 Le projet SolCell

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet européen de métrologie sur les MJSCs : le projet SolCell (2014-2017). Ce projet a pour objectif de développer des méthodologies et/ou des nouvelles méthodes d'analyses métrologiques des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des semi-conducteurs IV et III-V pour soutenir les avancées académiques et industrielles dans la fabrication des MJSCs. Il s'agit en particulier [8] :

- De développer des méthodes pour mesurer précisément les propriétés optoélectroniques (transports des porteurs de charges, structure de bande) dans les hétérostructures III-V : Distribution de dopants, densité de porteurs, longueur de diffusion et temps de vie des porteurs minoritaires, photo-courant, énergie de gap, coefficients d'absorption...
- De caractériser les propriétés structurales et optiques des matériaux III-V afin de comprendre les effets des défauts, de la microstructure et des interfaces sur les mécanismes de recombinaison des porteurs.
- De mesurer le transport des porteurs entre les interfaces dans les MJSCs et de caractériser les propriétés des JTs.
- De développer des instruments et méthodes fiables pour mesurer les propriétés optoélectroniques dépendant de la taille dans les boîtes quantiques (QDs).
- De mesurer les propriétés thermoélectriques des matériaux III-V et du transport thermique entre les interfaces.
- De développer des méthodes de calibration traçables et fiables, ainsi que des normes pour mesurer l'efficacité, la dépendance en température et la réponse spectrale des MJSCs.

Les quatre premiers thèmes de travail sont ceux sur lesquels le LNE et le LAAS sont directement impliqués.

Le LNE est le laboratoire coordinateur du projet SolCell, et possède bien évidemment une grande expertise dans le développement d'outil et de méthodes de mesures métrologiques dans le domaine électrique. Toutefois, ce travail de caractérisation à l'échelle nanométrique était nouveau au sein du laboratoire au début du projet, et il s'est accompagné de la création d'une activité en nanométrie électrique fondée sur l'instrumentation à sonde locale (SMM pour *Scanning Microwave Microscopy, Resiscope*) dérivée de l'AFM (pour *Atomic Force Microscopy*).

Le rôle du LAAS dans le projet est principalement de fournir des échantillons III-V sur substrat GaAs (fabrication par EJM) et des composants spécifiques pour les caractérisations métrologiques effectuées par les différents laboratoires partenaires du projet. Il s'agit d'échantillons parfois simples (échantillons calibrés de dopages, cellules solaires GaAs) mais aussi plus compliqués (échantillons à base de nitrure dilué pour l'absorbeur à 1eV, jonctions tunnel, QDs InAs/GaAs...). De nombreuses caractérisations nécessaires au projet SolCell sont aussi réalisées au sein du LAAS (Diffraction des Rayons X (DRX), Deep-Level

Transient Spectroscopy (DLTS), ellipsometrie,...). Ce laboratoire a une grande expertise en EJM sur substrat GaAs et sur les procédés de fabrication technologique au sein de la salle blanche RENATECH des composants électroniques comme les lasers et les dispositifs à cristaux photoniques. Toutefois, l'activité photovoltaïque est une nouvelle thématique au LAAS, et un objectif de cette thèse a donc été de développer ce domaine au sein de ce laboratoire.

La collaboration entre les deux laboratoires porte en particulier sur la conception de JTs sur substrat GaAs et l'étude des mécanismes d'effet tunnel au sein de ces composants. Il s'agit de fabriquer des structures de JTs à l'état de l'art, de modéliser leurs mécanismes de fonctionnement et de concevoir de nouvelles architectures pour augmenter leurs performances (en particulier en exploitant l'hétérojonction de type II GaAsSb/InGaAs). Cette étude constitue une partie importante de ces travaux de thèse ; l'autre partie a visé le développement d'absorbeurs à 1 eV à base de nitrure dilué et de cellules solaires GaAs. Le travail présenté ici s'articule autour de trois défis majeurs pour le développement de MJSCs sur substrat GaAs qui sont le développement de JTs de hautes performances, la modélisation de ces composants et le développement d'absorbeurs de haute qualité à 1eV. Cette problématique ainsi que les objectifs associés sont développés dans la partie suivante.

Partie II. Problématique et objectifs de thèse

II.1 Problématique : les MJSCs sur substrat GaAs

Le GaAs est le moins onéreux des substrats III-V, la technologie 2-jonctions GaAs (1.42 eV)/Ga_{0.5}In_{0.5}P (1.87 eV) est déjà très mature et permet d'atteindre des rendements allant jusqu'à 35.1% en 2017 [9] malgré une combinaison de gap non optimale. Comme présenté sur la **Fig 1.II.1.a**, le Ga_{0.5}In_{0.5}P a le même paramètre de maille que le GaAs, ce qui permet donc de fabriquer des absorbeurs « grand gap » de haute qualité cristalline avec ce matériau. Il est donc particulièrement intéressant de rajouter des sous-cellules de plus petit gap à cette architecture GaAs/GaInP pour augmenter les performances du composant. Dans le cas d'une MJSC 3-jonctions, la combinaison optimale de gap est atteinte quand un matériau à 1eV est incorporé. Pour une MJSC 4-jonctions, la combinaison optimale est 0.7 eV / 1 eV / GaAs (1.42 eV) / GaInP (1.87 eV).

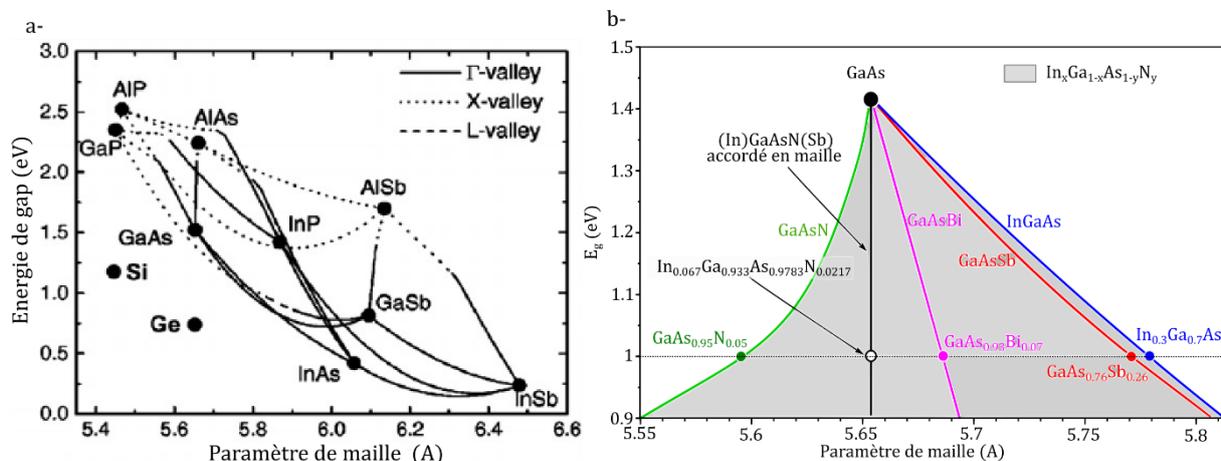


Fig 1.II.1.a Diagramme du gap en fonction du paramètre de maille des matériaux III-V, issu de [10]. **b.** Zoom autour du paramètre de maille du GaAs, en rajoutant les ternaires GaAsN et GaAsBi et les quaternaires InGaAsN.

Il n'existe malheureusement pas de matériaux « simples » à 1 eV accordés en maille sur GaAs, comme indiqué sur la **Fig 1.II.1**. Diverses méthodes alternatives pour incorporer un absorbeur à 1 eV sont alors employées avec des résultats souvent à l'état de l'art :

1) 3-jonctions avec l'ajout d'une sous-cellule Ge (0.7 eV) : l'épitaxie se fait sur substrat Ge, qui a le même paramètre de maille que le GaAs. Le gap du Ge étant trop petit par rapport aux 1 eV nécessaires, le rendement est affecté mais est tout de même proche de 41.5% sous concentration [11], et 34.1% à 1-soleil [12].

2) 3-jonctions avec une sous-cellule GaInAs (1eV) métamorphique : l'incorporation d'un « tampon graduel de contrainte » optimisé permet d'atteindre un paramètre de maille différent du GaAs, et d'incorporer du GaInAs métamorphique à 1 eV de bonne qualité structurale. Le rendement maximum atteint est de 44.4% sous concentration [9]. La croissance se fait en inverse sur substrat GaAs qui doit ensuite être retiré. Une 4^{ème} sous-cellule métamorphique de plus petit gap peut être incorporée, avec des rendements allant jusqu'à 45.2% sous concentration [9].

3) 3-jonctions avec sous-cellule en nitrure dilué (GaInAsN(Sb) 1 eV) : Le quaternaire GaInAsN(Sb) permet d'atteindre 1 eV tout en restant à l'accord de maille sur GaAs. Il est toutefois difficile à fabriquer et à contrôler, mais des rendements allant jusqu'à 44% ont été obtenus [13]. Cette méthode permet de plus d'envisager facilement l'ajout d'une sous-cellule plus petit gap en Germanium.

4) Les méthodes d'intégration non-monolithique : Il s'agit principalement du « wafer-bonding ». Les sous-cellules « petits gap » sont fabriqués sur un substrat différent du GaAs (Si, InP) et collées mécaniquement aux sous-cellules « grands gap » GaAs/GaInP. Par cette méthode, l'incorporation de sous-cellules petites gap InGaAsP/InGaAs fabriquées sur substrat InP a permis d'obtenir le record d'efficacité de 46% [14]. L'incorporation d'une sous-cellule Si (1.12 eV) est aussi très intéressante malgré son gap non-optimal, puisque cela permet d'augmenter le rendement à faible coût de fabrication. L'intégration III-V/Si peut se faire par collage, par des « tampons graduels de contraintes » et parfois avec des techniques plus originales, comme de l'épitaxie de Si sur GaAs par PECVD basse température [15].

La densité de courant photogénérée dans les cellules solaires 3 jonctions et 4 jonctions est de l'ordre de $\sim 15.5 \text{ mA/cm}^2$ à 1 soleil, et peut donc, en première approximation, atteindre jusqu'à 15 A/cm^2 avec des concentrations de 1000-soleils. Ces concentrations sont en général celles visées pour les applications MJSCs. Dans le cadre de cette thèse, nous avons commencé par travailler sur l'approche 2 du nitrure dilué accordé en maille sur GaAs. Le travail sur les JTs de type II nous a aussi conduits à travailler sur l'approche 3 métamorphique avec des absorbeurs à base de nitrure dilué mais aussi de Bismuth dilué (GaAsBi).

II.2 Objectifs

Le développement de nouvelles architectures de JTs de hautes performances électriques sur substrat GaAs par EJM est donc un objectif majeur de la thèse. Il s'agit de laisser passer la densité de courant de $\sim 15.5 \text{ A/cm}^2$ photogénéré à 1000-soleils avec une très faible résistivité tout en ne détériorant pas (ou le moins possible) les propriétés structurales et optiques des couches adjacentes. Du fait de la non-expertise du LAAS et du LNE dans les JTs, le travail passe d'abord par la fabrication d'échantillons et de composants à « l'état de l'art » et par l'étude théorique et expérimentale de l'effet tunnel dans ces composants. A partir de ces études, les mécanismes d'effet tunnel prédominants peuvent être identifiés et favorisés. Pour cela, nous nous sommes tournées vers l'incorporation d'Indium (In) et d'Antimoine (Sb) dans les JTs GaAs afin de profiter des décalages de bandes de type II de l'hétérojonction InGaAs/GaAsSb.

Un second objectif, beaucoup plus « prospectif », concerne le développement des matériaux absorbeurs à 1 eV compatibles pour les MJSCs. Un travail du LAAS dans le projet SolCell est de fabriquer des simples couches de GaInAsN à 1 eV accordées en mailles sur GaAs. Néanmoins, le bâti d'épitaxie *Riber 412* du LAAS possède des sources Sb et Bi, ce qui permet d'envisager la fabrication d'absorbeurs à 1 eV dans des matériaux pseudomorphiques et métamorphiques plus exotiques que le GaInAsN : GaAsSbN, GaInAsN(Bi), GaAsBi... De plus, la salle blanche de micro-nanotechnologie du LAAS possède la quasi-totalité des outils nécessaires à la fabrication de cellules

solaires (photolithographie, métallisation, gravures sèches et humide, dépôt d'isolant...) ce qui permet d'envisager la fabrication de ces composants.

Les travaux conjoints de conception de JTs, d'élaboration de nouveaux matériaux absorbants à 1 eV et des procédés de fabrication des cellules solaires présentés dans cette thèse ont alors mené au développement d'une nouvelle filière au LAAS autour des MJSCs III-V fabriquées par EJM sur substrat GaAs. Celle-ci se distingue en particulier des autres approches MJSCs de la littérature par l'utilisation d'absorbeurs métamorphiques à 1 eV à faible désaccord de maille par rapport au GaAs qui sont intégrés à la MJSCs par la JT de type II conçue sous la forme d'un « tampon » graduel relaxé.

Les objectifs principaux de ma thèse sont représentés schématiquement sur l'architecture des MJSCs sur substrat GaAs sur la **Fig. 1.II.2**.

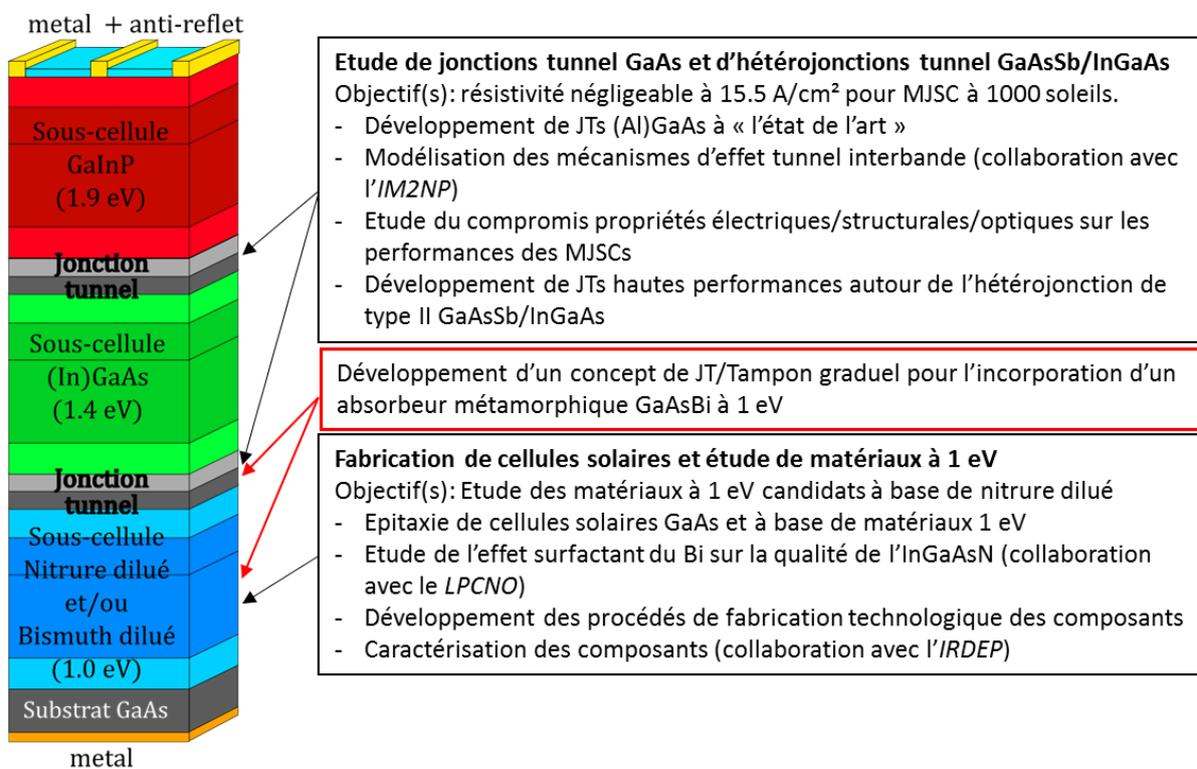


Fig. 1.II.2 Architecture d'une MJSCs 3-Jonctions sur substrat GaAs montrant les thématiques et les objectifs associés de cette thèse.

II.3 Plan du manuscrit et contribution scientifique

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres, en plus de cette introduction. Les rappels théoriques et expérimentaux nécessaires à la compréhension du travail effectué dans cette thèse seront d'abord présentés en **Chapitre 2**. Ces rappels porteront sur la structure de bande **k.p** du semi-conducteur, la modélisation semi-classique de l'effet tunnel interbande, la jonction tunnel, l'effet photovoltaïque et enfin sur l'épitaxie par EJM et les caractérisations associées de semi-conducteur III-V.

Dans le **Chapitre 3**, le travail de fabrication (EJM et procédés technologiques), caractérisation, développement et modélisation des JTs GaAs sur substrat GaAs est présenté. Un état de l'art sur les JTs GaAs, la simulation de ces composants est d'abord exposé, suivi du développement expérimental de la fabrication par EJM et des procédés technologiques des composants. Les études expérimentales puis théoriques des JTs GaAs sont ensuite développées.

Dans le **Chapitre 4**, nous aborderons le développement d'hétérojonctions tunnel (H-JTs) InGaAs/GaAsSb pseudomorphiques et métamorphiques. Après un état de l'art sur le sujet et une présentation des échantillons fabriqués, une étude de l'effet limitant de l'épaisseur sur le courant tunnel est exposée. A partir de cette étude, nous avons développé deux approches qui sont ensuite présentées : des « doubles H-JTs » pseudomorphiques de hautes performances électriques et des H-JTs métamorphiques sous forme de tampon graduel.

Enfin, dans le **Chapitre 5**, les travaux de développement et caractérisation d'absorbeurs à 1 eV sont présentés. Ce chapitre commence par un état de l'art sur la fabrication et les propriétés des matériaux utilisés, puis par une présentation des échantillons fabriqués par EJM et du procédé mis au point pour la fabrication de cellules solaires. Les résultats des caractérisations de cellules solaires à simple jonction en GaAs sont alors présentés, suivis d'une étude du suivi de la courbure et de la concentration en azote dans les nitrures dilués et d'une étude sur l'effet surfactant du Bi pour améliorer la qualité de ces alliages quaternaires.

Ce travail de thèse a suscité un certain nombre de collaborations, d'une part avec les partenaires du projet SolCell mais aussi plus largement avec des partenaires comme l'*IES-Institut d'Electronique et des systèmes de Montpellier* (mesures FTIR de niveaux de dopants), l'*IM2NP-Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence* (simulation quantique de JTs), le *LPCNO-Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets* (caractérisation par photoluminescence) et l'*IRDEP-Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque*. Grâce à ces travaux collaboratifs, nous avons eu accès à des compétences et des outils complémentaires à ceux du LAAS et du LNE, qui ont permis de compléter et finaliser un certain nombre de mes études rapportées dans ce manuscrit.

Références du Chapitre 1

- [1] "A task of terawatts," *Nature*, vol. 454, no. 7206, pp. 805–805, Aug. 2008.
- [2] J. Coventry and C. Andraka, "Dish systems for CSP," *Sol. Energy*, vol. 152, pp. 140–170, Aug. 2017.
- [3] Canadian Electronic Library (Firm), *Renewables 2017: Global Status Report*. 2017.
- [4] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961.
- [5] J. P. Connolly, D. Mencaraglia, C. Renard, and D. Bouchier, "Designing III–V multijunction solar cells on silicon," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 7, pp. 810–820, 2014.
- [6] F. Dimroth and S. Kurtz, "High-Efficiency Multijunction Solar Cells," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 03, pp. 230–235, Mar. 2007.
- [7] A. Marti and G. L. Araújo, "Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 43, no. 2, pp. 203–222, 1996.
- [8] Site internet de EURAMET : https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/?eurametCtcp_project_show%5Bproject%5D=1204."
- [9] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, Jul. 2017.
- [10] H. Cotal *et al.*, "III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics," *Energy Env. Sci*, vol. 2, no. 2, pp. 174–192, 2009.
- [11] King R. R., "Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells," *Presented at the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 21–25 Sep. 2009*.
- [12] "Bett AW, Dimroth F, Guter W, Hoheisel R, Oliva E, Phillips SP, Schöne J, Siefert G, Steiner M, Wekkeli A, Welser E, Meusel M, Köstler W, Strobl G: Highest efficiency multi-junction solar cell for terrestrial and space applications. In 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Hamburg; 2009:1–6."
- [13] Site internet de Solar junction : www.sj-solar.com.
- [14] F. Dimroth *et al.*, "Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 1, pp. 343–349, Jan. 2016.
- [15] R. Cariou *et al.*, "Low temperature plasma enhanced CVD epitaxial growth of silicon on GaAs: a new paradigm for III-V/Si integration," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 25674, mai 2016.

Chapitre 2. Rappels théoriques et expérimentaux

Dans ce chapitre, les concepts théoriques et expérimentaux fondamentaux pour la compréhension de la thèse sont introduits. L'objectif est d'en faire une présentation concise et une attention particulière est portée aux choix des références auxquelles le lecteur pourra se référer pour avoir des informations plus complètes.

- Dans une première partie, la théorie **k.p** qui permet d'obtenir les modèles 2-bandes et 8-bandes (ce dernier étant connu aussi sous le nom de modèle 4-bandes de Kane) est brièvement rappelée. Ces modèles **k.p** ont été exploités pour l'étude théorique des JTs dans le **Chapitre 3**.
- Dans la seconde partie, le mécanisme d'effet tunnel interbande ainsi que ses modélisations semi-classiques sont présentés. L'approximation WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin) et la notion de structure de bande complexe sont introduites, suivies d'une présentation des principaux modèles semi-classiques de l'effet tunnel interbande disponibles dans la littérature. Nous avons implémenté ces modèles sous *Scilab* (version « open-source » de *Matlab*).
- Dans une troisième partie, les principes de fonctionnement de la jonction tunnel sont présentés. Sa structure, sa caractéristique densité de courant - tension (J - V) et les mécanismes de transports correspondant à chaque régime de tension sont explicités.
- Dans une quatrième partie, le principe de l'effet photovoltaïque, la limite théorique d'efficacité de Shockley-Queisser et les notions fondamentales de la conception des MJSCs sont détaillés. En particulier, nous montrerons théoriquement l'intérêt d'ajouter un matériau de gap 1 eV à une MJSC InGaP/GaAs.
- Enfin, dans la Partie V, la technique d'épitaxie par jets moléculaires ainsi que les rappels sur les mécanismes de croissance, les "tampons" graduel de contraintes et les caractérisations in-situ (mesure de la courbure, RHEED) et ex-situ (PL, DRX, Hall) des couches épitaxiées sont introduits.

Partie I. Structure de bande $k.p$ du semi-conducteur

I.1 Structure cristalline, structure de bande et zone de Brillouin

La majorité des semi-conducteurs III-V se trouvent sous forme cristalline de type Zinc-Blende (ZnS sphalérite), comme présenté sur la **Fig. I.1.a** pour l'exemple du GaAs. La structure Zinc-Blende est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées formés par les éléments III et les éléments V qui sont localisés au quart de diagonale principale par rapport aux premiers. La structure diamant des semi-conducteurs IV tel que le Si ou le Ge est identique. Les liaisons assurant la cohésion de cette structure sont partiellement ioniques.

La périodicité du réseau cristallin induit des bandes d'énergie pour les électrons. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les électrons du cristal « infini » peut s'écrire (après de multiples approximations, cf [1]) :

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + U_c(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.1})$$

où m_0 la masse de l'électron libre, $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ est l'opérateur quantité de mouvement, $\psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde de l'électron et $U_c(\mathbf{r})$ est le potentiel cristallin qui possède la périodicité du réseau de Bravais :

$$U_c\left(\mathbf{r} + \sum_i n_i \mathbf{a}_i\right) = U_c(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.2})$$

où \mathbf{a}_i , $i = \{1, 2, 3\}$ sont les vecteurs primaires du réseau de Bravais.

La périodicité du potentiel permet d'écrire les fonctions $\psi(\mathbf{r})$ solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme de fonctions de Bloch $\varphi_{n,k}(\mathbf{r})$, auxquelles sont associées les valeurs propres E_{nk} :

$$\varphi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.3})$$

Les fonctions $u_{n,k}(\mathbf{r})$ sont des fonctions de même périodicité que le potentiel cristallin. Le théorème de Bloch introduit deux nombres quantiques : l'indice de bande n et le vecteur d'onde k . Ce dernier est un vecteur du réseau réciproque du cristal appartenant par convention à la première zone de Brillouin, ce qui permet d'associer une unique fonction d'onde à un couple n,k donné. Les conditions de périodicité aux limites dans le cristal "infini" imposent que k soit réel. Les relations de dispersion $E_n(k)$ constituent la structure de bande réelle du cristal.

La structure de bande du matériau est donc usuellement représentée sur la première zone de Brillouin, puisque les conditions de périodicité caractérisent entièrement les solutions de l'équation de Schrödinger sur le domaine de cette zone. La première zone de Brillouin de la structure ZnS est représentée sur la **Fig. 2.1.1.b**.

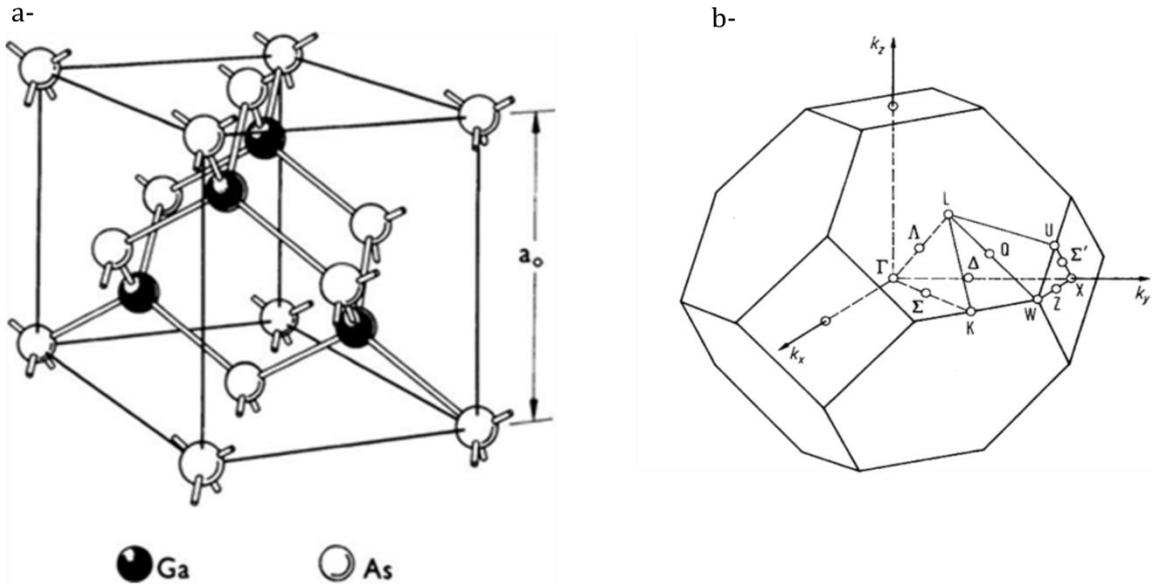


Fig. 2.1.1.a Maille cristallographique ZnS du GaAs **b.** Zone de Brillouin (Figures issues de [2])

Le centre de la zone de Brillouin est le point Γ , et trois directions principales Δ , Λ et Σ peuvent être distinguées. La structure de bande du matériau est usuellement représentée selon ces trois directions.

1.2 Structure de bande $k.p$

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la structure de bande des semi-conducteurs massifs : DFT (*Density Functional Theory*), méthode des pseudo-potentiels, tight-binding, $k.p$... Nous allons utiliser dans ce travail de thèse des modèles issus de la théorie $k.p$, qui décrivent la structure de bande au voisinage du centre Γ de la première zone de Brillouin, en considérant les termes $k.p$ comme des termes de perturbation. Les premiers articles utilisant cette théorie pour calculer la structure de bande des semi-conducteurs ont été publiés dans les années 1950. On peut citer en particulier le modèle de Luttinger-Kohn [3] qui décrit la structure des bandes de valences dégénérées et le modèle 8-bandes de Kane [4] qui tient compte du couplage entre la Bande de Conduction (BC) et les trois Bandes de Valences (BVs) dégénérées avec le couplage spin-orbite. Ce dernier modèle est particulièrement adapté pour les matériaux à gap direct comme le GaAs ou l'InSb, et décrit relativement simplement la non-parabolicité de la BC et la BV des trous légers (BV-LH, pour *Light Holes*)

Pour la modélisation des JTs, le modèle $k.p$ 2-bandes et le modèle $k.p$ 8-bandes de Kane sont utilisés pour décrire la structure de bande complexe du GaAs (la notion de structure de bande complexe sera introduite en partie II). Ces deux modèles sont donc présentés ici.

1.2.a. Principe de la méthode $k.p$

La méthode $k.p$ repose sur la théorie des perturbations, dont une description très complète peut être trouvée dans les livres de C. Ngô [5] et G. Bastard [6].

L'équation de Schrödinger du cristal en considérant le couplage spin-orbite s'écrit:

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + U_c(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla U_c) \cdot \mathbf{p} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.4})$$

Le terme $\boldsymbol{\sigma}$ est un vecteur formé par les trois matrices de spin de Pauli. Les fonctions de Bloch $\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, sont solutions de (a). Les parties périodiques $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de ces fonctions de Bloch sont alors solutions de l'équation \mathbf{k}, \mathbf{p} suivante :

$$H_{k,p}u_{n,k}(\mathbf{r}) = [H_0 + W(k)]u_{n,k}(\mathbf{r}) = E_{n,k}u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.5})$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + U_c(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla U_c) \cdot \mathbf{p} \quad (\text{Eq. 2.1.6}) \\ W(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\Pi} \quad (\text{Eq. 2.1.7}) \\ \boldsymbol{\Pi} = \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m_0c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla U_c) \quad (\text{Eq. 2.1.8}) \end{array} \right.$$

Le terme $W(k)$ peut être considéré comme une perturbation de l'Hamiltonien propre du cristal H_0 , en supposant en première approximation que les termes matriciels de $W(k)$ sont petits devant ceux de H_0 . On suppose alors que l'on sait résoudre l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien « non-perturbé » H_0 , dont les valeurs propres et fonctions propres connues sont E_{n0} et u_{n0} .

$$H_0 u_{n0}(\mathbf{r}) = E_{n0} u_{n0}(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.8})$$

Dans ce rappel, nous allons considérer que les valeurs propres E_{n0} ne sont pas dégénérées. Les fonctions u_{n0} forment une base orthonormée et complète, sur laquelle on peut décomposer les fonctions u_{n0} solutions de l'équation de Schrödinger \mathbf{k}, \mathbf{p} (Eq. 2.1.5) :

$$u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{n,m}(\mathbf{k}) u_{m0}(\mathbf{r}) \quad (\text{Eq. 2.1.9})$$

Les termes $c_{n,m}(k)$ étant les coefficients de décomposition. Afin de déterminer les coefficients $c_{n,m}(k)$, on injecte alors (Eq. 2.1.9) dans (Eq. 2.1.5) en utilisant les valeurs propres de H_0 (Eq. 2.1.8) puis on projette sur la base des u_{n0} et on intègre sur une maille primitive. Il vient alors le système d'équations linéaires et homogènes suivant:

$$c_{n,n}(k) \left[E_{n,k} - E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] = \sum_m c_{n,m}(k) \mathbf{k} \cdot \langle n0 | \boldsymbol{\Pi} | m0 \rangle \quad (\text{Eq. 2.1.10})$$

Les termes $\Pi_{n,m} = \langle n0 | \boldsymbol{\Pi} | m0 \rangle$ rendent compte du couplage entre les bandes n et m ainsi que du couplage spin-orbite.

Ce système admet des solutions non-triviales si le déterminant des coefficient $c_{n,n}(k)$ est nul, ce qui permet d'obtenir les valeurs propres $E_{n,k}$ en fonction de E_{n0} et $\Pi_{n,m}$. L'expression (Eq. 2.1.10) est toutefois inutilisable en l'état, mais peut être simplifiée dans le cadre de la théorie des perturbations pour des bandes non-dégénérées. A l'ordre 2 dans la perturbation, il vient alors :

$$E_n(\mathbf{k}) \approx E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\mathbf{k} \cdot \langle n0 | \Pi | m0 \rangle|^2}{E_{n0} - E_{m0}} \quad (\text{Eq. 2.I.11})$$

La méthode est de plus en plus précise quand on augmente le nombre de coefficients $c_{n,n}(k)$, c'est à dire quand on considère un nombre plus important de bandes, ce qui est forcément plus couteux en termes de charge de calcul. La structure de bande obtenue est ensuite ajustée par rapport aux paramètres $E_{n,0}$ et $\Pi_{n,m}$, connus expérimentalement. Dans les cas de bandes dégénérées (typiquement les trois BVs du GaAs), on peut obtenir les relations de dispersion en utilisant la théorie des perturbations avec dégénérescence.

1.2.b. Application dans le cas de 2-bandes

Le modèle 2-bandes permet d'illustrer le cas général de la partie précédente. Dans ce modèle, on ne prend pas en compte l'interaction spin-orbite. On considère la BC, d'énergie propre $E_{c0} = E_g$ à laquelle est associée l'état $|S\rangle$ (E_g étant l'énergie de gap du matériau) et la BV dégénérée d'énergie propre $E_{v0} = 0$ auxquelles sont associées les états $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$. Le modèle 2-bandes consiste à étudier le couplage entre la BC et une des BV, en faisant l'hypothèse que seulement une seule bande de valence (par exemple la $|X\rangle$) est couplée avec la BC dans une direction donnée. Cette bande peut alors être considérée comme non-dégénérée. Le terme de couplage est donné par $P = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_x | X \rangle$, et l'Hamiltonien du système s'écrit sous la forme :

$$H_{k,p} = \begin{pmatrix} E_g + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} & k_x P \\ k_x P & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 2.I.12})$$

L'équation aux valeurs propres est :

$$(E_g - E'_{c,v})E'_{c,v} + k_x^2 P^2 = 0 \quad (\text{Eq. 2.I.13})$$

avec :

$$E'_{c,v}(\mathbf{k}) = E_{c,v}(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \quad (\text{Eq. 2.I.14})$$

D'où :

$$E_{c,v}(\mathbf{k}) = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \pm \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + k_x^2 P^2} \quad (\text{Eq. 2.I.15})$$

A l'ordre 2 de la perturbation, il vient :

$$E_c(\mathbf{k}) \approx E_g + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{E_g} + 1 \right] \quad (\text{Eq. 2.I.16})$$

$$E_v(\mathbf{k}) \approx -\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{E_g} - 1 \right] \quad (\text{Eq. 2.1.17})$$

avec :

$$E_p = \frac{2m_0 P^2}{\hbar^2} \quad (\text{Eq. 2.1.18})$$

L'énergie E_p est usuellement appelée énergie de Kane. On retrouve alors les relations de dispersion paraboliques en fonction des masses effectives de la BC m_c^* et de la BV m_v^* (données ici en unité de m_0) en posant :

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{E_p}{E_g} + 1 \quad (\text{Eq. 2.1.19})$$

$$\frac{1}{m_v^*} = \frac{E_p}{E_g} - 1 \quad (\text{Eq. 2.1.20})$$

Dans le GaAs, on a alors à $T=0$ K les paramètres du **Tableau 2.1.1**, où l'énergie E_p est ajustée pour correspondre à la masse effective de la BC expérimentale :

E_g à 0K (eV)	1.52
E_p (eV)	21
m_c^* (unité de m_0)	0.067
m_v^* (unité de m_0)	0.078

Tableau 2.1.1 Paramètres à $T=0$ K du modèle 2-bandes symétriques de Kane pour le GaAs

Le domaine de validité de la théorie des perturbations impose que ces relations de dispersion paraboliques ne sont valables que pour des faibles valeurs de k_x . De plus, elles ne tiennent compte que du couplage entre la BC et la BV-LH, or le couplage spin-orbite et le couplage avec les autres bandes doivent aussi être pris en compte. C'est pourquoi le modèle 2-bandes décrit de manière trop approximative la BV-LH, la masse effective expérimentale de cette bande étant plutôt $m_v^* = 0.082 m_0$. Pour des valeurs plus importantes de k , la non-parabolicité de la BC et de la BV-LH est importante, et peut être prise en compte par le modèle 8-bandes de Kane présenté ci-dessous.

1.2.c. Le modèle 8-bandes de Kane

Le modèle 8-bandes de Kane permet de modéliser la structure de bande des semi-conducteurs à gap direct, en prenant en compte le couplage spin-orbite et les interactions entre la BC (2 états dégénérés à cause du spin) et la BV (6 états mélangés des états $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$). Un effet du couplage spin-orbite est la levée d'une partie de la dégénérescence en $k=0$ pour certains états de la BV, qui permet d'obtenir la BV de spin-orbite (notée BV-SO) séparée de l'énergie Δ_{so} des deux autres BV. Pour plus de détails sur le traitement calculatoire de Kane, on peut se référer à [4] et à [6]. Dans cette partie, nous rappelons seulement l'équation aux valeurs propres obtenue:

$$\left\{ \begin{array}{l} E'(E' - E_g)(E' + \Delta_{so}) - k^2 P^2 (E' + \frac{2\Delta_{so}}{3}) = 0 \\ E' = 0 \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 2.1.21})$$

avec :

$$E'(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \quad (\text{Eq. 2.1.22})$$

Le terme Δ_{so} est donc l'énergie de spin-orbite ("*spin-orbite splitting*") de la bande de valence. Le modèle n'est pas suffisant pour décrire la BV des trous lourds (BV-HH), puisqu'on trouve une masse effective égale à celle de l'électron libre :

$$E_{v-HH}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} \quad (\text{Eq. 2.1.23})$$

Les bandes obtenues avec le modèle 8-bandes de Kane sont isotropes, mais le modèle permet néanmoins de faire apparaître la non-parabolicité de la BC, de la BV-LH et de la BV-SO. En suivant la procédure rappelée par Blakemore [7], les relations de dispersion $E_c(\mathbf{k})$, $E_{v-lh}(\mathbf{k})$ et $E_{so}(\mathbf{k})$ de ces bandes peuvent alors s'exprimer en fonction de leurs masses effectives m_c^* , m_{lh}^* et m_{so}^* et des facteurs de non-parabolicité α , β et γ :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_c(k) \approx E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} + \frac{\alpha}{E_g} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \right)^2 \\ \alpha = -\frac{(1 - m_{e0}^*)^2 (3E_g^2 + 4E_g \Delta_{so} + 2\Delta_{so}^2)}{(E_g + \Delta_{so})(3E_g + 2\Delta_{so})} \\ m_c^* = \frac{1}{1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{so}} \right)} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 2.1.24})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{v-lh}(k) \approx -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*} - \frac{\beta}{E_g} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*} \right)^2 \\ \beta = -\frac{1 + \frac{E_g}{2\Delta_{so}}}{\left(1 - \frac{3E_g}{2E_p} \right)^2} \\ m_{lh}^* = \frac{E_g}{\frac{2E_p}{3} - E_g} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 2.1.25})$$

$$\left. \begin{aligned}
 E_{s0}(k) &\approx -\Delta_{s0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{s0}^*} - \frac{\gamma}{E_g} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{s0}^*} \right)^2 \\
 \gamma &= \frac{E_g(2E_g + \Delta_{s0})}{\Delta_{s0}(E_g + \Delta_{s0}) \left(1 - \frac{3(E_g + \Delta_{s0})}{E_p} \right)^2} \\
 m_{s0}^* &= \frac{E_g + \Delta_{s0}}{\frac{E_p}{3} - E_g - \Delta_{s0}}
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Eq. 2.1.26})$$

Le traitement du couplage spin-orbite avec seulement 4 bandes est insuffisant pour ajuster la structure de bande aux masses effectives expérimentales avec une seule énergie de Kane E_p . C'est pourquoi on associe en pratique des énergies de Kane différentes pour chaque bande. Les paramètres du modèles 8-bandes de Kane pour le GaAs à 0K sont donnés dans le **Tableau 2.1.2**.

Paramètres	BC	BV-LH	BV-SO
$E_g(\text{eV})$	1.52		
$\Delta_{s0}(\text{eV})$	0.34		
E_p	22.5	30	41.7
m^*	0.067	0.082	0.154
Facteur de non-parabolicité (α , β et γ)	-0.824	-3.8	10.8

Tableau 2.1.2. Paramètres à $T=0$ K du modèle 8-bandes de Kane pour le GaAs.

La valeur référence de E_p pour le GaAs à 0 K donnée par [8] obtenue à partir de modèles plus élaborés est de 28.9 eV, et dans la gamme de [25-29] eV à 300 K. Dans la **Fig. 2.1.2**, les structures de bande du modèle 8-bandes de Kane et des bandes paraboliques sont représentées. Leur comparaison montre l'importance de la non-parabolicité des bandes dès que l'on s'éloigne des extrema des bandes. Ce point sera essentiel pour l'étude des JTs présentée au **Chapitre 3**. Les modèles **k.p** peuvent être adapté pour prendre en compte les effets des contraintes sur la structure de bande [9] [10].

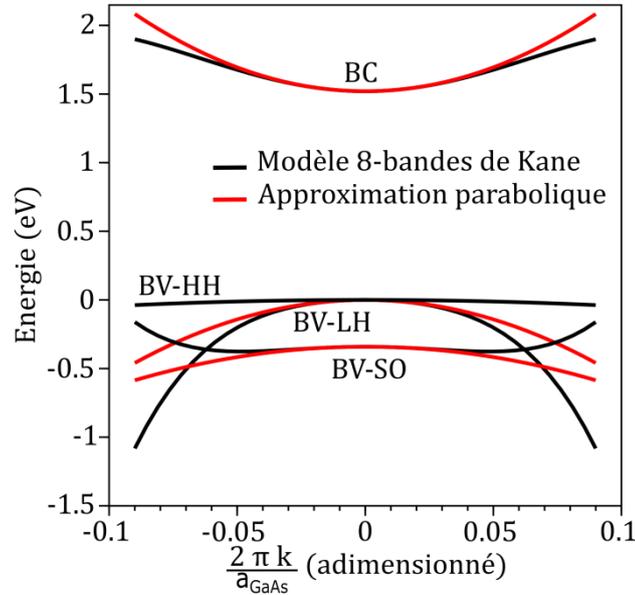


Fig. 2.1.2 Structures de bande (BV-LH, BV-HH, BV-SO, BC) données dans l'approximation parabolique (en rouge) et dans le modèle 8-bandes de Kane (en noir). La non-parabolicité des bandes est marquée quand on s'éloigne des extrema en Γ .

La structure de bande est fondamentale pour décrire le transport dans le semi-conducteur en présence d'un potentiel extérieur $U_{ext}(\mathbf{r})$ non-périodique. En considérant que le potentiel varie faiblement à l'échelle d'une cellule primitive, les solutions de l'équation précédente peuvent être obtenues en utilisant l'approximation des fonctions enveloppes. Les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ peuvent s'écrire alors sur la base connue des fonctions de Bloch $\varphi_{n,k}(\mathbf{r})$ de H_0 . Ceci permet alors de trouver l'équation des fonctions enveloppes, qui s'expriment à partir des valeurs supposées connues $E_n(\mathbf{k})$. Il est donc indispensable de connaître les relations de dispersion pour résoudre l'équation des fonctions enveloppes. Dans le cas particulier des relations paraboliques faisant intervenir la masse effective, l'approximation des fonctions enveloppes permet de déterminer les équations semi-classiques du transport des électrons dans le cristal lorsqu'un champ extérieur est appliqué. Ces dernières sont très largement utilisées en physique semi-classique du semi-conducteur. Pour plus d'informations sur les fonctions enveloppes, on peut se référer à l'ouvrage de G. Bastard [6] et au livre de T. Inn [11]. Les paramètres de la structure de bande du GaAs à 300 K utilisés dans ce travail de thèse sont récapitulés dans le **Tableau 2.1.2**.

Paramètres	BC	BV-LH	BV-SO
E_g (eV)	1.424		
Δ_{s0} (eV)	0.34		
E_p	[25-30]	[25-30]	N.I
m^*	0.063	0.082	0.154

Tableau 2.1.3. Paramètres à 300 K de la structure de bande du GaAs utilisé dans ce travail, en particulier pour les simulations de JTs GaAs présentées au **Chapitre 3**.

Partie II. L'effet tunnel interbande

II.1 L'effet tunnel et l'approximation WKB

L'effet tunnel à travers des barrières de potentiel est un mécanisme inhérent à la mécanique quantique : une particule peut accéder à une région qui lui est normalement hors d'accès (la barrière de potentiel) dans le cadre de la mécanique classique. Le mécanisme d'effet tunnel à travers une barrière rectangulaire de potentiel est d'abord brièvement rappelé, suivi de l'approximation semi-classique WKB qui permet de calculer la probabilité de transmission à travers une barrière de potentiel quelconque.

II.1.a. Cas de la barrière rectangulaire

Prenons le cas de la barrière rectangulaire de la **Fig. 2.II.1**, dont le potentiel $U(x)$ est donné par :

$$U(x) = 0 \text{ si } x < 0 \text{ ou } x > L$$

$$U(x) = U_0 \text{ pour } x \in [0, L]$$
(Eq. 2.II.1)

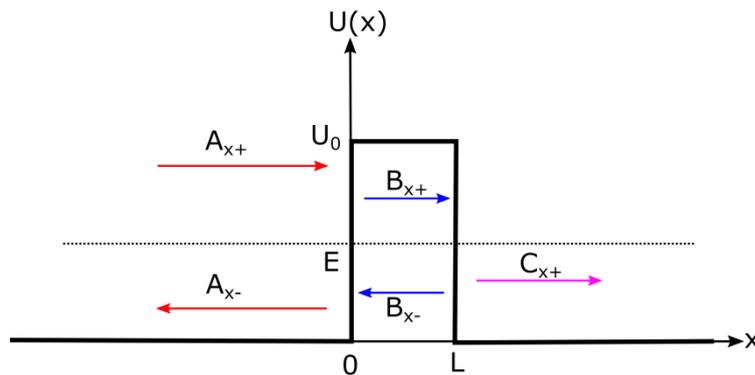


Fig. 2.II.1 Représentation de la barrière de potentiel qu'une particule quantique d'énergie $E < U_0$ peut traverser par effet tunnel.

Considérons une particule d'énergie $E < U_0$, représentée par une onde incidente d'amplitude A_{x+} qui vient frapper la barrière. Une partie de l'onde, d'amplitude A_{x-} est réfléchiée par la barrière en $x = 0$ et une partie de l'onde d'amplitude B_{x+} est transmise dans la barrière. De la même manière, à l'interface $x = L$, une partie de l'onde incidente d'amplitude B_{x+} est réfléchiée en une onde d'amplitude B_{x-} et l'autre partie est transmise en une onde d'amplitude C_{x+} .

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$
(Eq. 2.II.2)

Les solutions dans chaque région sont des ondes planes d'équations :

$$\psi(x) = \begin{cases} A_{x+} \exp(ik_A x) + A_{x-} \exp(-ik_A x) & \text{si } x < 0 \\ B_{x+} \exp(\kappa_B x) + B_{x-} \exp(-\kappa_B x) & \text{si } 0 < x < L \\ C_{x+} \exp(ik_C x) & \text{si } x > L \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.II.3})$$

où k_A, κ_B, k_C sont respectivement les vecteurs d'onde dans les régions A, B et C, donnés par :

$$k_A = k_C = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}} \quad (\text{Eq. 2.II.4})$$

$$\kappa_B = \sqrt{\frac{2m_0(U_0 - E)}{\hbar^2}} = -ik_B \quad (\text{Eq. 2.II.5})$$

k_B est un nombre complexe de partie imaginaire κ_B , l'onde dans la barrière est donc évanescente. Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première aux limites $x = 0$ et $x = L$ s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik_A & -ik_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{x+} \\ A_{x-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_B & -\kappa_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{x+} \\ B_{x-} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 2.II.6})$$

$$\begin{bmatrix} \exp(\kappa_B L) & \exp(-\kappa_B L) \\ \kappa_B \exp(\kappa_B L) & -\kappa_B \exp(-\kappa_B L) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{x+} \\ B_{x-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(ik_C L) \\ k_C \exp(ik_C L) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{x+} \\ C_{x+} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 2.II.7})$$

On peut alors exprimer la probabilité de transmission à travers la barrière de potentiel comme :

$$T = \frac{|C_{x+}|^2 v_T}{|A_{x+}|^2 v_I} \quad (\text{Eq. 2.II.8})$$

où v_T et v_I sont les vitesses de l'onde transmise et incidente respectivement. Comme le vecteur d'onde est le même dans les régions A et C, on a $v_T = v_I = \frac{\hbar k_{A,C}}{m_0}$

Après calcul, il vient :

$$T = \left(1 + \frac{U_0^2 \sinh(\kappa_B L)^2}{4E(U_0 - E)}\right)^{-1} \sim \left(\frac{4E(U_0 - E)}{U_0^2}\right) \exp(-2\kappa_B L) \text{ quand } E \ll U_0 \quad (\text{Eq. 2.II.10})$$

D'après la formule (Eq. 2.II.10), la probabilité de transmission est d'autant plus élevée que la barrière est fine.

II.1.b. Cas d'une barrière quelconque : l'approximation semi-classique WKB

Considérons maintenant une barrière de potentiel quelconque $U(x)$, comme celle de la **Fig. 2.II.2**. Afin de calculer rigoureusement la probabilité de transmission, l'équation de Schrödinger doit être résolue numériquement dans la barrière. L'approximation semi-classique WKB permet d'en avoir une valeur approchée. Pour une présentation détaillée de l'approximation WKB, on peut se référer aux ouvrages [12] [13].

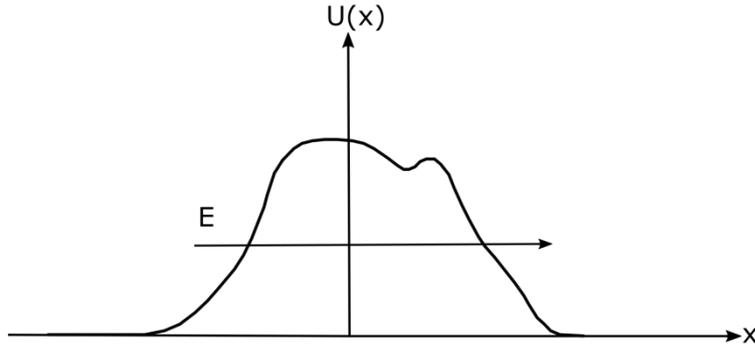


Fig. 2.II.2 Barrière de potentiel quelconque $U(x)$

Les solutions de l'équation de Schrödinger (Eq. 2.II.2) peuvent s'écrire :

$$\psi(x) = \exp(\phi(x)) \quad (\text{Eq. 2.II.11})$$

telles que la fonction $\phi(x)$ soit solution de:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \left(\frac{d\phi(x)}{dx}\right)^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2}(U(x) - E) \quad (\text{Eq. 2.II.12})$$

On peut alors écrire:

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = A(x) + iB(x) \quad (\text{Eq. 2.II.13})$$

Les termes $\exp\left(\int_{x_0}^x A(u)du\right)$ et $\int_{x_0}^x B(u)du$ sont l'amplitude et la phase de la fonction d'onde $\psi(x)$, et vérifient alors:

$$\frac{dA(x)}{dx} + A(x)^2 - B(x)^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2}(U(x) - E) \quad (\text{Eq. 2.II.14})$$

$$\frac{dB(x)}{dx} + 2A(x)B(x) = 0 \quad (\text{Eq. 2.II.15})$$

On peut ensuite utiliser l'approximation semi-classique, qui consiste à écrire l'amplitude et la phase de la fonction d'onde comme des développements limités en \hbar :

$$A(x) = \frac{1}{\hbar} \sum_n^{\infty} \hbar^n A_n(x) \quad (\text{Eq. 2.II.16})$$

$$B(x) = \frac{1}{\hbar} \sum_n^{\infty} \hbar^n B_n(x) \quad (\text{Eq. 2.II.17})$$

Au premier ordre, la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger dans la barrière est approximée sous la forme :

$$\psi(x) \approx \exp\left(\int_0^x \kappa(u) du\right) \quad (\text{Eq. 2.II.18})$$

où $\kappa(x) = \sqrt{\frac{2m_0(U(x)-E)}{\hbar^2}}$ est la partie imaginaire du vecteur d'onde dans la barrière.

La probabilité d'effet tunnel peut être approximée par :

$$T \approx \exp\left(-2 \int_0^L \kappa(u) du\right) \quad (\text{Eq. 2.II.19})$$

Cette expression au premier ordre est valable quand $\frac{dk(x)}{dx} \rightarrow 0$ et induit une condition "adiabatique": le potentiel doit varier "doucelement" à l'échelle de la longueur d'onde de de Broglie.

II.2 L'effet tunnel interbande et la structure de bande complexe

II.2.a. L'effet tunnel interbande

L'effet tunnel est fréquemment rencontré dans les composants semi-conducteurs. Il peut se produire dans une même bande (par exemple dans la bande de conduction à l'hétérojonction entre deux matériaux présentant un désalignement « offset » de bande), on parle alors d'effet tunnel intrabande. Il peut aussi se produire d'une bande à l'autre : l'électron traverse alors élastiquement par effet tunnel la bande interdite à partir d'une bande (par exemple la BC) et « émerge » dans une autre bande (resp. la BV-LH). Le gap se comporte alors comme une barrière de potentiel.

Une représentation semi-classique typique de l'effet tunnel interbande peut se faire à partir du « diagramme de bande » sous l'action d'un champ électrique extérieur F uniforme, comme présenté sur la **Fig. 2. II.3.a**. La courbure de bande induite par le champ F peut alors être suffisamment importante pour permettre un recouvrement ΔE en énergie des bandes de valence et de la bande de conduction. Un électron peut alors traverser la bande interdite par effet tunnel interbande. On peut en particulier distinguer des « chemins tunnel » pour une énergie donnée E auxquels on associe la distance $l_{\text{tunnel}} = x_2 - x_1$ telle que $E(x_1) = E(x_2)$, où x_1 et x_2 sont représentés sur la **Fig. 2. II.3.a**.

Dans un semi-conducteur direct, la majorité des transitions interbandes se produisent en Γ entre la BC et la BV-LH sans l'absorption ou l'émission d'un phonon. On parle alors d'effet tunnel interbande direct. On peut aussi avoir un effet tunnel interbande indirect $\Gamma - L$ ou $\Gamma - X$ qui nécessite alors l'intervention de phonons. Ces deux situations sont présentées sur la **Fig. 2.II.3.b**. Pour les jonctions tunnel fabriquées dans cette thèse à partir de matériaux à gap direct sur substrat (001), nous ne considérerons que l'effet tunnel interbande direct et unidirectionnel selon la direction x (001).

Pour modéliser l'effet tunnel interbande dans le semi-conducteur, il faut connaître la fonction d'onde évanescence de l'électron dans le gap du matériau. Ceci peut être fait à partir de la notion de structure de bande complexe.

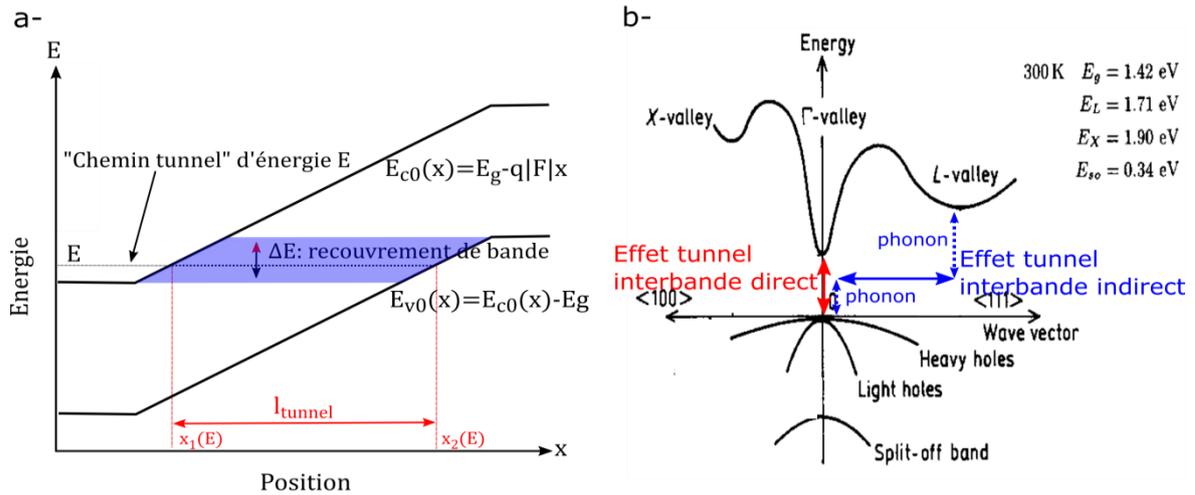


Fig. 2.II.3.a Vision semi-classique de l'effet tunnel interbande sur un diagramme de bande .**b** Illustration de l'effet tunnel interbande dans le semi-conducteur sur la structure de bande du GaAs [2].

II.2.b. La structure de bande complexe

Dans le cas du cristal « infini », les conditions limites de périodicité imposent que le vecteur d'onde k soit réel. En pratique, cette symétrie de translation est souvent brisée dans les composants, par exemple dans le cas de surfaces et d'interfaces, ou en présence d'un champ électrique. Prenons par exemple le cas d'une interface dans le plan yz . La symétrie de translation est brisée dans la direction x , mais on peut toujours définir dans la « tranche » de cristal une cellule unitaire périodique similaire à celle du cristal infini. On peut alors toujours écrire les solutions de l'équation de Schrödinger sous la même forme des fonctions de Bloch du cristal infini, mais la composante en x du vecteur d'onde peut maintenant être complexe. Ceci traduit le fait qu'il y a une probabilité non nulle qu'un électron injecté dans la "tranche" puisse la traverser par effet tunnel.

La structure de bande réelle du cristal « infini » peut alors être prolongée par la structure de bande complexe, qui donne les valeurs complexes de k_x pour une énergie E donnée et un vecteur d'onde $k_{\perp} = k_y + k_z$ donné. Pour une présentation plus précise de la structure de bande complexe, on peut se référer à [14] et à [15].

Celle-ci peut s'obtenir directement à partir de l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien $\mathbf{k.p}$. En considérant E l'énergie de l'électron dans la bande interdite, et que $k^2 = \text{Im}(k_x^2) + k_{\perp}^2$ (l'interface étant dans le plan yz , k_x est un imaginaire pur pour les électrons dans la bande interdite), la structure de bande complexe qui lie la BC et la BV-LH s'écrit:

➤ Pour le modèle 2-bandes :

$$\text{Im}(k_x) = \kappa_{2\text{-bandes}}(E, k_{\perp}) = \frac{1}{P} \sqrt{E(E - E_g) - k_{\perp}^2 P^2} \quad (\text{Eq. 2.II.20})$$

En posant $\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} = \frac{2E_P}{E_g}$, on obtient la relation 2-bandes symétrique de Kane, utilisée dans son modèle de l'effet tunnel interbande présenté à la suite :

$$\kappa_{\text{symétrique Kane}}(E, k_{\perp}) = \sqrt{\frac{4m_r^*}{E_g \hbar^2} \sqrt{E(E - E_g) - \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2 E_g}{4m_r^*}}} \quad (\text{Eq. 2.II.21})$$

➤ Pour le modèle 8-bandes de Kane :

$$\kappa_{8\text{-bandes}}(E, k_{\perp}) = \frac{1}{P} \sqrt{\frac{E(E - E_g)(E + \Delta_{so})}{\left(E + \frac{2\Delta_{so}}{3}\right)} - k_{\perp}^2 P^2} \quad (\text{Eq. 2.II.22})$$

Dans la **Fig. 2.II.4** les structures de bande complexes du GaAs à 0 K calculées pour $k_{\perp} = 0$ à partir de chaque modèle sont représentées. Pour le modèle 8-bandes de Kane, nous avons pris une valeur $E_p = \frac{1}{2}(E_{p,BC} + E_{p,BV-LH}) = 26.25 \text{ eV}$

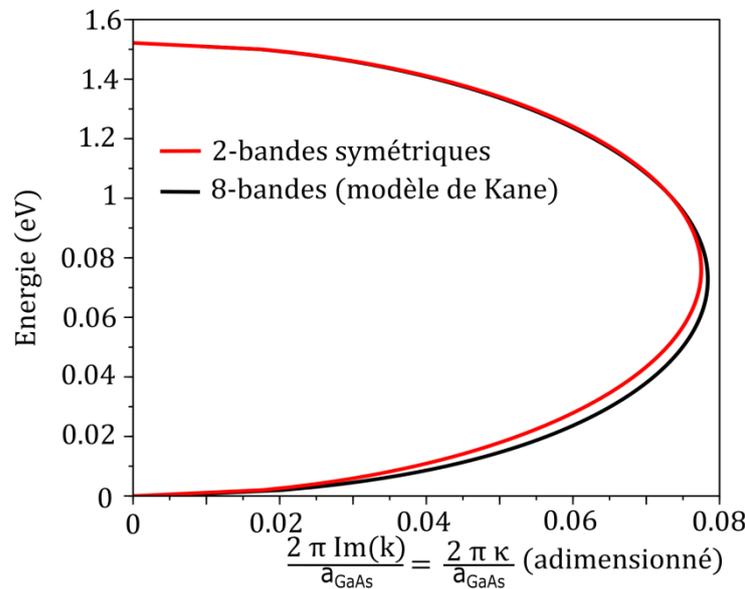


Fig. 2.II.4 Structure de bande complexe du GaAs à 0 K et $k_{\perp} = 0$ dans le modèle 2-bandes symétriques (en rouge) et dans le modèle 8-bandes de Kane (en noir).

On constate que les deux modèles sont très proches, mais que le modèle 8-bandes de Kane permet de rendre compte de la non-symétrie entre la BC et BV-LH.

Il est intéressant de regarder l'effet du vecteur d'onde transverse sur la probabilité d'effet tunnel interbande pour une particule d'énergie $E = E_x + E_{\perp}$. Dans le cas où $k_{\perp} \neq 0$, la partie imaginaire du vecteur d'onde complexe est plus petite, ce qui se traduit par une augmentation de la probabilité d'effet tunnel. Toutefois, cet effet est contrebalancé par l'épaisseur de la barrière qu'il doit traverser: un électron ayant un vecteur d'onde transverse non négligeable doit traverser une barrière avec une énergie de bande interdite plus importante, comme illustré sur la **Fig. 2.II.5.a et b**. Sa probabilité d'effet tunnel sera donc plus faible que celle d'un électron ayant un vecteur d'onde transverse nul ou négligeable. Ainsi, négliger l'effet du vecteur d'onde transverse dans le calcul de la probabilité d'effet tunnel peut la surestimer, et donc par conséquent surestimer la densité de courant tunnel.

Ainsi, en utilisant la structure de bande complexe, l'approximation WKB décrite précédemment peut être étendue de l'effet tunnel intrabande à l'effet tunnel interbande. On considère alors le vecteur d'onde imaginaire décrivant la structure de bande complexe dans la formule (Eq. 2.II.19).

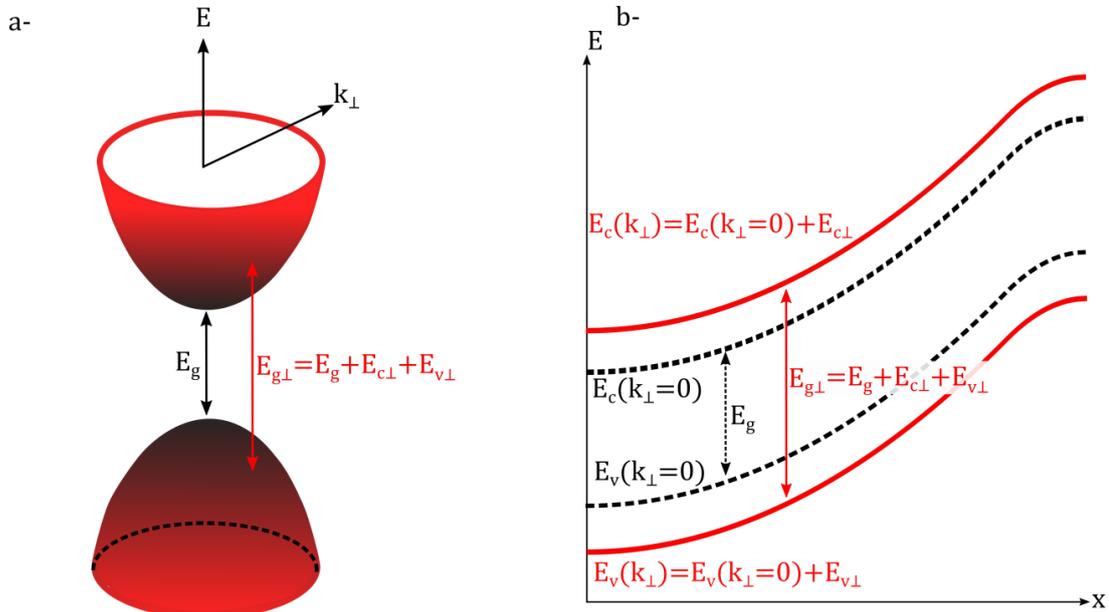


Fig. 2.II.5.a Représentation de l'effet du vecteur d'onde transverse k_{\perp} sur le gap du semi-conducteur **b.** Impact induit sur le diagramme de bande à partir duquel peut se produire un effet tunnel interbande élastique entre la BC et la BV-LH

II.3 Modélisation semi-classique de l'effet tunnel interbande

Nous présentons ici une revue des modèles d'effet tunnel interbande semi-classiques disponibles dans la littérature qui permettent de calculer la densité de courant tunnel en fonction de la tension. Ces modèles sont quasiment tous dérivés de la théorie de l'effet tunnel interbande de Kane, disponible dans les deux articles de référence suivants [16] [17], et que nous introduisons brièvement. Une très bonne explication de la procédure de Kane pour exprimer la probabilité d'effet tunnel est donnée dans la thèse de W. Vandenberghe [15].

II.3.a. Modèle local de Kane

Dans ses deux articles, Kane considère qu'un champ électrique F uniforme est appliqué sur le composant, ce qui correspond à la situation illustrée sur la **Fig. 2.II.3.a**. La densité de courant tunnel peut s'écrire selon la formule de Duke-BenDaniel [18], qui est un cas particulier du formalisme de Landauer-Büttiker :

$$J = \frac{q}{\pi\hbar} \int \frac{dk_{\perp}^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E, k_{\perp}) [f_c(E) - f_v(E)] \quad (\text{Eq. 2.II.23})$$

où $f_c(E)$ et $f_v(E)$ sont respectivement les distributions de Fermi-Dirac dans la BC et la BV. Kane utilise l'approximation des fonctions enveloppes pour exprimer les fonctions d'onde

solutions de cette équation de Schrödinger, puis la règle d'or de Fermi pour trouver la probabilité de transmission semi-classique :

$$T_{Kane}(E, k_{\perp}) = \frac{\pi^2}{9} \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \text{Im}(k_x(E, k_{\perp})) dx\right) \quad (\text{Eq. 2.II.24})$$

Hormis le préfacteur $\frac{\pi^2}{9}$, la probabilité d'effet tunnel est similaire celle obtenue avec l'approximation WKB. Kane utilise ensuite la relation 2-bandes symétrique de la formule (Eq. 2.II.21) pour calculer le vecteur d'onde imaginaire k_x .

En considérant que l'énergie de l'électron dans le gap par rapport à la bande de conduction est donnée par $E(x) = E_{c0}(x=0) - q|F|x$, et en prenant comme origine des énergies $E_{c0}(x=0) = E_g$, on obtient :

$$k_{\text{symétrique Kane}}(E, k_{\perp}) = \sqrt{\frac{m_r^*}{E_g \hbar^2} \sqrt{E_g^2 + E_g \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{m_r^*} - 4 \left(q|F|x - \frac{E_g}{2}\right)^2}} \quad (\text{Eq. 2.II.25})$$

A partir de l'équation (Eq. 2.II.24), Kane donne alors une expression analytique de la probabilité de transmission en intégrant sur un contour bien choisi :

$$T_{Kane}(E, k_{\perp}) = \frac{\pi^2}{9} \exp\left(-\frac{B_{Kane}}{F}\right) \exp\left(-2 \frac{E_{\perp}}{\bar{E}_{\perp Kane}}\right) \quad (\text{Eq. 2.II.26})$$

$$B_{Kane} = \frac{\pi m_r^{*\frac{1}{2}} E_g^{\frac{3}{2}}}{2q\hbar} \quad (\text{Eq. 2.II.27})$$

$$\bar{E}_{\perp Kane} = \frac{2q\hbar F}{\pi m_r^{*\frac{1}{2}} E_g^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Eq. 2.II.28})$$

L'intégration selon dk_{\perp}^2 de l'expression peut alors se faire immédiatement, et la densité de courant tunnel globale est donc obtenue sous la forme :

$$J_{Kane} = \int_0^{\Delta E} dE A_{Kane}(F) \exp\left(-\frac{B_{Kane}}{F}\right) [f_c(E) - f_v(E)] \quad (\text{Eq. 2.II.29})$$

$$A_{Kane}(F) = \frac{q^2 BF}{9\pi^2 \hbar E_g^2} \quad (\text{Eq. 2.II.30})$$

On peut convertir la densité de courant tunnel en un taux de génération G_T d'électrons dans la BC au point x_1 et de trous dans la BC au point x_2 en utilisant :

$$G_T(E) = |F| \frac{\Delta J(E)}{\Delta E} \quad (\text{Eq. 2.II.31})$$

De l'équation (Eq. 2.II.23), il vient alors :

$$G_T(E) = \frac{q|F|}{4\pi^3\hbar} 2\pi \int_0^{+\infty} dk_{\perp} k_{\perp} T(E, k_{\perp}) \quad (\text{Eq. 2.II.32})$$

Ces taux de génération peuvent alors être incorporés dans les équations de continuité des modèles drift-diffusion, ce qui permet de coupler l'effet tunnel interbande avec d'autres mécanismes de transport dans les semi-conducteurs. Une expression globale du taux de génération peut même être donnée en fonction du gap et de la masse effective réduite du matériau et du champ uniforme appliqué :

$$G_T = \frac{q^2|F|^2\sqrt{m_r^*}}{18\pi\hbar^2\sqrt{E_g}} \exp\left(-\pi\frac{\sqrt{m_r^*}E_g^{\frac{3}{2}}}{2q\hbar|F|}\right) \quad (\text{Eq. 2.II.33})$$

II.3.b. Elaboration à 4-bandes : Modèle local de Pan

Le modèle de Kane permet d'obtenir des expressions semi-analytiques de la densité de courant tunnel, mais il est fondé sur l'approximation d'un champ électrique uniforme au sein du composant et sur la relation 2-bandes symétrique de Kane. Cette dernière relation est peu réaliste dans le cas de nombreux semi-conducteurs III-V, où la BC et la BV-LH ne sont pas symétrique et possèdent des valeurs des masses effectives m_c^* et m_{v-lh}^* assez différentes.

Afin de prendre en compte cette asymétrie tout en conservant des expressions semi-analytiques, le modèle d'effet tunnel interbande de Kane a été récemment amélioré (2014) par Pan et al. [19] en se basant sur la structure de bande complexe issue du modèle 8-bandes de Kane. Les relations du modèle précédent sont corrigées alors en fonction des termes de non-parabolicité B_{NP} et $A_{NP}(F)$:

$$B_{NP} = \frac{\pi m_r^{\frac{1}{2}} E_g^{\frac{3}{2}}}{2q\hbar} \sqrt{\frac{(5 + 4 \Delta_{so}/E_g) (1 + 2 \Delta_{so}/E_g)}{(2 + 2 \Delta_{so}/E_g) (3 + 4 \Delta_{so}/E_g)}} \quad (\text{Eq. 2.II.34})$$

$$A_{NP}(F) = \frac{q^2 B_{NP} F}{9\pi^2 \hbar E_g^2} + \frac{q^3 F^2}{18\pi^2 \hbar E_g^2} \quad (\text{Eq. 2.II.35})$$

$$J_{NP} = \int_0^{\Delta E} dE A_{NP}(F) \exp\left(-\frac{B_{NP}}{F}\right) [f_c(E) - f_v(E)] \quad (\text{Eq. 2.II.36})$$

II.3.c. Champ électrique non-uniforme : modèle NLBBT

Dans les modèles précédents, l'approximation d'un champ électrique uniforme F dans le composant permet d'obtenir des expressions semi-analytiques. Cette approximation est toutefois très forte, puisque le champ électrique n'est jamais uniforme et peut même varier fortement spatialement, comme c'est le cas sur la **Fig. 2.II.5.b** par exemple ou pour une JT. Afin de prendre en compte la distribution spatiale du champ électrique, on peut intégrer numériquement la probabilité de transmission $T(E, k_{\perp})$ à partir de l'approximation WKB selon chaque "chemin tunnel" d'énergie E selon dk_{\perp}^2 . Cette double intégration numérique est malheureusement très lourde en termes de charge de calcul. Une manière de contourner ce problème est de négliger la variation selon k_{\perp} dans le calcul de la probabilité d'effet tunnel, ce qui permet de séparer les variables dans l'intégrale (Eq. 2.II.23). Il faut alors aussi faire l'approximation des bandes paraboliques, et supposer que $m_c^* \approx m_{v-lh}^* = 2m_r^*$

En effet, en supposant $k_{\perp} = 0$ et les approximations préalablement citées, il vient :

$$J = \frac{4 \pi q 2m_r^*}{h^3} \int_0^{\Delta E} dE_x T(E_x, k_{\perp} = 0) \int_{-\infty}^{+\infty} dE_{\perp} [f_c(E_x, E_{\perp}) - f_v(E_x, E_{\perp})] \quad (\text{Eq. 2.II.37})$$

On a alors :

$$\begin{aligned} N(E_x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE_{\perp} [f_c(E_x, E_{\perp}) - f_v(E_x, E_{\perp})] \\ &= k_B T \ln \left(\frac{1 + \exp\left(q \frac{F_1 - E_x}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(q \frac{F_2 - E_x}{k_B T}\right)} \right) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.II.38})$$

où F_1 et F_2 sont les niveaux de Fermi de chaque côté du composant. Le terme $N(E_x)$ est couramment appelé "supply-function", et l'expression (Eq. 2.II.37) donnée ci-dessus est aussi connue sous le nom de modèle de Tsu-Esaki. Cette expression est très largement utilisée dans les logiciels TCAD commerciaux *Silvaco Atlas* et *Sentaurus Devices* sous le nom de « Non-Local Band-to-Band Tunneling » (*NLBBT*) (le terme non-local venant de la prise en compte de la non-uniformité du champ électrique sur l'intégralité du "chemin tunnel"). Nous l'appellerons le modèle NLBBT dans cette thèse.

II.3.d. Bilan sur la modélisation semi-classique de l'effet tunnel interbande

Les trois modèles semi-classiques présentés ci-dessus sont très intéressants sur l'aspect du temps de calcul numérique, car ils se dérivent en expressions semi-analytiques où sous forme d'intégrale simple à calculer numériquement. Il est alors aisé de les implémenter dans des modèles de drift-diffusion, ce qui permet ainsi de combiner l'effet tunnel interbande avec d'autres phénomènes physiques. Leur utilisation pour la simulation de MJSCs est donc très intéressante. Cependant, aucun des trois modèles proposés ne peut prétendre à modéliser de façon complète et précise l'effet tunnel interbande pour tout type de composant, tout d'abord parce qu'ils reposent sur l'approximation semi-classique WKB (ou des dérivés de l'approximation WKB) dont le domaine d'application est restreint. Ensuite, le modèle de Kane et son élaboration à 8-bandes de Pan sont fondés sur l'approximation d'un champ électrique uniforme, et le modèle NLBBT prend certes en compte les variations du champ électrique mais néglige en contrepartie l'effet du vecteur d'onde transverse et est basé sur l'approximation des bandes paraboliques.

L'effet tunnel interbande étant un effet purement quantique, les modèles de transport quantique comme ceux fondés sur le formalisme de Keldysh [20] des fonctions de Green hors-équilibre (NEGF pour *Non-Equilibrium Green's Functions*) conduisent à des simulations plus précises de ce phénomène [21], mais sont en contrepartie beaucoup plus compliqués à développer et nécessitent des temps de calcul considérables. Pour la simulation de JTs GaAs, nous avons implémenté sous *Scilab* et étudié les trois modèles semi-classiques présentés dans cette partie. Dans le cadre d'une collaboration avec Y. Claveau et N. Cavassilas de l'IM2NP-Marseille, nous avons aussi utilisé des simulations quantiques fondées sur le formalisme NEGF couplé à un modèle $\mathbf{k.p}$ 6-bandes.

Partie III. La Jonction Tunnel

La jonction tunnel est un composant dont le fonctionnement est fondé sur le mécanisme d'effet tunnel interbande. Il s'agit d'une jonction P++/N++ entre deux semi-conducteurs dégénérés, ce qui permet d'obtenir un diagramme de bande à l'équilibre où la BC et de la BV se recouvrent, comme présentée sur la **Fig. 2.II.5.b**. La première démonstration de l'effet tunnel interbande dans des JTs semi-conductrices a été réalisée en 1958 par L. Esaki [22]. Elles étaient fabriquées à partir de Ge dopé n++ à $\sim 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et dopé p++ à $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les densités de courant tunnel maximales ne sont pas indiquées (seul le courant est donné), mais leurs performances au cours du temps se sont dégradées seulement de 3.3 %, 50 ans après leur fabrication [23].

III.1 Mécanismes et caractéristique J-V

Les JTs présentent des caractéristiques *J-V* particulières, avec notamment une zone de résistance négative (NDR pour Negative Differential Region) où la densité de courant diminue quand la tension augmente. La caractéristique *J-V* se comprend aisément en analysant l'évolution des diagrammes de bande lorsqu'un potentiel V_{app} est appliqué aux bornes du composant, comme présenté dans les **Fig. 2.III.1 à 2.III.4**. Le composant pris ici comme exemple est une JT GaAs p++ $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ / n++ $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dont le potentiel est calculé (à 300 K) selon l'approximation de déplétion explicitée en **Partie IV du Chapitre 3**. Les quasi-niveaux de Fermi sont notés F_n et F_p .

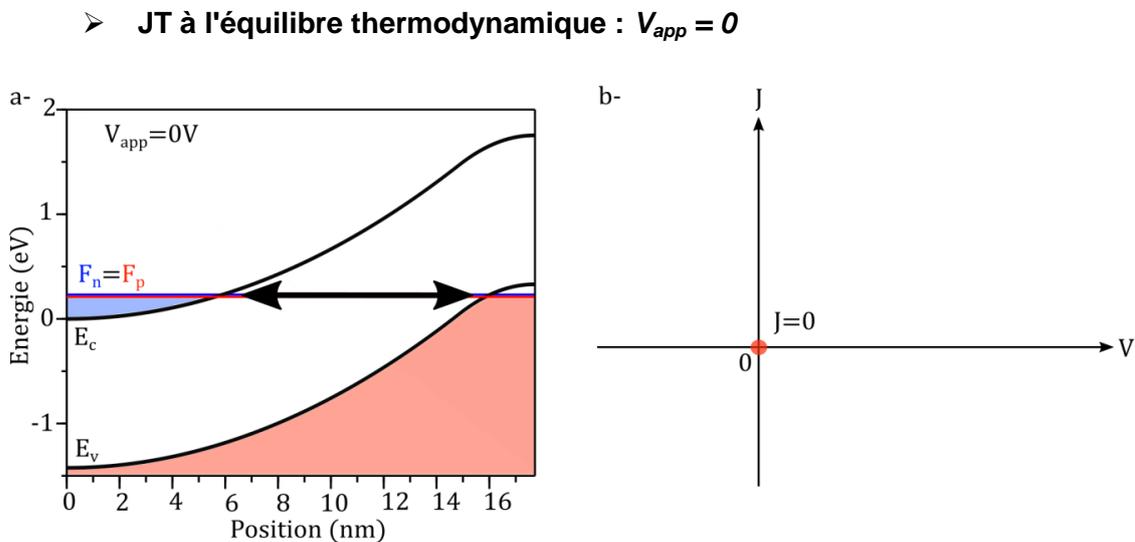


Fig. 2.III.1.a Diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique (300K) de la JT GaAs décrite dans le texte .**b** Point de fonctionnement correspondant à $V=0$ sur la caractéristique *J-V*

La probabilité d'effet tunnel n'est pas négligeable, mais autant d'électrons vont traverser la bande interdite par effet tunnel de la BV vers la BC que d'électrons de la BC vers la BV. Le courant global est donc nul.

➤ **JT en polarité inverse : $V_{app} < 0$**

La barrière de potentiel devient plus fine, donc la probabilité d'effet tunnel augmente. Une densité de courant $J < 0$ importante va donc traverser la JT à partir des états occupés de la région P vers les états libres de la région N.

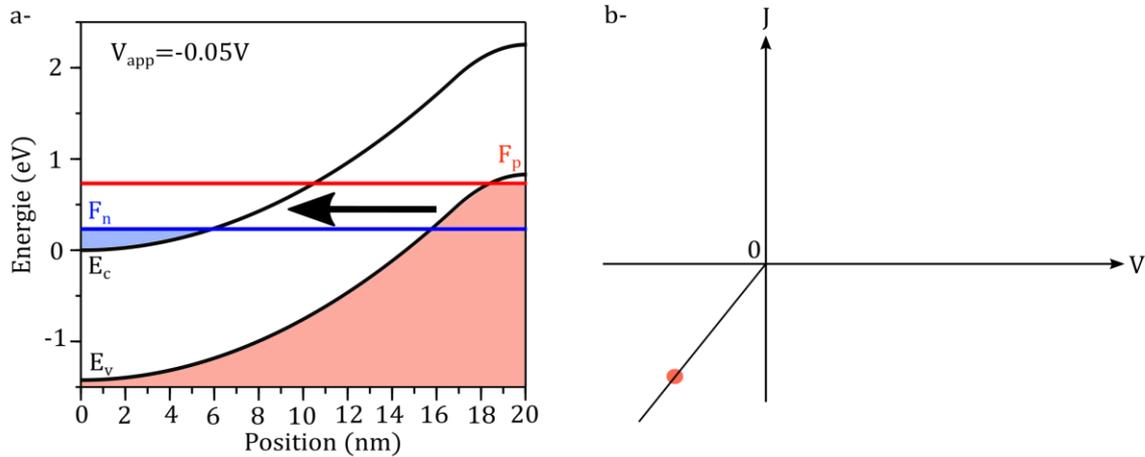


Fig. 2.III.2.a Diagramme de bande de la JT GaAs en polarité inverse $V_{app} = -0.05 V$. **b** Point de fonctionnement correspondant à $V < 0$ sur la caractéristique J-V

➤ **JT en "régime tunnel" : $0 < V_{app} < V_{vallée}$**

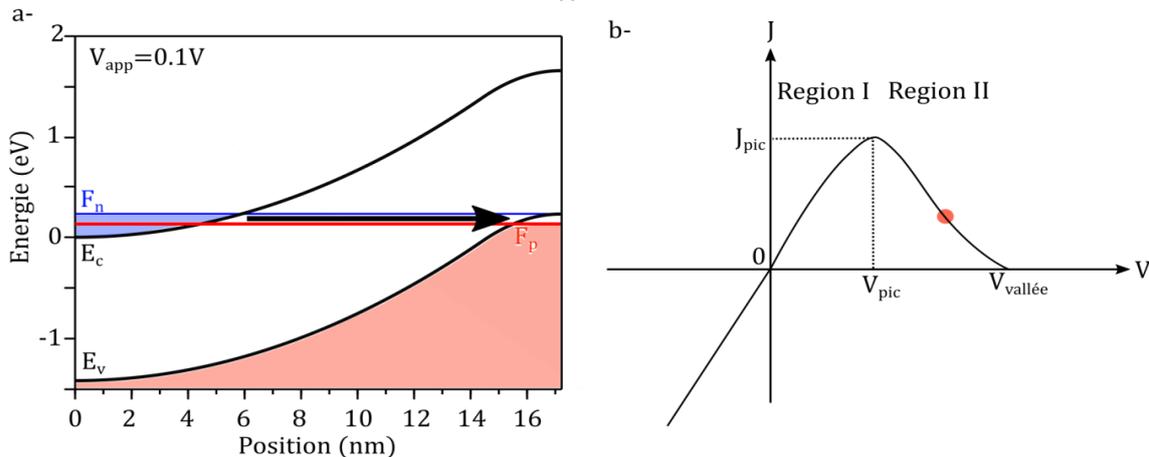


Fig. 2.III.3.a Diagramme de bande de la JT GaAs en régime tunnel à $V_{app} = 0.1 V$. **b** Point de fonctionnement correspondant à $0 < V_{app} < V_{vallée}$ sur la caractéristique J-V

Des électrons des états occupés de la région N peuvent traverser la bande interdite vers des états libres de la région P, il en résulte donc une densité de courant $J > 0$. Dans une première région (la **région I** sur le graphique) à faible tension, celle-ci peut être très forte: c'est donc une zone de très faible résistivité. Quand la tension augmente (dans la **région II** du graphique), la barrière de potentiel devient de plus en plus large et donc la probabilité d'effet tunnel diminue. La densité de courant atteint alors un maximum pour une tension V_{pic} , et ce maximum est connu sous le nom de densité de courant pic J_{pic} . Pour de plus hautes tensions, la probabilité d'effet tunnel et donc la densité de courant diminue (c'est la zone de résistance négative) ensuite de manière importante jusqu'à devenir nulle pour $V = V_{vallée}$, le minimum de tension dans cette région étant connu comme "la vallée" de la JT. En pratique, le courant n'est pas tout à fait nul dans cette région grâce à des niveaux localisés dans la bande interdite qui permettent un effet tunnel "inelastique" assisté par les défauts.

➤ **JT en "régime jonction pn" : $V_{app} > V_{vallée}$**

Pour des tensions plus importantes $V_{app} > V_{vallée}$, on retrouve un comportement de jonction pn classique, où les électrons passent la barrière de potentiel par diffusion.

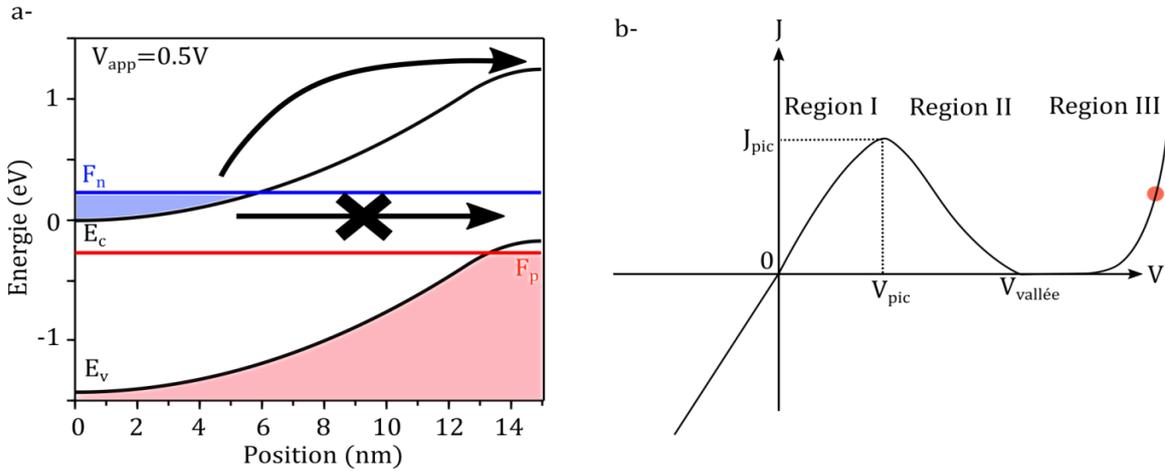


Fig. 2.III.4.a Diagramme de bande de la JT GaAs en régime "jonction pn" .**b** Point de fonctionnement correspondant à $V > V_{vallée}$ sur la caractéristique J-V

III.2 La densité de courant pic et la JT de type II

La densité de courant pic J_{pic} est un très bon indicateur des performances de la JT, et nous verrons en **Partie III** du **Chapitre 3** que c'est en fait la seule grandeur expérimentale réellement accessible, du fait des résistances séries parasites dans les composants de mesures. Le modèle de Kane de l'effet tunnel interbande donne une loi d'évolution de la densité de courant pic de la JT en fonction du dopage et de E_g :

$$J_{pic} \propto \exp\left(-\frac{E_g^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{N_{eff}}}\right) \text{ avec } N_{eff} = \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} \quad (\text{Eq. 2.III.1})$$

N_a et N_d sont les niveaux de dopages de type p et de type n respectivement de la JT. On constate que plus le gap est petit et le dopage effectif N_{eff} est grand, plus le J_{pic} est grand. On peut aisément montrer que le dopage effectif est très fortement limité par le plus petit dopage. Par exemple dans le cas où $N_d < N_a$, il ne sert à rien d'augmenter N_a pour augmenter les performances de la JT, il faut plutôt augmenter N_d ou jouer sur le gap du matériau. Dans les deux cas, il s'agit d'augmenter la probabilité d'effet tunnel en réduisant la taille de la barrière de potentiel. Celle-ci peut être nettement diminuée en incorporant une hétérojonction de type II et donc en fabriquant une HétéroJonction Tunnel (H-JT). Les décalages de bandes des matériaux ΔE_c et ΔE_v sont tels que le raccord de bande à l'hétérojonction est décalé, comme présenté sur la **Fig. 2.III.5.a** pour l'exemple du système InGaAs/GaAsSb. Comme il est visible sur la **Fig. 2.III.5.b**, le gap effectif $E_{g_{eff}}$ de la barrière de potentiel de la H-JT n++ InGaAs / p++ GaAsSb est alors plus petit que celui de la JT GaAs, et la distance que doivent traverser les charges par effet tunnel est diminuée. L'effet tunnel interbande peut même être spontané dans le cas d'une hétérojonction de type III (où il y a un recouvrement en énergie de la BC et de la BV), comme c'est le cas pour le système InAs/GaSb.

Si l'effet tunnel interbande direct est largement utilisé pour expliquer le fonctionnement des JTs, il y a toutefois un débat dans la littérature sur la prédominance de ce mécanisme. En effet, d'autres mécanismes d'effets tunnels sont susceptibles de se produire dans les JTs, comme l'effet tunnel interbande indirect ou l'effet tunnel assisté par les défauts. Nous y reviendrons au **Chapitre 3**.

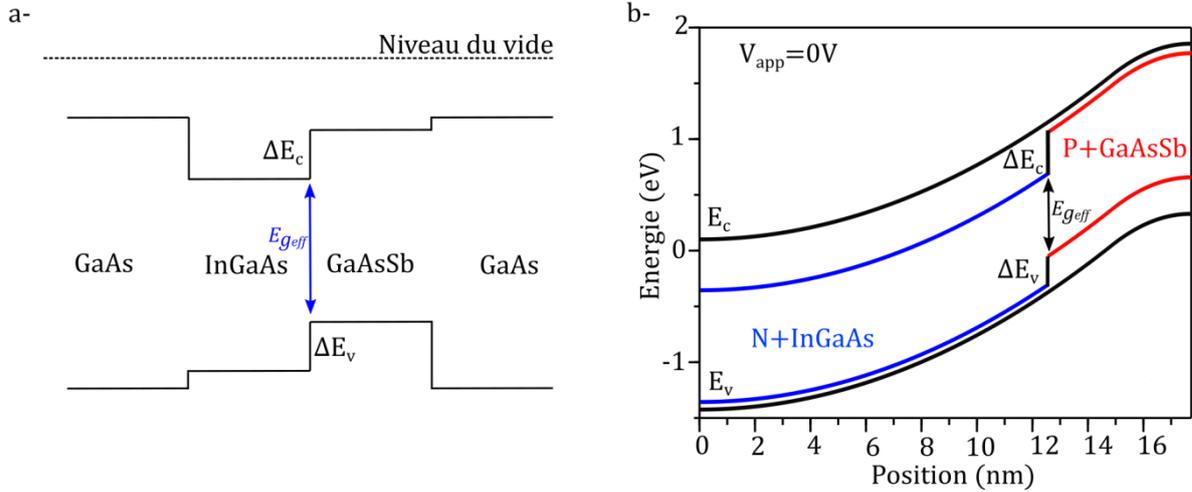


Fig. 2.III.5.a Représentation des décalages de bandes pour une hétérojonction GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs. Les valeurs ΔE_c et ΔE_v peuvent être trouvées dans [24]. **b** Comparaison du diagramme de bande d'une JT GaAs (en noir) et d'une H-JT n++ InGaAs / p++ GaAsSb (en couleur), qui permet de visualiser l'intérêt de l'hétérojonction de type II pour favoriser l'effet tunnel interbande dans le composant.

III.3 Circuit électrique équivalent et applications

Le circuit électrique équivalent simplifié de la JT est donné sur la **Fig. 2.III.6**, il se compose de la résistance de la JT R_{JT} et de sa capacité C_{JT} , ainsi que d'une résistance série parasite $R_{par.série}$ et d'une inductance $L_{série}$, qui sont dues aux éléments parasites en série du circuit (résistivité et inductance des couches, du circuit de mesure...)

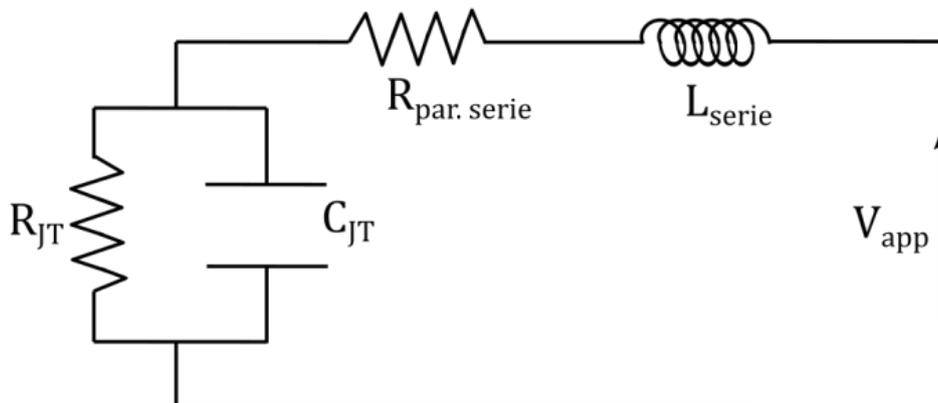


Fig. 2.III.6 Circuit électrique équivalent simplifié d'une JT

Ces composants parasites rendent difficile la mesure de la résistance intrinsèque de la JT R_{JT} , qui est une grandeur importante pour les applications dans les MJSCs. Ils vont en effet provoquer des instabilités de mesure et biaiser la mesure de R_{JT} . On peut montrer que le critère de stabilité de la mesure est [25] :

$$\frac{L_{série}}{C_{JT}R_{JT}^2} < \frac{R_{par.série}}{R_{JT}} < 1 \quad (\text{Eq. 2.III.2})$$

Plus R_{JT} est faible comparé à $R_{par.série}$, plus la mesure de la JT est instable. Comme nous le montrerons en partie III du Chapitre 3, la densité de courant pic est en fait la seule grandeur indicatrice des performances de la JT accessible expérimentalement sans artefacts.

La résistance négative de la JT lui ouvre des applications en tant qu'oscillateurs et amplificateurs. On peut aussi remarquer que la JT "transforme" des électrons en trous ou inversement avec une résistance très faible quand elle est polarisée avec des tensions $V < V_{pic}$. Cette capacité lui donne une importance capitale dans les MJSCs, mais aussi pour d'autres composants opto-électroniques comme les VCSELs.

Partie IV. L'effet photovoltaïque et les MJSCs

Dans cette partie, les concepts de base du fonctionnement des cellules solaires sont introduits brièvement, à partir de l'ouvrage de Peter Würfel [26] auquel le lecteur peut se référer pour une description plus précise sur la physique des cellules solaires. Le but de cette partie est de rappeler la limite d'efficacité de Shockley-Queisser ainsi que la structure standard d'une cellule solaire simple jonction PN, afin de montrer ensuite le gain potentiel apporté par une architecture à multi-jonction. Nous avons implémenté les formules de Shockley-Queisser sous *Scilab* afin de calculer la combinaison de gap optimale pour les MJSCs sur substrat GaAs et surtout pour juger simplement de l'impact des JTs fabriquées dans cette thèse sur le rendement de la MJSCs. Le spectre solaire de référence utilisé ici est le spectre AM1.5G, d'une puissance surfacique de 1000 W/m², et qui est présenté sur la **Fig. 2.IV.1**.

IV.1 L'Effet PV dans les jonctions pn

IV.1.a. Principe

Le principe d'une cellule solaire à base de semi-conducteur est de convertir l'énergie des photons incidents du rayonnement thermique du soleil en une énergie électrique par la création de paires électrons/trous dans le matériau. Elle se fait par l'absorption des photons du spectre solaire, et dépend donc du gap du matériau. Il s'agit alors de séparer et d'extraire le maximum de ces charges de la région absorbante de la cellule solaire (et donc de limiter les recombinaisons électron/trou) vers un circuit extérieur tout en limitant les pertes d'énergie électrochimique. Comme il est très bien expliqué dans [26] en analogie avec une cellule solaire « chimique », cela est fait en utilisant des membranes semi-perméables aux électrons ou aux trous de chaque côté de l'absorbeur, ces membranes étant pour des semi-conducteurs un matériau dopé n (membrane perméable aux électrons) et un matériau dopé p (membrane perméable aux trous). Le gradient de potentiel électrochimique (quasi-niveaux de Fermi) dans la cellule solaire sous illumination génère une tension et un courant dans le dispositif, qui permet donc d'extraire une énergie électrique. Il s'agit de l'effet photovoltaïque, qui découle de l'effet photoélectrique découvert en 1839 par E. Becquerel et qui fut expliqué en 1905 par A. Einstein (Prix Nobel 1921).

La jonction pn est le moyen le plus utilisé pour séparer les charges, et la limite théorique de Shockley-Queisser [27] est basée sur l'étude de ce composant formé d'un seul matériau par l'équilibre détaillé (« *detailed balance model* ») des pertes principales, comme il est précisé ci-après.

IV.1.b. Limite de Shockley-Queisser et structure d'une cellule solaire pn GaAs

Les pertes considérées dans le calcul de la limite de Shockley-Queisser (SQ) sont les pertes par transmission, les pertes par thermalisation des porteurs chauds et les pertes des recombinaisons radiatives. Ces dernières sont, dans le meilleur des cas, les seules pertes par recombinaison dans le matériau. Les formules permettant de calculer la limite de SQ sont aisément trouvables dans la littérature. Dans cette partie, nous traitons le cas d'une cellule solaire formée uniquement de GaAs.

Les pertes par non-absorption des photons d'énergie inférieure au gap et les pertes par thermalisation sont représentées sur la **Fig. 2.IV.1.a**, ainsi que la partie exploitée du spectre solaire (en rouge). Les pertes radiatives ne sont pas directement visibles sur le graphique. La caractéristique *J-V* idéale (sans perte résistive) théorique est donnée dans la **Fig. 2.IV.1.b**. La cellule solaire GaAs a une efficacité théorique maximale de 32.6%, avec une densité de courant de court-circuit de $J_{SC} = 31.9 \text{ mA/cm}^2$ et au point de fonctionnement $J_{fonct.} = 30.9 \text{ mA/cm}^2$, une tension de circuit ouvert de $V_{OC} = 1.15 \text{ V}$ et au point de fonctionnement de $V_{fonct.} = 1.06 \text{ V}$ et un facteur de forme $FF = 0.891$.

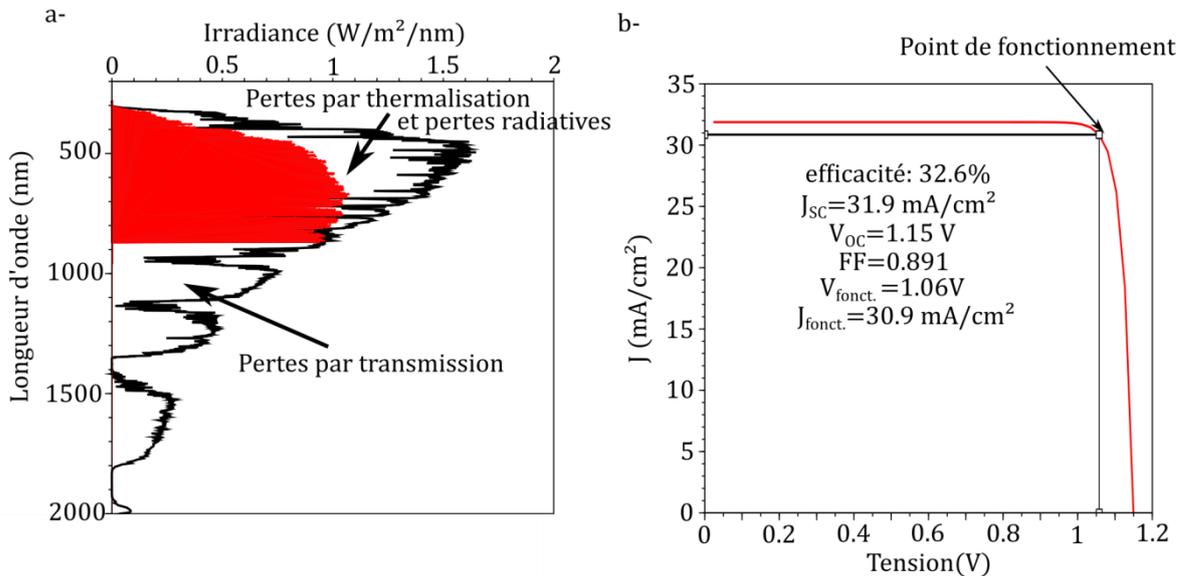


Fig. 2.IV.1.a Exploitation du spectre solaire AM1.5G par une cellule solaire GaAs selon la limite de SQ. **.b** Propriétés et caractéristique *J-V* de la cellule solaire GaAs.

Dans le calcul de la limite de SQ, les recombinaisons non-radiatives ne sont pas considérées : les recombinaisons en surface dépendent principalement de la structure de la cellule solaire et de l'état de la surface tandis que les recombinaisons en volume dépendent principalement de la qualité du matériau (dislocations, impuretés, niveaux profonds). Dans ce dernier cas, c'est le temps de vie (ou de manière équivalente la longueur de diffusion) des porteurs minoritaires qui est la propriété physique à considérer. Les pertes électriques (résistives) ainsi qu'optiques (réflexion en surface) ne sont pas non plus considérées, et dépendent principalement des procédés technologiques de fabrication et de l'architecture de la cellule. Pour le spectre solaire AM1.5G, la limite théorique maximale de SQ est de ~33.7% pour un matériau idéal de gap 1.34 eV.

La jonction pn est formée d'une base et d'un émetteur, l'émetteur étant le plus proche de la surface. Celui-ci est plus fortement dopé que la base et beaucoup plus fin. En effet, la

plupart des excitons vont être générées proches de la surface, et il faut donc rapidement les séparer par un gradient de potentiel électrochimique important proche de la surface. La base épaisse permet d'absorber les photons transmis par l'émetteur, et ceci assez loin de la jonction pn. Son faible dopage permet donc d'étendre le gradient de potentiel électrochimique loin dans la base pour séparer ces charges tout en limitant les recombinaisons non radiatives (le temps de vie des porteurs minoritaires étant plus important quand le dopage diminue). Deux hétérojonctions sont formées grâce aux couches *BSF* (*Back Surface Field*) et *Window* dans les régions de type p et de type n afin de bloquer les porteurs minoritaires grâce à leurs décalage de bande par rapport au GaAs. Enfin une couche de contact très fortement dopée est épitaxiée au sommet de la structure pour optimiser le contact ohmique, du métal est déposé en face arrière et une grille métallique est déposée en face avant avec un anti-reflet. Nous reviendrons sur cette structure au **Chapitre 5**, où la fabrication de cellules solaire est détaillée (cf **Fig. 5.II.3.a**).

IV.2 Application aux MJSCs

Comme présenté en introduction de ce manuscrit, le principe des MJSCs est de combiner au sein d'une même structure des matériaux de gaps différents permettant une meilleure exploitation du spectre solaire en limitant les pertes par transmission et thermalisation. Dans le cadre de cette thèse, les architectures de MJSCs utilisées sont à deux terminaux, c'est-à-dire que les sous-cellules sont connectées en série. Afin d'obtenir une efficacité maximale du composant, il est donc nécessaire d'avoir un parfait accord de courant dans l'ensemble de la structure, ce qui est illustré ci-après à partir des simulations sous *Scilab*. La JT permettant la connexion en série des sous-cellules a aussi une influence importante sur l'efficacité de la cellule, et doit répondre à un cahier des charges exigeant qui est décrit dans cette partie.

IV.2.a. Combinaison de gaps optimale et accord de courant dans la MJSC

Le modèle « *detailed balance* » utilisé précédemment pour déterminer la limite de SQ peut être aisément étendu à l'architecture des MJSCs en considérant pour chaque sous-cellule uniquement le spectre solaire transmis par la cellule supérieure. Nous considérons donc dans cette partie la MJSC GaInP/GaAs/ « matériau à 1eV » à 1-soleil. On exclut pour l'instant l'influence optique et électrique de la JT (on suppose donc une connexion en série parfaite entre chaque sous-cellule). Les indices optiques utilisés pour le GaAs et le GaInP sont respectivement donnés par Palik [28] et Schubert et al. [29].

Comme présenté sur la **Fig. 2.IV.2.a** et **.b**, le modèle permet de montrer que l'efficacité maximale de la MJSC est de 49.2% à 1-soleil en ajoutant une sous-cellule inférieure de gap 1 eV. L'accord de courant est alors obtenu en optimisant les épaisseurs de GaInP et GaAs à respectivement 535 nm et 3400 nm. Le modèle peut être facilement amélioré pour prendre en compte l'absorption des couches *Window* et *BSF*. La tension de circuit ouvert dans le composant est alors de 3.17 V et la densité de courant de court-circuit est de 15.5 mA/cm². En première approximation, la densité de courant de court-circuit sous un flux solaire concentré de 1000-soleils peut être estimée comme étant de ~15.5 A/cm². Il convient de préciser la concentration du flux solaire n'influe pas que sur la densité de courant de fonctionnement du composant, mais sur l'ensemble de la limite de SQ [27] et en particulier sur le V_{OC} . L'efficacité à 1000-soleils de la MJSC est donc différente de celle à 1-soleil. L'impact des JTs est exposé dans la partie suivante.

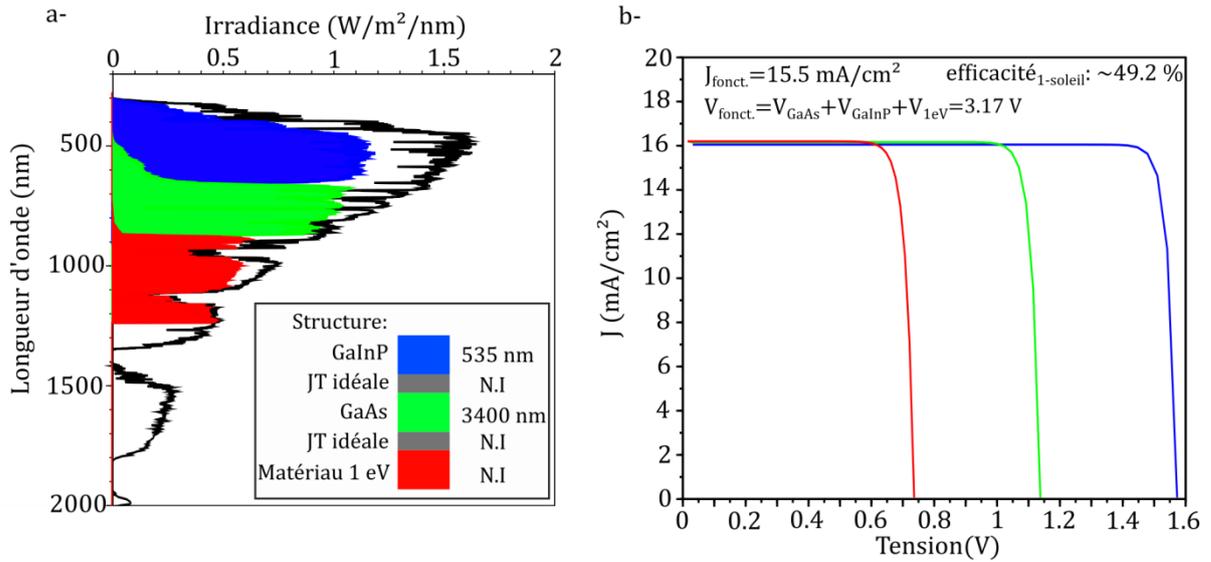


Fig. 2.IV.2.a Exploitation théorique à 1-soleil du spectre solaire par une MJSC InGaP/GaAs/ « matériau à 1 eV » dont la structure est donnée en insert. **b** Propriétés de la MJSC et caractéristiques J-V de chaque sous-cellule correspondante.

IV.2.b. La JT dans les MJSCs

L'application visée dans cette thèse (cellule solaire 3-jonctions InGaP/GaAs/ « matériau 1 eV » fonctionnant sous flux concentré de ~ 1000 soleils) nécessite d'après les simulations précédentes un matériau à 1 eV et des JTs capables de transmettre le courant photogénéré de densité ~ 15.5 A/cm² avec la plus faible résistivité possible, ce qui peut être théoriquement obtenu en augmentant le dopage et/ou en utilisant des matériaux « petits gap » dans la JT, comme exposée en **Partie III**. Comme évoqué dans cette partie, le J_{pic} peut être vu comme l'indicateur des performances électriques de la JT. Il ne faut cependant pas perdre de vue que c'est la résistance intrinsèque du composant (R_{JT}) au point de fonctionnement de la MJSC qui importe pour les applications photovoltaïques.

Le premier critère fondamental pour que la R_{JT} soit faible est bien entendu que $J_{pic} \gg J_{MJSC}$, pour que le point de fonctionnement de la JT soit localisé dans la région de faible résistivité (Région I, **Fig. 2.III.3.b**). Il s'agit ensuite de s'interroger sur la dépendance entre J_{pic} et R_{JT} , afin de trouver la valeur typique de J_{pic} à partir de laquelle la JT peut être considérée comme quasiment « neutre électriquement ». Par « neutre électriquement », nous considérons arbitrairement dans ce manuscrit que la chute de tension due aux JTs doit être inférieure à 10 mV, ce qui correspond à une perte en tension de l'ordre de 0.3% (et donc négligeable) pour la MJSC 3-jonction à 1-soleil. Comme deux JTs sont incorporées dans la MJSC, la chute de tension d'une JT doit donc être inférieure à 5 mV.

Nous avons donc simulé quatre JTs GaAs (JT1 à JT4) de dopages différents avec le modèle NLBBT d'effet tunnel bande à bande, que nous avons modifié pour le rendre plus précis (cf **Partie IV du Chapitre 3**). L'idée ici est de montrer la dépendance de R_{JT} avec J_{pic} , et nous ne discuterons pas de la précision du modèle. Les courbes J-V simulées des composants en régime « tunnel » sont présentées sur la **Fig. 2.IV.3.a** et un grossissement autour de $J_{MJSC} \sim 15.5$ A/cm² est présenté sur la **Fig. 2.IV.3.b** où les résistivités intrinsèques au point de fonctionnement de chaque composant sont aussi indiquées.

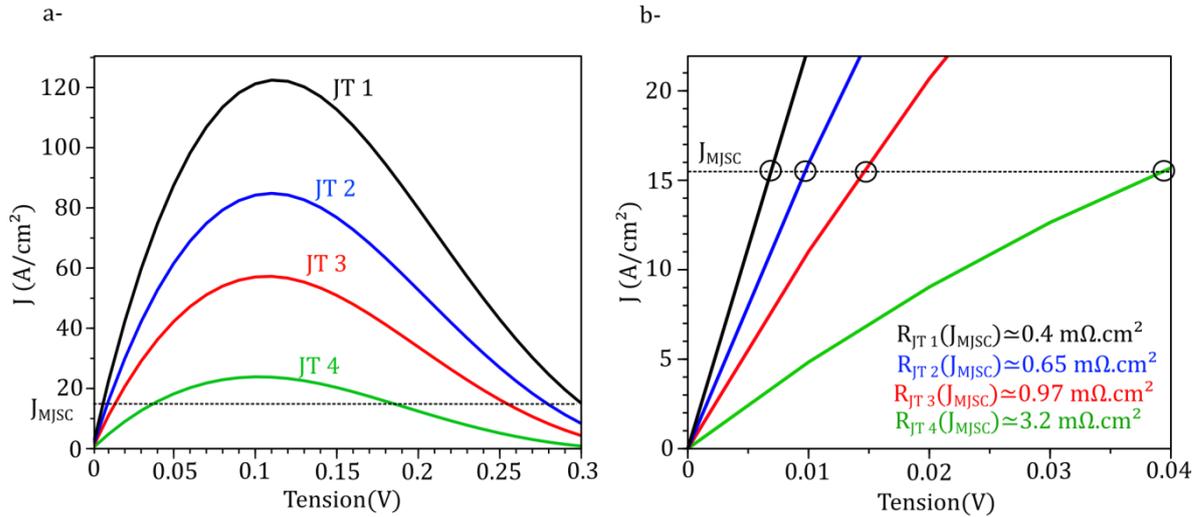


Fig. 2.IV.3.a Caractéristiques J-V de quatre JTs échelonnées en J_{pic} de 25 A/cm² à 120 A/cm². **b** Résistivité intrinsèque de la JT proche du point de fonctionnement de la MJSC à 1000-soleils.

Les résultats de simulations sont synthétisés dans le tableau 2.IV.I ci-dessous :

Echantillon	J_{pic} (A/cm ²)	$R_{JT}(J_{MJSC})$ (mΩ.cm ²)	Chute de tension due aux deux JTs à 1000-soleils (mV)
Idéale	∞	0	0
JT 1	120	0.4	10
JT 2	80	0.65	16
JT 3	50	0.97	30
JT 4	25	3.2	80

Tableau 2.IV.I Tableau comparatif des propriétés des JTs (JT1 à JT4) et de la chute de tension à 1000-soleils dans la MJSC InGaP/GaAs/ « matériau à 1 eV » étudiée en section IV.2.a.

La chute de tension de la cellule est inférieure à 10 mV quand le J_{pic} de la JT est supérieur à ~ 100 A/cm². Dans ce travail de thèse, nous visons donc des J_{pic} au moins supérieurs à cette valeur.

Dans cette partie, seule les pertes électriques de la JT ont été considérées. La JT peut aussi être source de pertes optiques dans la MJSC si les gaps de ses matériaux sont trop « petits », ce qui va à l'encontre des performances électriques du composant. Un compromis entre les performances électriques et optiques du composant doit donc parfois être trouvé.

Partie V. L'Épitaxie par Jets Moléculaires et les caractérisations associées

La fabrication de matériaux semi-conducteurs de haute qualité cristalline en couches minces a permis depuis les années 1970 l'essor de l'optoélectronique et de la nanoélectronique. L'épitaxie est la technique usuelle de fabrication de ces couches monocristallines qui imitent à l'interface l'arrangement atomique de leur substrat d'où le nom de cette technique : épitaxie vient du grec « epi » (sur) et « taksis » (arrangement). On distingue l'homoépitaxie où le substrat et le matériau en croissance sont identiques (épitaxie de GaAs sur substrat GaAs par exemple) de l'hétéroépitaxie où ils sont différents (épitaxie d'InGaAs sur substrat GaAs par exemple). Diverses techniques d'épitaxie existent, et on peut citer en particulier les trois principales : l'épitaxie en phase vapeur (EPV ou VPE (*Vapor Phase Epitaxy*)), l'épitaxie en phase liquide (EPL ou LPE (*Liquid Phase Epitaxy*)) et l'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM ou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)).

Les échantillons de cette thèse ont été fabriqués par EJM, technique qui est donc présentée dans cette partie. Les mécanismes de croissance épitaxiale seront d'abord introduits. Certaines méthodes de caractérisations in-situ (pendant la croissance) et ex-situ largement utilisées dans ce travail de thèse sont ensuite succinctement exposées.

V.1 L'Épitaxie par jets moléculaires

V.1.a. Les modes de croissance cristalline

Au-delà des différences liées aux méthodes de croissance, l'épitaxie fait intervenir des propriétés des matériaux ainsi que des mécanismes cinétiques et thermodynamiques qui conditionnent la qualité des couches (cristallinité, surface, défauts électriques) et des interfaces, comme par exemple la différence de paramètre de maille substrat / film mince épitaxié, l'orientation du substrat, la température et la vitesse de croissance, les concentrations d'espèces ... Les atomes et les molécules arrivent à la surface du substrat directement ou en étant transportés par des précurseurs et sont adsorbés pour une large partie d'entre eux par « physisorption » (liaisons Van-Der-Waals avec les atomes du substrat) ou par « chimisorption » (liaisons fortes électroniques). Une fois en surface, les atomes peuvent s'incorporer directement au substrat, diffuser à la surface pour trouver un site préférentiel où s'incorporer, se désorber du substrat, en fonction des interactions atomes/substrat. Les adatoms peuvent se regrouper pour créer des « d'îlots 2D », ou se fixer préférentiellement le long d'un îlot déjà existant, ou le long d'une marche et sur les crans (« kink ») préexistants en surface. Dans ce dernier cas, on obtient alors le mécanisme de croissance par marche (« *step-flow growth* ») bien connu en EJM. Les mécanismes de croissance épitaxiale à la surface du substrat sont schématiquement représentés sur la **Fig. 2.V.1.a.**

Les coefficients de collage et d'incorporation, qui déterminent pour une espèce donnée respectivement le ratio d'éléments adsorbés et absorbés par rapport aux éléments arrivant à la surface du substrat, varie fortement d'une espèce à l'autre. Dans le cas de semi-conducteurs III-V, ils sont de l'ordre de l'unité pour les éléments III (Ga, Al, In) et faibles pour les éléments V (As, P, Sb, Bi) pour des températures de ~500°C. Ces coefficients des éléments V (As, P, Sb) augmentent drastiquement (0.5 ou 1 suivant leur source) en

présence d'éléments III adsorbés. La cinétique de croissance est donc donnée par le flux en éléments III et la croissance se fait en excès d'éléments V. Le rapport V/III est un paramètre important de la croissance qui, comme la température et la vitesse de croissance, influe sur la diffusion des espèces en surface. Il doit donc être choisi avec précaution.

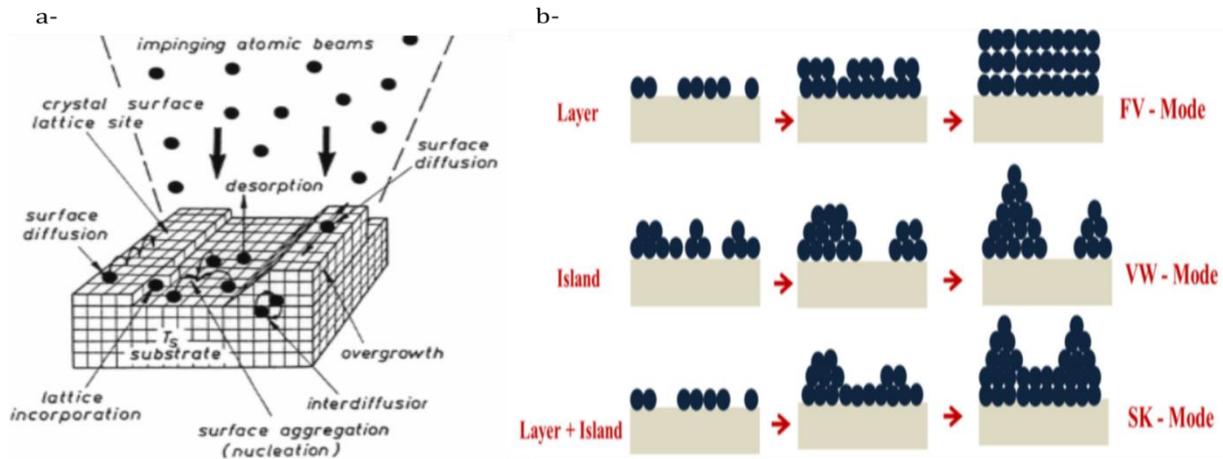


Fig. 2.V.1.a Représentation schématique de mécanismes de diffusion, adsorption, désorption et absorption (incorporation) des adatoms pendant l'épitaxie (figure issue de [30]) .**b** Les différents modes de croissance de haut en bas : Frank-Van der Merwe (FV), Volmer-Weber (VW) et Stranski-Krastanov (SK).

Différents modes de croissance peuvent être rencontrés. Ils sont déterminés par différents paramètres, et en particulier par la force motrice thermodynamique et par le désaccord de maille substrat / couche mince. Dans le cas de l'EJM, les mécanismes de croissance sont en général hors équilibre thermodynamique, et la croissance est plutôt contrôlée par des mécanismes cinétiques. Pour l'hétéroépitaxie, trois modes de croissance sont expérimentalement connus : la croissance couche par couche Frank-Van der Merwe (FV), la croissance par nucléation d'îlots 3D Volmer-Weber (VW) et la croissance mixte Stranski-Krastanov (SK). Ces modes sont schématisés sur la **Fig. 2.V.1.b**, ils dépendent largement du désaccord de maille substrat / couche mince et influent sur la qualité des couches.

V.1.b. Les croissances pseudomorphiques et métamorphiques

Pour obtenir des couches 2D d'excellente qualité cristalline, une croissance FV est donc requise. Pour cela, le désaccord de maille entre le substrat et la couche épitaxiée doit être limité, pour éviter un passage à une croissance SK. Le désaccord de maille entre le substrat et la couche s'écrit :

$$f = \frac{a_{couche} - a_{substrat}}{a_{substrat}} \quad (\text{Eq. 2.V.1})$$

où a_{couche} , $a_{substrat}$ sont respectivement les paramètres de maille « relaxé » de la couche et du substrat respectivement, comme présenté dans la **Fig. 2.V.2.a** et dont les valeurs peuvent être visualisées sur le diagramme paramètre de maille / gap sur la **Fig. 2.V.2.b**. Les paramètres de maille des ternaires et des quaternaires peuvent, en première approximation, s'exprimer de façon linéaire à partir des alliages binaires selon la loi de Vegard.

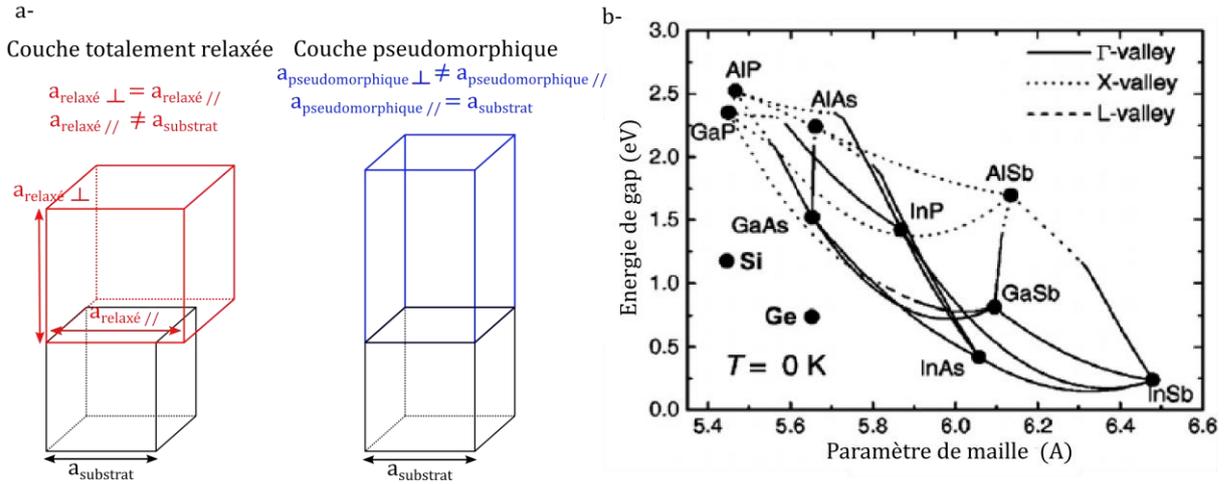


Fig. 2.V.2.a Représentation schématique d'une couche relaxée (en rouge) et d'une couche pseudomorphique (en bleu) par rapport au substrat (en noir). **b** Diagramme du gap en fonction du paramètre de maille des matériaux III-V, issu de [31].

En cas de croissance 2D Frank-Van der Merwe, quand le désaccord de maille est plutôt faible ($|f| < 2\%$), la croissance initiale est cohérente par rapport au substrat, c'est à dire pseudomorphique, comme illustré sur la **Fig. 2.V.3.a** pour le cas d'une contrainte compressive (désaccord de maille positif, ie $a_{couche} > a_{substrat}$). La déformation est élastique, et le paramètre de maille dans le plan de la couche est égal à celui du substrat ($a_{pseudomorphique //} = a_{substrat}$). Le paramètre de maille dans le plan perpendiculaire à la surface est lui différent du substrat ($a_{pseudomorphique \perp} \neq a_{substrat}$).

Au bout d'une certaine épaisseur dépendante du désaccord de maille et des propriétés mécaniques du matériau (et en partie des conditions de croissance), les énergies de contrainte en compression ou tension emmagasinées par la couche sont telles qu'elle se déforme plastiquement, avec la création de dislocations comme illustré sur la **Fig. 2.V.3.b**. La contrainte est donc partiellement relaxée. On parle alors de croissance métamorphique, le taux de relaxation progressant ensuite avec l'épaisseur.

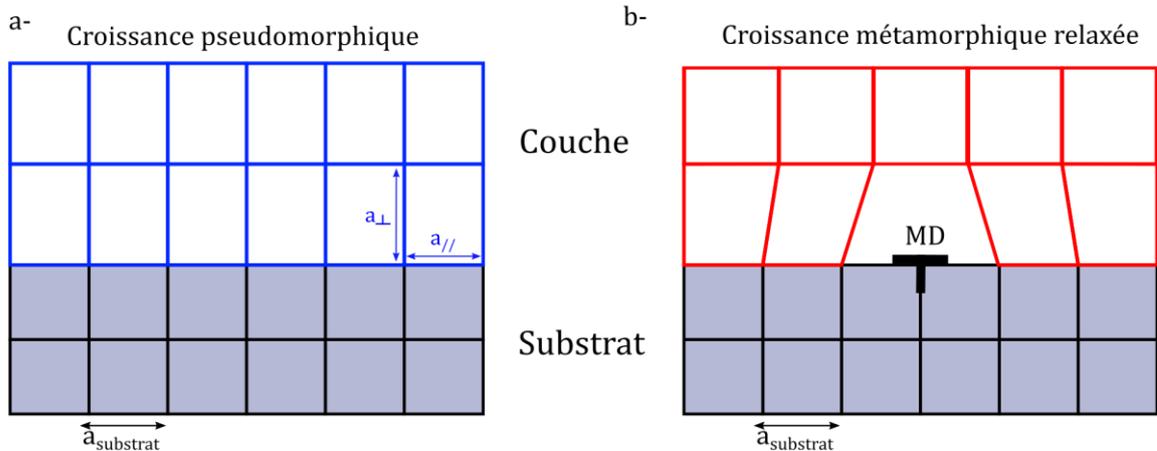


Fig. 2.V.3.a Représentation de la déformation de la maille cristalline pendant une croissance pseudomorphique. **b** Représentation de la relaxation des contraintes aboutissant à une croissance métamorphique par la génération de dislocations de désaccord (MD pour Misfit

Dislocation).

Les mécanismes de création de dislocations, les principaux défauts cristallins générés, sont donc fondamentaux en hétéroépitaxie. De manière simplifiée, on peut distinguer les dislocations de désaccord MD (*misfit dislocations*) localisées à l'interface couche/substrat des dislocations émergentes TD (*threading dislocations*) qui se propagent dans toute la couche perpendiculairement à l'interface. Les MDs sont localisées à l'interface, et donc tout dispositif dépendant de la qualité de l'interface s'en trouve affecté. Les TDs, qui se comportent comme des centres de recombinaisons non-radiatifs, dégradent les propriétés électriques de la couche entière et donc doivent être limitées au maximum dans les couches actives des MJSCs.

En pratique, les dislocations sont nucléées sous forme de demi-boucles à partir d'une épaisseur critique, comme présenté sur la **Fig. 2.V.5.a**. Ces boucles sont composées d'un brin MD et d'un brin TD localisé par exemple dans un plan $\{1\ 1\ 1\}$ qui sont les plans de glissement des dislocations les plus favorables pour les matériaux de structure ZnS (plans les plus denses). Pendant la croissance, il y a une elongation des brins de la dislocation dans le plan de glissement sous l'effet de la force motrice de l'apport de contrainte par l'augmentation de l'épaisseur de la couche. La dislocation « migre » (glisse) vers l'interface substrat/couche, pour créer dans le cas théorique d'une couche totalement relaxée, un plan de MD comme présenté sur la **Fig. 2.V.5.b**. Les dislocations TDs sont alors évacuées par les bords du substrat, et sont donc absentes de la couche supérieure. En pratique, la relaxation n'est pas totale : pendant l'élongation, les MDs et TDs interagissent entre elles et se « bloquent » mutuellement, comme présenté sur la **Fig. 2.V.5.c**.

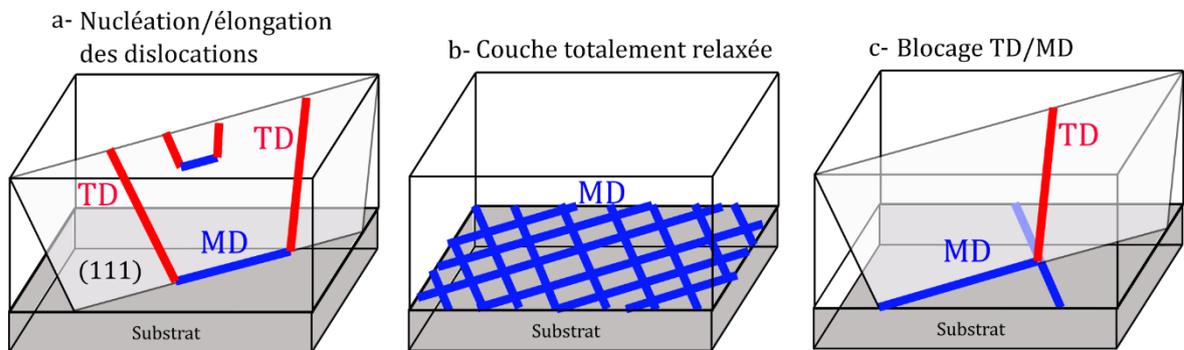


Fig. 2.V.4.a Schéma de la formation d'un plan de dislocations de désaccord à l'interface, par glissement de dislocations formées en surface. **b** Réseau de MDs pour une couche totalement relaxée. **c**. Interaction TD/MD diminuant le taux de relaxation de la couche métamorphique.

Ainsi, pour obtenir une couche désaccordée en maille de bonne qualité cristalline, la croissance doit être pseudomorphique ou métamorphique « idéale » (dans ce cas-là, il y a certes des MDs à l'interface mais pas de TDs dans la couche). L'épaisseur critique à partir de laquelle les dislocations TDs répliquées à partir du substrat vont commencer à "glisser" peut être obtenue par le modèle de Matthews et Blakeslee [32], couramment utilisé dans la littérature bien qu'il ait été depuis affiné, par exemple par Dunstan [33] ou remplacé. Ce type de modèle permet donc de déterminer la limite de cohérence des films contraints par rapport

au substrat. Dans le cas du système InGaAs et GaAsSb utilisé pour les H-JTs de type II, les épaisseurs critiques de Matthews sont sensiblement égales à une concentration en In et Sb donnée, comme présenté sur la **Fig. 4.II.1**. Nous considérerons donc que la croissance est pseudomorphique pour des épaisseurs inférieures à l'épaisseur critique de Matthews pour un alliage donné. Dans le cas d'une croissance métamorphique, il est quasiment impossible d'obtenir une couche totalement relaxée, et il faut donc limiter au maximum le blocage TD/MD ou TD/TD pour limiter la densité de TDs dans la couche. Pour cela, il faut optimiser l'incrément de contrainte et sa forme introduit peu à peu dans une couche « tampon » graduelle, dans laquelle les dislocations sont nucléées de façon séquentielle et contrôlée. Ce tampon peut alors être considéré comme un substrat « virtuel » de paramètre de maille différent du substrat d'origine, proche du (voir égale au) paramètre de maille de la zone active du composant (typiquement l'un des absorbeurs d'une sous-cellule) qui peut être épitaxiée avec une bonne qualité cristalline sur ce substrat virtuel. Nous avons utilisé cette approche pour faire des H-JTs / tampon graduel métamorphique de type II afin d'intégrer un absorbeur métamorphique à 1 eV.

V.1.c. Les bâtis d'EJM

L'épitaxie par jets moléculaires se fait sous ultra-vide (typiquement 1×10^{-8} Pa, soit 1×10^{-10} Torr en vide résiduel), permettant ainsi aux molécules d'avoir un libre parcours moyen beaucoup plus grand que la distance cellule d'évaporation/substrat, comme illustré sur la **Fig. 2.V.5**. Le vide doit donc être suffisamment poussé pour limiter les interactions moléculaires. Les interactions entre les molécules et atomes évaporés des différentes sources sont donc quasi-inexistantes avant d'atteindre le substrat, ce qui permet donc d'avoir réellement des « jets » moléculaires arrivant sur l'échantillon. Les travaux de Arthur et Cho en 1968 et 1970 [34] [35], de Esaki et Chang en 1974 [36] [37] et Dingle en 1974 [38] sur substrat GaAs ont entre autres montré la capacité de l'EJM à contrôler finement les interfaces et les épaisseurs et les épaisseurs nanométriques de couches de très grande pureté et donc de fabriquer des composants optoélectroniques complexes comme des lasers à puits quantiques ou des transistors à hétérojonctions. Afin d'améliorer encore l'uniformité spatiale de l'échantillon, la croissance se fait en rotation du substrat (typiquement ~ 12 tours/min).

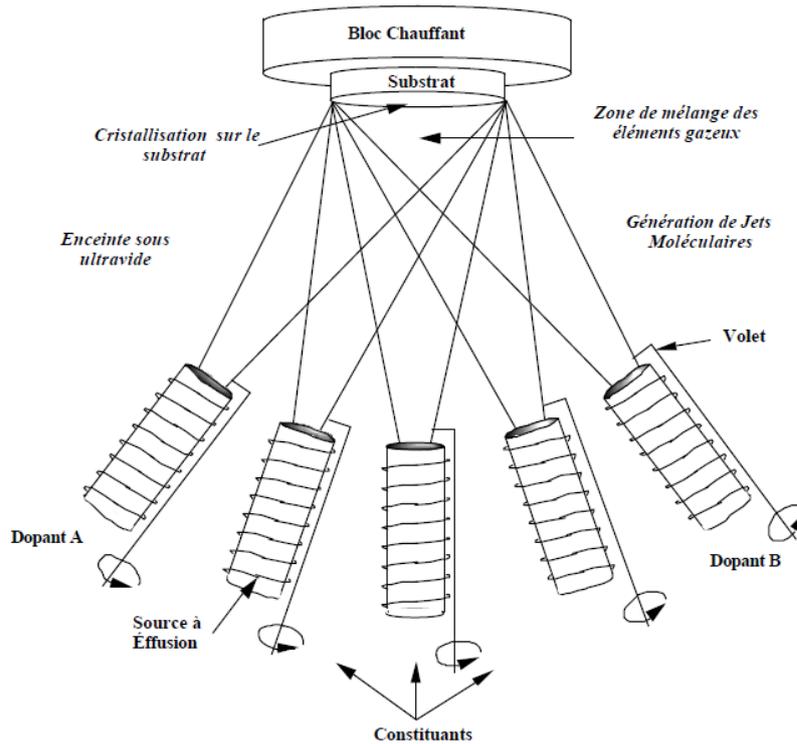


Fig. 2.V.5 Schéma de l'Épithaxie par Jets Moléculaires [39]

Le LAAS dispose d'un bâti *Riber 412* (jusqu'à 4") et d'un bâti *Riber 32* (jusqu'à 3") équipés de sources solides, le premier étant celui que j'ai majoritairement utilisé. Dans le bâti *Riber 412*, les sources d'éléments III sont Ga, Al et In (cellules d'effusion) et les sources V sont As₄, Sb (cellules à craqueur et à vanne), N (cellule plasma à vanne) et Bi (cellule d'effusion). Les sources de dopage sont le Si (dopant de type n pour le GaAs) et le C (baratron CBr₄, dopant de type p pour le GaAs). Le bâti *Riber 412* du LAAS permet de réaliser un grand nombre de matériaux III-V, en particulier des nitrures dilués et du GaAsBi qui sont de bons candidats comme matériaux absorbeurs à 1eV. De plus, de nombreux dispositifs de suivi in-situ de la croissance sont disponibles, en particulier un système de suivi in-situ de la courbure qui est présenté dans la partie suivante.

V.2 Caractérisations in-situ : le suivi en temps réel de la courbure

Dans le cas de l'hétéroépithaxie, le désaccord de maille entre la couche et le substrat introduit une déformation du réseau cristallin. Cette déformation courbe l'échantillon dans un sens ou dans l'autre, selon que la couche est déposée en compression (paramètre de maille plus grand que celui du substrat) ou en tension (paramètre de maille plus petit que celui du substrat). En première approximation, le rayon de courbure du substrat $1/R$ peut être décrit par l'équation de Stoney (1909) (une version plus précise de cette équation est donnée par Hofmann [40]) :

$$\frac{1}{R_{Stoney}} \cong \frac{6 \frac{F}{w}}{M_{shkl} h_s^2} \quad (\text{Eq. 2.V.2})$$

$\frac{F}{w}$ est la force par unité de longueur dans la couche mince (en N.m^{-1} , ou GPa.nm), $M_{Shkl} = \frac{E_{hkl}}{1-\nu_{hkl}}$ est le module biaxial dans la direction hkl (en Pa) avec E_{hkl} et ν_{hkl} les modules de Young et de Poisson et h_s est l'épaisseur du substrat. Le terme $\frac{F}{w}$ peut être déterminé à partir de la contrainte moyenne dans la couche σ_c (en GPa) et l'épaisseur de la couche h_c : $\frac{F}{w} = \sigma_c h_c$.

A partir de l'équation de Stoney (Eq. 2.V.2), on peut donc relier le rayon de courbure au produit de la contrainte σ_c et de l'épaisseur h_c selon la formule équivalente :

$$\sigma_c h_c \cong \frac{M_{Shkl} h_s^2}{6R} \quad (\text{Eq. 2.V.3})$$

Il est donc très intéressant de suivre l'évolution de la courbure de l'échantillon pendant la croissance. Deux systèmes commerciaux sont couramment utilisés en EJM (EpiCurve de LayTec et MOS de k-space), et sont basés sur le même principe présenté dans la **Fig. 2.V.6**. Une matrice de faisceaux lumineux incidents est réfléchiée par le substrat vers un détecteur, qui analyse l'écart après réflexion entre les faisceaux. Cet écart dépend de la courbure du substrat, et l'évolution de ces écarts pendant la croissance est donc représentative de l'évolution de la courbure du substrat. Cette technique d'instrumentation a été développée par Floro et al. en 1995 [41], et est exploitée par C. Lynch. et al. [42] pour mesurer le produit $\sigma_c h_c$.

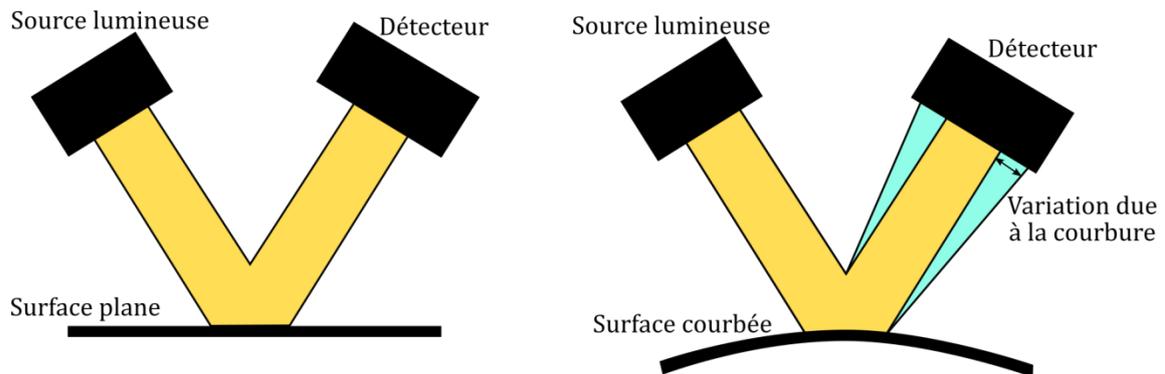


Fig. 2.V.6 Principe de la mesure optique de la courbure d'un échantillon.

Un suivi de l'évolution de la courbure moyenne (on considère alors que le matériau est isotrope), même seulement qualitatif (par exemple uniquement l'écart entre les faisceaux réfléchis), permet d'avoir de nombreuses informations sur la croissance, pour peu que les systèmes soient suffisamment sensibles. Pendant ma seconde année de thèse, A. Arnoult et J. Colin ont développé au LAAS un système de suivi de courbure particulièrement sensible (un dépôt de brevet est en cours), auquel j'ai pu avoir un accès privilégié. Pour des raisons de confidentialité, le principe de fonctionnement de l'instrument n'est pas détaillé dans ce manuscrit et seulement les courbes $\sigma_c \cdot h_c (h_c)$ seront présentées. Ces courbes représentent donc l'incrément de contrainte moyenne introduit par le film mince en croissance. En se basant sur le travail de C. Lynch et al. qui porte sur le suivi in-situ de courbure de couches épaisses en InAlAs [42] et InGaAs [43] sur substrat GaAs, on voit qu'il

existe trois régimes d'évolution de la courbure en fonction de l'épaisseur. Ces trois régimes sont illustrés avec les deux exemples de nos croissances EJM au LAAS :

- Prenons d'abord le cas d'un super-réseau de 5 répétitions GaAs (50 nm) / $\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.935}\text{As}$ (10 nm). L'évolution de la contrainte incrémentale σ_c . h_c (h_c) en fonction de l'épaisseur présente différents plateaux pour les couches de GaAs séparés par des droites de pentes négatives pour les puits d'InGaAs, comme visible sur la **Fig. 2.V.7.a**. La croissance du GaAs n'introduit pas de contraintes supplémentaires tant que la croissance est pseudomorphique (le GaAs étant déposé sur une couche d'InGaAs de paramètre de maille parallèle égal à celui du GaAs). L'incrément de courbure est donc nul et on observe un plateau. Au contraire, la croissance de l'InGaAs introduit une contrainte dans la structure qui courbe l'échantillon. Comme la composition en In est homogène dans le puits et est la même dans tous les puits, l'évolution de la courbure est linéaire et la pente de la courbe est reproductible d'un puits à l'autre. Pour des croissances pseudomorphiques, la pente de la courbe est directement reliée à la composition de la couche et le système peut donc être utilisé pour vérifier voire calibrer les compositions des couches. Elle est négative dans le cas des couches en compression (de plus grand paramètre de maille que le GaAs dans notre cas) et positive pour les couches en tension (typiquement le GaAsN, de plus petit paramètre de maille).
- Prenons en effet le cas d'une couche épaisse d' $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ de $\sim 600\text{nm}$, présenté sur la **Fig. 2.V.8.b**. L'évolution de la courbure est linéaire sur une épaisseur de $\sim 220\text{ nm}$. Selon le critère d'épaisseur de Matthews, la croissance est dans un premier temps pseudomorphique sur $\sim 14\text{ nm}$, et un début de relaxation plastique et donc une croissance métamorphique s'amorce pendant $\sim 206\text{ nm}$. Malgré cette croissance métamorphique, l'évolution de la courbure reste linéaire ce qui indique probablement un taux de relaxation « faible » dans la couche et donc non détecté par l'instrumentation, ou une imprécision du modèle de Matthews. Dans tous les cas, aucune relaxation n'est visible sur la courbe σ_c . h_c (h_c) jusqu'à une transition brutale de la courbure, qui indique que l'on passe dans un *régime de relaxation "rapide"*, où le taux de relaxation est bien plus important. A l'issue de cette relaxation "rapide", un paramètre de maille plus grand que celui du substrat est atteint en surface de la couche relaxée, et l'incrément de contrainte introduit par la couche d'InGaAs est alors plus faible que dans le régime de relaxation "lente". L'évolution de la courbure est donc moins marquée après la relaxation "rapide".

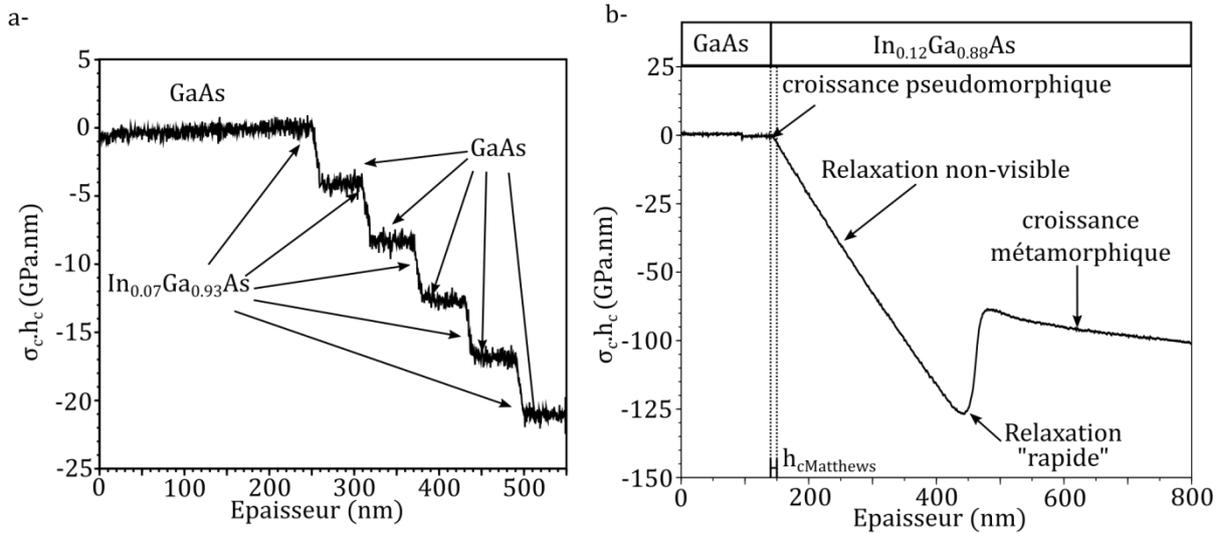


Fig. 2.V.7 Mesures en temps réel par le système optique développé au LAAS : Evolution de la courbure pendant l'épitaxie de : **a.** multipuits InGaAs/GaAs pseudomorphiques ; **b.** couche épaisse métamorphique d'InGaAs

Ainsi, la sensibilité du nouvel instrument développé au LAAS permet entre autre de suivre la croissance pseudomorphique en ayant une indication sur la reproductibilité des compositions. Une analyse quantitative des concentrations est à l'étude sur la version stabilisée de l'instrument et du logiciel. Cette sensibilité permet aussi de détecter la relaxation des contraintes qui se produit dans les couches à forte énergie de contrainte emmagasinée. Nous avons donc utilisé le suivi de contrainte in-situ dans cette thèse pour s'assurer de la reproductibilité des concentrations pour chaque campagne d'épitaxie (en plus des calibrations ex-situ des compositions par DRX présentées ci-après), pour nous assurer de l'homogénéité et de la qualité structurale des couches de quaternaires InGaAsN, et pour développer des échantillons de « tampons » graduels. Ces mesures très sensibles, qui sont donc des véritables mines d'informations sur la qualité des couches, seront donc largement présentées et commentées tout au long du manuscrit.

D'autres méthodes de caractérisation in-situ sont disponibles sur le bâti du LAAS, en particulier le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui a été largement utilisé dans ce travail. De nombreuses méthodes de caractérisation ex-situ ont aussi, en particulier la DRX et la mesure de dopage par effet Hall et sont présentées dans la partie suivante.

V.3 Méthodes de caractérisation ex-situ

V.3.a. Calibration d'épaisseur/composition par DRX

La Diffraction par Rayon X (DRX) est une méthode de caractérisation très largement utilisée pour caractériser les matériaux, et donc très documentée dans la littérature : pour des informations détaillées sur cette méthode, le lecteur peut se référer par exemple à [44]. Cette méthode a été largement utilisée tout au long de la thèse, et seulement son application pour la calibration des compositions et des vitesses de croissance en EJM est ici présentée. Elle a aussi été utilisée pour faire des cartographies dans l'espace réciproque des réflexions (004) et (224) pour les « tampons » graduels sur substrat GaAs. Le LAAS dispose d'un

système de caractérisation par DRX *Bruker Discover 8* et du logiciel d'analyse *Leptos*. Les super-réseaux sont les structures utilisées pour calibrer les compositions et les vitesses de croissance d'un alliage donné : la répétition de la couche permet en effet d'obtenir des pics satellites dont les positions sont très sensibles à l'épaisseur et à la composition de la couche. Si la croissance est pseudomorphique, un simple scan 2-Theta/Omega dans la direction (004) suffit pour trouver l'épaisseur ($a_{pseudomorphique\perp}$) et la concentration de l'alliage, comme par exemple pour le super-réseau GaAs (50 nm) / $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.935}\text{As}$ (10 nm) de 5 répétitions étudié précédemment pour le suivi de contrainte in-situ, et dont le diffractogramme est présenté en noir sur la **Fig. 2.V.8**. La courbe simulée à l'aide du logiciel *Leptos* est représentée en bleu, et permet d'obtenir la concentration en In et les épaisseurs des couches de GaAs et InGaAs.

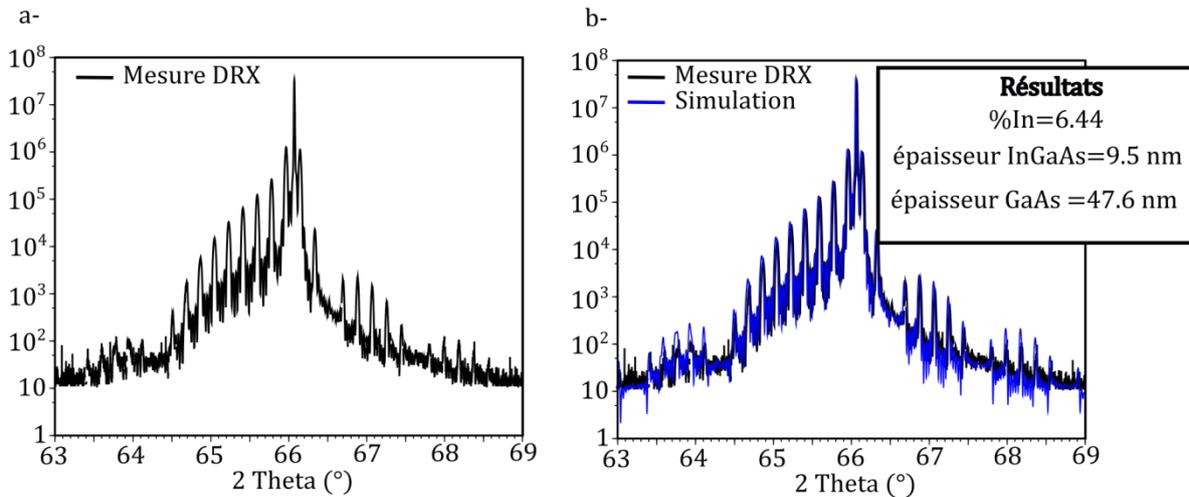


Fig. 2.V.7.a Diffractogramme 2-Theta/Omega dans la direction (004) d'un super-réseau InGaAs/GaAs (le même que celui étudié sur la **Fig. 2.V.6.a**). **b** Simulation expérimentale à l'aide du logiciel *Leptos*.

Les vitesses de croissance sont alors déduites en nm/s et doivent être ensuite converties en des vitesses en monocouche/s en tenant compte de la déformation de la maille cristalline (cf **Fig.2.V.2**) pour obtenir une vitesse en monocouche/s. Pour cela, il faut utiliser les formules (Eq. 2.V.4) à (Eq. 2.V.7) (uniquement valides sur substrat (001)). Ces formules font appel aux coefficients $c_{i,j}$ que l'on peut trouver aisément dans la littérature, par exemple sur le site internet de Ioffe [2].

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{pseudomorphique\perp} - a_{relaxé}}{a_{relaxé}} \quad (\text{Eq. 2.V.4})$$

$$\varepsilon_{//} = \frac{a_{substrat} - a_{relaxé}}{a_{relaxé}} \quad (\text{Eq. 2.V.5})$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{//} \quad (\text{Eq. 2.V.6})$$

Il vient alors :

$$a_{pseudomorphique\perp} = a_{relaxé} \left(1 - 2 * \varepsilon_{//} \frac{c_{12}}{c_{11}} \right) \quad (\text{Eq. 2.V.7})$$

On peut alors aisément déterminer la vitesse de croissance en monocouches/s à partir de la vitesse en nm/s en prenant en compte le fait que l'épaisseur d'une monocouche est égale à $\frac{a_{pseudomorphique\perp}}{2}$.

V.3.b. Calibration de dopage par effet Hall

Une calibration précise des niveaux de type n et de type p est essentiel pour la fabrication de cellules solaires (et de nombreux autres composants optoélectroniques), et diverses méthodes existent qui présentent des avantages et inconvénients. Les mesures SIMS indiquent les profils de concentration de dopants présents dans la matrice, mais pas le dopage effectif (dopants électriquement actifs, incorporés en sites substitutionnels) du matériau. Par exemple, dans le cas du dopage de type n au Si dans le GaAs, il y a pour de forts dopages ($>6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) une importante différence entre la concentration de dopants et le dopage actif. Nous y reviendrons au **Chapitre 3**.

Le dopage actif peut être mesuré par effet Hall sur des échantillons de calibration dédiés ou par polaron (ou E-CV) qui présente l'avantage de donner des profils de dopage actif dans une structure. Le LAAS ne disposant pas de système de mesure E-CV, les calibrations de dopage sont réalisées par effet Hall. La structure de l'échantillon est alors très simple, puisqu'elle est formée d'une couche dopée épitaxiée sur un substrat Non Intentionnellement Dopé (NID). L'épaisseur de la couche dépend du dopage "supposé" dans l'échantillon : pour un résiduel de dopage (qui est typiquement un dopage de type p à $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) elle est de 10 μm et elle doit être sensiblement réduite quand le dopage augmente (typiquement de 100 nm pour des dopages n et p $>1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Afin d'injecter un courant électrique dans l'échantillon pour faire la mesure par effet Hall, des plots métalliques In/Sn ou In/Zn respectivement pour le dopage N et P sont déposés sur les coins d'un échantillon clivé en carré de $\sim 0.5 \text{ cm}$ de côté puis recuits sous atmosphère N_2 . Pour certains échantillons, nous avons utilisé des motifs photolithographiés sous la forme par exemple d'une croix de Hall mais les résultats ont été équivalents à la méthode plus simple de l'échantillon carré. Un banc *Nanometrics HL5500PC* est ensuite utilisé pour faire la mesure du dopage par effet Hall.

Des mesures optiques de dopage sont aussi possibles, en détectant par exemple la pulsation de résonance plasmon du mode de Brewster en réflectométrie, en utilisant par exemple des mesures IRSE (*InfraRed Spectroscopic Ellipsometry* [45]) ou FTIR (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*). Pour des forts dopages, la non-parabolicité des bandes doit être prise en compte en utilisant une masse effective dépendante du dopage dont la relation peut être obtenue à partir du modèle 8-bandes de Kane. Nous avons réalisé des mesures de cette pulsation de résonance plasmon non pas pour déterminer le dopage, mais pour vérifier l'évolution de la masse effective prédite par le modèle 8-bandes de Kane. Ces mesures ont été effectuées par D. Hapiuk et C. Licitra du CEA-LETI dans le cadre du projet SolCell (en utilisant un ellipsomètre *Woollam IR-VASE*) et de mesures FTIR (effectuées par T. Talierno et moi-même à l'IES Montpellier, en utilisant le FTIR modifié décrit dans [46]).

Elles ont été très utiles pour la modélisation semi-classique des JTs GaAs, et les résultats sont visibles dans l'article que nous avons publié sur le sujet [47].

V.3.c. Photoluminescence

La spectroscopie de PhotoLuminescence (PL) est largement utilisée comme outil de caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Elle consiste à collecter les photons émis lors des recombinaisons radiatives des paires électron/trou, qui sont préalablement générées par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap du matériau. Les recombinaisons radiatives sont diverses: bande à bande, excitonique (d'énergie plus faible que le gap du matériau à cause de l'énergie de liaison de l'exciton), extrinsèque (faisant intervenir les états des impuretés dopantes). La PL permet donc de déterminer les propriétés optoélectronique des matériaux (principalement le gap) et d'en estimer leur qualité.

En effet, les défauts (dislocations, niveaux profonds dans le gap) ainsi que l'effet d'électrons Auger font intervenir des recombinaisons non-radiatives qui provoquent une perte d'intensité du signal PL. Une étude en fonction de la température permet de remonter au type de défaut et une étude résolue en temps permet de déterminer les temps de vie des porteurs minoritaires

V.3.d. Autres méthodes

Des mesures DLTS (*Deep-Level Transient Spectroscopy*), des mesures SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*) et AFM (*Atomic Force Microscopy*) ont aussi permis de caractériser certaines structures présentées dans ce travail de thèse. Des méthodes de caractérisation à sonde locale dérivée de l'AFM sont en particulier en développement au LNE, comme par exemple le *Résiscope* et le SMM (*Scanning Microwave Microscopy*) [48].

Références du Chapitre 2

- [1] H. Matthieu and H. Fanet, “Physique des semiconducteurs et des composants électroniques.” 2009.
- [2] Site internet du Ioffe :, <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html> .
- [3] J. M. Luttinger and W. Kohn, “Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields,” *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 4, pp. 869–883, Feb. 1955.
- [4] E. O. Kane, “Band structure of indium antimonide,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 1, no. 4, pp. 249–261, Jan. 1957.
- [5] C. Ngô and H. Ngô, *Physique quantique: Introduction*. Dunod, 2005.
- [6] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. New York, NY (USA): John Wiley and Sons Inc., 1990.
- [7] J. S. Blakemore, “Semiconducting and other major properties of gallium arsenide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, p. R123, 1982.
- [8] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, p. 5815, 2001.
- [9] T. B. Bahder, “Eight-band $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ model of strained zinc-blende crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 17, pp. 11992–12001, Jun. 1990.
- [10] D. Gershoni, C. H. Henry, and G. A. Baraff, “Calculating the optical properties of multidimensional heterostructures: Application to the modeling of quaternary quantum well lasers,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, no. 9, pp. 2433–2450, Sep. 1993.
- [11] T. Ihn, *Semiconductor Nanostructures*. Oxford University Press, 2009.
- [12] M. Le Bellac, *Physique quantique*, 2e éd. Paris : Paris: EDP sciences ; CNRS, 2007.
- [13] D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, 2. ed., International ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson, Prentice Hall, 2005.
- [14] V. Heine, “On the General Theory of Surface States and Scattering of Electrons in Solids,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 300–310, Feb. 1963.
- [15] W. Vandenberghe, “Quantum Transport in Tunnel Field-Effect Transistors for Future Nano-CMOS Applications,” PhD Thesis, 2012.
- [16] E. O. Kane, “Theory of Tunneling,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 1, p. 83, 1961.
- [17] E. O. Kane, “Zener tunneling in semiconductors,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 12, no. 2, pp. 181–188, Jan. 1960.
- [18] D. J. BenDaniel and C. B. Duke, “Space-charge effects on electron tunneling,” *Phys. Rev.*, vol. 152, no. 2, p. 683, 1966.
- [19] A. Pan and C. O. Chui, “Modeling direct interband tunneling. I. Bulk semiconductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 5, p. 054508, Aug. 2014.
- [20] L. V. Keldysh, “Diagram Technique for Nonequilibrium Processes,” p. 1018, 1965.
- [21] N. Cavassilas, Y. Claveau, M. Bescond, and F. Michelini, “Quantum electronic transport in polarization-engineered GaN/InGaN/GaN tunnel junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 16, p. 161106, Apr. 2017.
- [22] L. Esaki, “New phenomenon in narrow germanium p-n junctions,” *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 2, p. 603, 1958.
- [23] L. Esaki, Y. Arakawa, and M. Kitamura, “Esaki diode is still a radio star, half a century on,” *Nature*, vol. 464, no. 7285, pp. 31–31, Mar. 2010.
- [24] I. García *et al.*, “Metamorphic Ga_{0.76}In_{0.24}As/GaAs_{0.75}Sb_{0.25} tunnel junctions grown on GaAs substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 7, p. 074508, Aug. 2014.
- [25] C. Kidner, I. Mehdi, J. R. East, and G. I. Haddad, “Bias circuit instabilities and their effect on the d.c. current-voltage characteristics of double-barrier resonant tunneling diodes,” *Solid-State Electron.*, vol. 34, no. 2, pp. 149–156, Feb. 1991.
- [26] P. Würfel and U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*, 2nd, updated and expanded ed ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [27] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961.

- [28] E. D. Palik, Ed., *Handbook of optical constants of solids*. San Diego, Calif.: Acad. Press, 1998.
- [29] M. Schubert, V. Gottschalch, C. M. Herzinger, H. Yao, P. G. Snyder, and J. A. Woollam, "Optical constants of GaIn_{1-x}P lattice matched to GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 7, pp. 3416–3419, 1995.
- [30] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [31] H. Cotal *et al.*, "III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics," *Energy Env. Sci*, vol. 2, no. 2, pp. 174–192, 2009.
- [32] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, "Defects in epitaxial multilayers," *J. Cryst. Growth*, vol. 27, pp. 118–125, Dec. 1974.
- [33] D. J. Dunstan, S. Young, and R. H. Dixon, "Geometrical theory of critical thickness and relaxation in strained-layer growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 6, pp. 3038–3045, Sep. 1991.
- [34] J. R. Arthur, "Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 8, pp. 4032–4034, Jul. 1968.
- [35] A. Y. Cho, "Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 7, pp. 2780–2786, Jun. 1970.
- [36] L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu, "Resonant tunneling in semiconductor double barriers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, no. 12, pp. 593–595, Jun. 1974.
- [37] L. Esaki and L. L. Chang, "New Transport Phenomenon in a Semiconductor 'Superlattice,'" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, no. 8, pp. 495–498, Aug. 1974.
- [38] R. Dingle, W. Wiegmann, and C. H. Henry, "Quantum States of Confined Carriers in Very Thin Al_xGa_{1-x}As-GaAs-Al_xGa_{1-x}As Heterostructures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, no. 14, pp. 827–830, Sep. 1974.
- [39] G. Almuneau, *Etude et réalisation de lasers à cavité verticale à 1,55 micromètre sur GaSb*. Thèse : Montpellier 2, 1998.
- [40] R. W. Hoffman, "Mechanical Properties of Non-Metallic Thin Films," in *Physics of Nonmetallic Thin Films*, C. H. S. Dupuy and A. Cachard, Eds. Boston, MA: Springer US, 1976, pp. 273–353.
- [41] J. A. Floro, E. Chason, and S. R. Lee, "Real time measurement of epilayer strain using a simplified wafer curvature technique," *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 405, 1995.
- [42] C. Lynch, R. Beresford, and E. Chason, "Real-time stress evolution during growth of In_xAl_{1-x}As/GaAs metamorphic buffer layers," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 22, no. 3, p. 1539, 2004.
- [43] C. Lynch, E. Chason, R. Beresford, L. B. Freund, K. Tetz, and K. W. Schwarz, "Limits of strain relaxation in InGaAs/GaAs probed in real time by *in situ* wafer curvature measurement," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 073532, Oct. 2005.
- [44] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Heidelberg [Germany]; New York: Springer, 2011.
- [45] G. Leibiger, V. Gottschalch, and M. Schubert, "Optical functions, phonon properties, and composition of InGaAsN single layers derived from far- and near-infrared spectroscopic ellipsometry," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, pp. 5951–5958, Dec. 2001.
- [46] T. Taliercio, V. N. Guilengui, L. Cerutti, E. Tournié, and J.-J. Greffet, "Brewster 'mode' in highly doped semiconductor layers: an all-optical technique to monitor doping concentration," *Opt. Express*, vol. 22, no. 20, p. 24294, Oct. 2014.
- [47] K. Louarn *et al.*, "Multiband corrections for the semi-classical simulation of interband tunneling in GaAs tunnel junctions," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 38, p. 385109, Sep. 2017.
- [48] H. P. Huber *et al.*, "Calibrated nanoscale dopant profiling using a scanning microwave microscope," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, p. 014301, Jan. 2012.

Chapitre 3. Etude expérimentale et théorique de jonctions tunnel GaAs

Ce chapitre porte sur les travaux expérimentaux et théoriques autour des homojonctions tunnel GaAs. Nous rappelons, comme il a été présenté dans la **Partie IV du Chapitre 2**, qu'il est indispensable pour les applications MJSCs que la densité de courant pic J_{pic} des JTs soit plus importante que la densité de courant photogénérée dans la cellule solaire. Ainsi, le point de fonctionnement de la JT est localisé dans sa région de faible résistivité. Un J_{pic} élevé est considéré comme un indicateur de faible résistivité de la JT, et il s'agira d'en obtenir des valeurs élevées (typiquement de plus de 100 A/cm²). L'objectif principal du travail présenté dans cette thèse est donc de développer des architectures de JTs de hautes performances compatibles avec des MJSCs accordées en maille sur GaAs. Pour cela, il s'agit d'abord de concevoir de « simples » JTs GaAs à l'état de l'art. Un second objectif est de déterminer les mécanismes d'effet tunnel prédominants dans ces composants par l'expérience et la simulation pour les favoriser. Enfin, un troisième objectif est d'améliorer les modèles semi-classiques existants afin de gagner en précision tout en conservant leur simplicité.

- Ce chapitre commence par une présentation de l'état de l'art sur les JTs GaAs expérimentales et sur la modélisation semi-classique de ces composants. Cet état de l'art met en évidence le rôle du dopage de type n dans les performances des JTs GaAs, ainsi que l'éventuelle prédominance de l'effet tunnel assisté par les défauts (TAT) sur l'effet tunnel interbande dans ces composants.
- Dans une seconde partie, le travail d'élaboration des échantillons par EJM est détaillé, ainsi que les procédés technologiques de fabrication des composants. La structure retenue de JT est justifiée, et des mesures SIMS de certains échantillons utilisés comme références pour la simulation sont présentées.
- Dans une troisième partie, les résultats de mesures électriques J - V des échantillons sont décrits et discutés. Le rôle des résistances séries parasites, de la température, et la reproductibilité de la mesure sont analysés. Nous démontrerons aussi des résultats de JTs GaAs à l'état de l'art grâce à conditions EJM optimisées.
- La quatrième partie est centrée sur l'étude théorique des mécanismes d'effet tunnel dans les JTs GaAs, et ce à partir de modèles semi-classiques « corrigés » et de simulations quantiques réalisées à l'IM2NP par Y. Claveau et N. Cavassilas.
- Enfin, en cinquième partie, nous proposerons une version améliorée de modèle d'effet tunnel interbande semi-classique adaptés pour les JTs GaAs, à la fois fiable et peu coûteux en termes de charge de calcul.

Par souci de clarté, rappelons les noms des différents modèles semi-classiques qui sont utilisés dans ce chapitre. Le modèle NLBBT peut être couplé à différentes relations de structure de bande (celle de Kane par exemple (Eq. 2.II.21)) : il est désigné par « *modèle NLBBT(Kane)* ». Les modèles locaux de Kane et Pan sont désignés respectivement par « *modèle local(Kane, respectivement Pan)* ». Le « *modèle hybride* » que nous avons développé suit aussi cette nomenclature (ex : « *modèle hybride(Kane)* »).

Partie I. Etat de l'art sur les JTs GaAs expérimentales et leur modélisation semi-classique

I.1 Les Jonctions Tunnel GaAs "expérimentales"

Un examen de la littérature permet de trouver de nombreux exemples de JTs à base de GaAs, et la diversité des densités de courant pic rapportées est remarquable. Deux cas "extrêmes" sont par exemple un J_{pic} de 1.3 mA/cm² pour une JT dopée (n 4x10¹⁸ cm⁻³ / p 4x10¹⁹ cm⁻³) [1] et un J_{pic} de 8.6 kA/cm² pour une JT dopée (n 3x10¹⁹ cm⁻³ / p 7x10¹⁹ cm⁻³) [2]. Dans le **Tableau 3.1.1** ci-dessous, les diverses performances de JTs disponibles dans la littérature sont récapitulées (non exhaustivement). Les niveaux de dopage de type n et p, la nature des dopants ainsi que la technique d'épitaxie sont aussi précisés lorsque ces informations sont disponibles (Non Indiqué « N.I. » le cas échéant).

J_{pic} (A/cm ²)	Dopant n (niveau de dopage)	Dopant p (niveau de dopage)	Technique d'épitaxie	Reference
0.1	Sn (2x10 ¹⁹ cm ⁻³)	Zn (4x10 ¹⁹ cm ⁻³)	EPVOM	[3]
16	Si (1.2x10 ¹⁹ cm ⁻³)	Be (1.2x10 ²⁰ cm ⁻³)	EJM	[4]
10-30	Te(1x10 ¹⁹ cm ⁻³)	C (3x10 ¹⁹ cm ⁻³)	EPVOM	[5][6]
25	N.I. (2x10 ¹⁹ cm ⁻³)	N.I (4x10 ¹⁹ cm ⁻³)	N.I	[7]
30	N.I.	N.I	EPVOM	[8]
0.001 3 55	Si (4x10 ¹⁸ cm ⁻³) Si δ-dopage (2x10 ¹⁹ cm ⁻³)	Be (4x10 ¹⁹ cm ⁻³)	EJM	[1]
0.000 9 3.05 513	Si (7.2x10 ¹⁹ cm ⁻³) Si (1.2x10 ¹⁹ cm ⁻³) Si δ-dopage (>1.2x10 ¹⁹ cm ⁻³)	Be (2.5x10 ¹⁹ cm ⁻³) Be (5x10 ¹⁹ cm ⁻³) Be (5x10 ¹⁹ cm ⁻³)	EJM	[9]
1800	Si (2x10 ¹⁹ cm ⁻³)	Be (1x10 ²⁰ cm ⁻³)	EJM	[10]
8600	Te (3x10 ¹⁹ cm ⁻³)	C (7x10 ¹⁹ cm ⁻³)	EPVOM	[2]

Tableau 3.1.1: Récapitulatif non-exhaustif des performances (J_{pic}) de JTs GaAs disponibles dans la littérature. Si disponibles, la nature des dopants de type n et p ainsi que les niveaux de dopage correspondants et la technique d'épitaxie sont indiqués.

Les résultats rapportés dans le **Tableau 3.1.1** sont très disparates, mais plusieurs tendances peuvent être distinguées :

- Le dopage de type n est le paramètre à améliorer pour augmenter la densité de courant tunnel dans les JTs GaAs. Il est en effet bien connu que des niveaux de dopage N supérieurs à 1x10¹⁹ cm⁻³ sont difficiles à atteindre dans le GaAs en utilisant le dopant usuel Si dans les conditions d'épitaxie usuelles du GaAs. Ceci est dû à la limite de solubilité dans le GaAs, qui provoque une saturation du dopage effectif de type n aux alentours de 6-8x10¹⁸cm⁻³ malgré des concentrations en Si supérieures à 1x10¹⁹cm⁻³ [11] [12].

- Un grand nombre de JTs GaAs atteignent des J_{pic} de l'ordre de [3-55] A/cm². Ceci est très certainement dû à la saturation du dopage Si dans le GaAs, qui limite donc la densité de courant pic dans la JT. Pour le "cas d'étude" considéré dans cette thèse (MJSC 4-jonctions à 1000 soleils), la densité de photo-courant générée est de 15.5 A/cm² : ces J_{pic} sont donc très proches de la valeur limite à dépasser pour assurer une bonne interconnexion électrique entre les différentes sous-cellules.
- Diverses approches sont utilisées pour augmenter le dopage de type n, et donc le J_{pic} :
 - Le remplacement du dopant Si par du Te. Cette approche permet d'obtenir des niveaux de dopage n++ allant jusqu'à 3×10^{19} cm⁻³ et donc d'obtenir des J_{pic} records allant jusqu'à 8.6 kA/cm² [13]. Cette approche est assez largement répandue en EVPOM ou les sources d'organométalliques à base de Te sont bien développées. Cependant, à notre connaissance, aucun exemple de JTs GaAs fabriquées par EJM et dopées au Te n'a été rapporté dans la littérature.
 - Le δ -dopage: L'insertion de plans successifs de dopage Si dans une couche massive ("bulk") de GaAs:Si permet d'augmenter artificiellement le dopage effectif global du matériau au-delà de sa limite de saturation [14]. Cette technique, appliquée en EJM, a permis d'obtenir un J_{pic} de 500 A/cm² [9], mais est parfois contraignante et complexe à mettre en oeuvre en raison des arrêts successifs de croissance.
 - L'épitaxie EJM dans des conditions "non-standards". En travaillant à des températures de croissance "faibles" ($T_{crois.} < 500^{\circ}C$) et des vitesses de croissance « faibles » ($V_{crois.} < 0.5 \mu m/h$), des dopages de type n au Si supérieurs à 1×10^{19} cm⁻³ peuvent être atteints [14]. En poussant ces conditions de croissance EJM à l'extrême, des densités de courant pic allant jusqu'à 1800 A/cm² ont été rapportées [10].

Le LAAS ne disposant pas de cellules d'évaporation Te, cette dernière solution pour augmenter le dopage de type n a été retenue, comme présenté dans la **Partie 2-II**. Le δ -dopage nous a semblé peu adapté à la fabrication de MJSCs par sa complexité, et des performances au moins équivalentes peuvent être attendues en travaillant avec des conditions d'EJM optimisées.

1.2 La modélisation des mécanismes d'effet tunnel dans les JTs GaAs

1.2.a. Modélisations semi-classiques des JTs par l'effet tunnel interbande

Le modèle de Kane de l'effet tunnel interbande, présenté dans la **Partie II du Chapitre 2**, a été publié dans deux articles successifs [15] et [16] en 1959 et 1961 respectivement, soit seulement deux ans après la découverte expérimentale des JTs par L. Esaki en 1957. Il s'agit du premier modèle théorique de l'effet tunnel interbande permettant de simuler la caractéristique J - V d'une JT. Ce modèle, basé sur un modèle k.p 2-bandes et l'approximation d'un champ électrique constant, a été implémenté dans les logiciels *Silvaco Atlas* et *Sentaurus Devices* [17] [18] sous le nom de « modèle local d'effet tunnel interbande ».

L'hypothèse du champ électrique constant est toutefois très contraignante, et peu adaptée aux JTs.

Le modèle NLBBT, qui permet de s'affranchir de la limitation du champ électrique uniforme, a donc été implémenté dans les principaux logiciels TCAD commerciaux. Comme expliqué dans la **Partie II du Chapitre 2**, il permet de prendre en compte les variations spatiales du champ électrique par l'intégration numérique de l'approximation WKB, mais repose aussi sur d'autres approximations fortes exposées précédemment. D'après la littérature récente sur la modélisation de JTs GaAs, ce modèle semble être majoritairement utilisé dans la communauté des MJSCs. Il permet en effet de reproduire qualitativement l'allure de la courbe J - V de ces composants contrairement au modèle « local » de Kane – ou du moins à son implémentation les logiciels TCAD - qui diverge avec l'expérience à faible tension [7].

Ces deux modèles nécessitent d'être calibrés pour devenir quantitatifs. Les masses effectives de la BC et de la BV-LH sont les principaux paramètres de calibration, et doivent être parfois ajustées arbitrairement à des valeurs éloignées des valeurs connues (par exemple : $m_c=0.05$ / $m_{v_{lh}}=0.13$ dans [7] ou $m_c=0.085$ et $m_{v_{lh}}=0.34$ dans [19]). La calibration des modèles semi-classiques pour quantifier la caractéristique J - V des JTs GaAs ne paraît pas si surprenante quand on connaît les approximations fortes – rappelées dans la **Partie II du Chapitre 2** - sur lesquels ils sont basés. Nous verrons toutefois dans la **Partie V** que ces modèles peuvent être améliorés et devenir alors quasiment prédictifs.

1.2.b. La question de l'effet tunnel assisté par les défauts dans les JT

Il apparaît dans la littérature, du moins pour une partie de la communauté des MJSCs, que l'indispensable calibration des modèles semi-classiques de l'effet tunnel interbande semble avoir remis en cause la prédominance des mécanismes tunnel bande à bande dans les JTs GaAs au profit de l'effet tunnel assisté par les défauts. Ainsi, différents modèles d'effet tunnel assisté par les défauts (ou TAT pour Trap-Assisted-Tunneling) ont été développés et appliqués aux JTs GaAs. Le TAT consiste en un mécanisme où l'électron traverse "élastiquement", ou "inélastiquement" la bande interdite en deux temps, en profitant des niveaux profonds dans le gap créés par des impuretés, défauts ponctuels etc... Une représentation schématique de ce mécanisme est donnée sur la **Fig. 3.I.1**.

Sous *Silvaco Atlas*, Baudrit et Algora [20] ont réussi à reproduire quantitativement en 2010 la caractéristique J - V de JTs GaAs en utilisant en complément du modèle NLBBT un modèle de TAT conçu par Hurkx et al. [21]. Dans cet article, la densité de courant pic est grandement influencée par l'effet tunnel assisté par les défauts, avec une augmentation d'un ordre de grandeur de la densité de courant pic quand les défauts sont pris en compte (250 A/cm² à 2080 A/cm² pour une JT GaAs $n++$ 3×10^{19} cm⁻³ / $p++$ 5×10^{19} cm⁻³). Toutefois, Hermle et al. [7] remettent en cause l'influence du mécanisme TAT selon le modèle de Hurkx et al. sur la densité de courant pic en utilisant des modèles similaires implémentés sous *Sentaurus Device*, et en montrant que ceux-ci ne semblent agir que sur la densité de courant pour des valeurs de tension élevées (supérieures à V_{pic}).

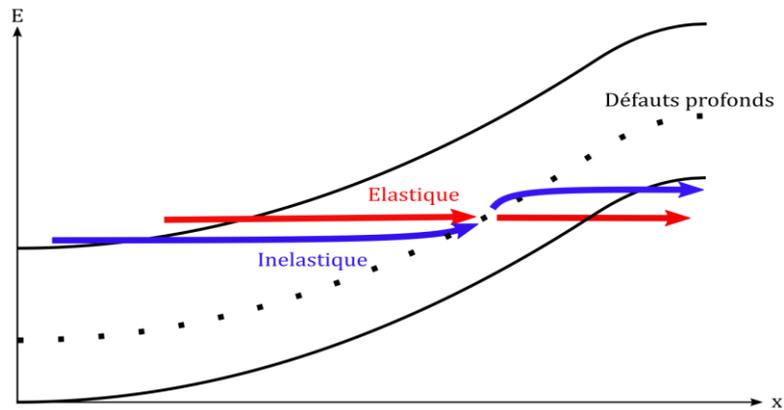


Fig. 3.I.1: Schéma de l'effet tunnel assisté par les défauts (TAT) par mécanismes élastique (en rouge) et inélastique (en bleu).

En 2008, Jandieri et al. [5] ont proposé un modèle de TAT adapté aux JTs GaAs en considérant que l'effet tunnel assisté par les défauts pouvait être assimilé à un effet tunnel résonnant par le biais de niveaux profonds localisés dans la bande interdite. A partir de propriétés réalistes (en termes de densité, de surface de capture et d'énergie relative) de pièges dans le GaAs, ce modèle est capable de quantifier les densités de courant tunnel expérimentales de JTs GaAs. Cependant, il demeure empirique puisqu'il est très compliqué de déterminer les propriétés exactes des pièges dans le GaAs – surtout dans ces matériaux très fortement dégénérés [22] - ce qui rend impossible une vérification de la précision du modèle. De plus, nous verrons dans la partie **Partie III-1** qu'une approximation trop "grossière" de la structure de bande complexe du GaAs a été utilisée pour modéliser l'effet tunnel interbande dans cet article, ce qui a un effet important sur les calculs de densité de courant. Pourtant, l'hypothèse que l'effet TAT "résonnant" dans les JTs GaAs soit le mécanisme d'effet tunnel prédominant semble avoir rencontré un certain succès dans la communauté des MJSCs, et a même été proposé comme explication au meilleur résultat de JT GaAs disponible dans la littérature atteignant 8600 A/cm^2 [2] présenté dans le **Tableau 3.I.1**.

I.3 Bilan

Ainsi, au début de cette thèse, il nous est apparu que la prédominance de l'effet tunnel assisté par les défauts par rapport à l'effet tunnel interbande dans les JTs GaAs était acquise dans la communauté des MJSCs. Précisons toutefois que ce « débat » n'avait eu lieu que dans cette communauté qui utilise principalement les modèles semi-classiques d'effet tunnel interbande, et non dans d'autres communautés comme celle des TFETs (Tunnel Field Effect Transistors) qui utilisent plutôt des modèles purement quantiques d'effet tunnel interbande (typiquement basés sur le formalisme de Keldysh). Dans tous les cas, il nous est apparu indispensable de nous intéresser par l'expérience et la modélisation numérique l'effet tunnel prédominant dans les JTs GaAs, afin d'être en mesure d'en améliorer la compréhension et leurs performances.

Partie II. Epitaxie des échantillons et fabrication des composants de JTs

Dans cette partie, le travail de fabrication des échantillons de JTs GaAs est présenté. Le choix de la structure des échantillons est tout d'abord exposé, suivi d'un récapitulatif des croissances par EJM de JTs GaAs dans des conditions d'épitaxie "standards" puis "optimisées". Une attention particulière a été apportée sur le contrôle du dopage pour certaines JTs GaAs qui serviront de références aux simulations. Enfin, nous introduirons les procédés de fabrication des composants de JTs.

II.1 Définition de la structure des échantillons JTs

Dans une MJCS, la JT est usuellement constituée uniquement de l'anode et de la cathode dopées respectivement p et n à environ $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, et d'épaisseur typique de quelques dizaines de nanomètres. La JT est entourée de couches semi-conductrices plus faiblement dopées ($\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et souvent constituées de matériaux différents de ceux de la JT (AlGaAs, GaInP, AlInP). Il s'agit des couches "BSF" et "Window" des sous-cellules adjacentes, comme représenté sur la **Fig. 3.II.1.a**. Dans la littérature traitant des JTs GaAs présenté dans l'état de l'art de la **Partie I**, l'effet des hétérojonctions (AlGaAs-GaAs, GaInP-GaAs etc...) sur la caractéristique J - V du composant est souvent négligé. Cet effet peut pourtant avoir une influence significative sur la caractéristique J - V de la JT comme il est montré dans [19]. Cependant, inclure les hétérojonctions dans la structure de la JT induit des caractéristiques mesurées qui deviennent dépendantes du design des cellules solaires, et empêche donc de mesurer la caractéristique intrinsèque de la JT. Dans un premier temps, il est donc préférable de s'affranchir de ces couches « barrières » afin d'étudier le comportement intrinsèque de la JT, puis, une fois le design de la cellule solaire bien défini, d'étudier éventuellement l'impact de ces couches sur le comportement du composant global.

Nous traiterons donc dans un premier temps les propriétés électriques intrinsèques de la JT, indépendamment de la MJSC dans laquelle elle peut être incorporée. Pour ce faire, il s'est agi de trouver une structure permettant d'isoler la JT du reste de la cellule solaire, ce qui permet de caractériser ses propriétés intrinsèques en fonction de ses caractéristiques (matériaux, épaisseurs, niveaux de dopage).

La structure de la **Fig. 3.II.1.b** permet d'isoler la JT du reste de la MJSC. La JT de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur est séparée du contact électrique en face avant et du substrat par deux couches de GaAs "tampons" de 300 nm dopées à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Une couche très fortement dopée p de 50 nm - le "cap layer" - est ajoutée en haut de la structure afin d'obtenir un contact ohmique performant lors de la fabrication technologique des composants. Contrairement à une structure « basique » formée uniquement des couches n++ / p++ forcément épaisses pour des raisons technologiques (le dépôt métallique face avant doit être suffisamment éloigné de l'interface n / p), la structure retenue permet d'étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés du composant.

Elle présente aussi l'avantage de rendre compte de manière simplifiée et reproductible de l'environnement dans lequel est placée la JT dans la MJSC. En effet, les couches « tampons » dopées $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ permettent de tenir compte de l'effet de la différence importante de dopage entre la JT et les couches « absorbantes » de la MJSC. Nous verrons

dans la **Partie V** que cette différence de dopage, couplée à l'effet de l'épaisseur de la JT, peut poser des problèmes d'injection et d'extraction des charges dans le composant.

Dans cette thèse, la quasi-totalité des composants ont été épitaxiés sur des substrats n-GaAs (001) (3" ou 4", plus rarement 2").

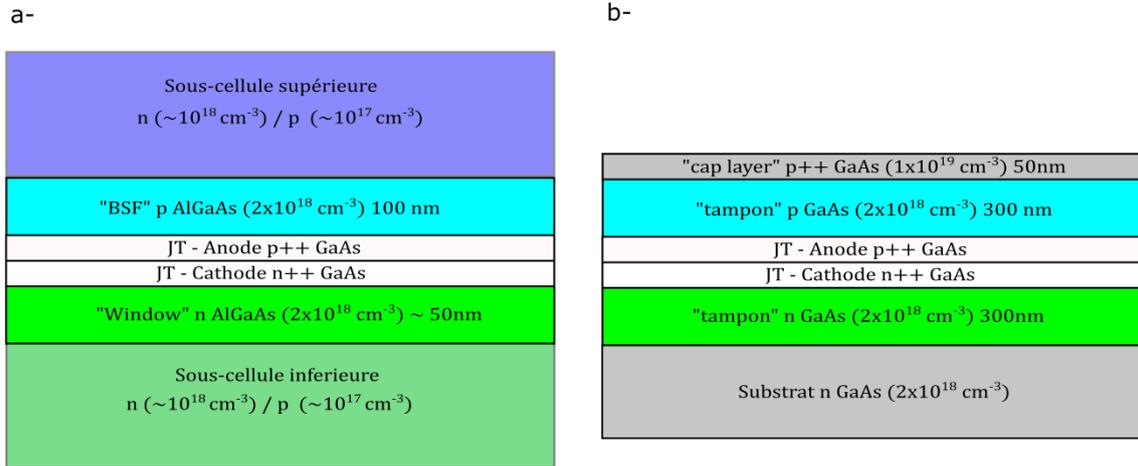


Fig. 3.II.1.a Structure schématique de la JT incorporée dans la MJSC entourée de la "Window" et de la "BSF" plus faiblement dopées. **b** Structure d'épitaxie retenue pour la fabrication des JTs GaAs. Les couches tampons permettent de considérer simplement l'impact de l'épaisseur de la JT ainsi que celui de la différence de dopage JT/sous-cellules.

II.2 Fabrication par EJM des JTs

II.2.a. JTs GaAs "standards"

Les premiers échantillons de JTs fabriqués dans cette thèse sont des JTs GaAs élaborées dans des conditions d'épitaxie « standards » c'est à dire avec la vitesse de croissance usuelle de $1 \mu\text{m/h}$ et une température de croissance estimée à 580°C . Ces échantillons ont permis de développer les recettes d'épitaxie et les procédés de fabrication des composants, afin d'obtenir des premiers résultats qui serviront notamment de références aux simulations dans la **Partie IV**. Au nombre de cinq, ils sont désignés par JT-STD-A à JT-STD-E. L'épaisseur totale de ces JTs est fixé à 60 nm , répartie également entre les parties p++ / n++ (30 nm de chaque côté).

Les épitaxies de ces échantillons ont été réalisées dans le bâti *Riber 32* du *LAAS* en utilisant du Be comme dopant de type p et du Si comme dopant de type n. Les niveaux de dopages P++ ont été maintenus constants à $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, excepté pour l'échantillon JT-STD-A où il est de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les échantillons sont donc différents par leur niveau de dopage n++, qui a été progressivement augmenté de $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ce seuil de dopage n correspond à la limite de saturation du dopage Si dans le GaAs pour une température de croissance proche de 590°C [14].

Par la suite, nous avons fabriqué l'échantillon JT-STD-Abis similaire à l'échantillon JT-STD-A dans le bâti *Riber 412* du *LAAS*, en utilisant C comme dopant de type p à la place du Be. Ce bâti sera en effet utilisé pour les échantillons de JTs GaAs avec des conditions d'épitaxie optimisées et les échantillons de JTs de type II GaAsSb/InGaAs: il s'agit donc de

vérifier que les résultats sont reproductibles d'un bâti à l'autre, malgré les différences de dopants et/ou de calibration en épaisseur/dopage/température inhérentes à l'épitaxie par EJM. Le détail des échantillons est présenté dans le **Tableau 3.II.1**.

La vitesse de croissance du GaAs est préalablement calibrée par DRX avec l'épitaxie d'un super-réseau AlAs/GaAs de cinq périodes, comme expliqué dans la **Partie V du Chapitre 2**. De la même manière, les niveaux de dopage effectifs N et P sont préalablement calibrés par effet Hall sur des échantillons spécifiques.

Pour vérifier la conformité des structures épitaxiées avec les niveaux de dopage et les épaisseurs visés, une analyse SIMS a été réalisée au Centre de Micro-Characterisation Raimond Castaing sur trois des échantillons :

- JT-STD-A-bis: « faiblement » dopé n
- JT-STD-B: « moyennement » dopé n
- JT-STD-E: « fortement » dopé n

Le profil SIMS global de la JT-STD-Abis ainsi que les profils SIMS de l'anode/cathode des trois JT citées précédemment sont respectivement présentés sur les **Fig. 3.II.2.a** et **b**. ci-dessous:

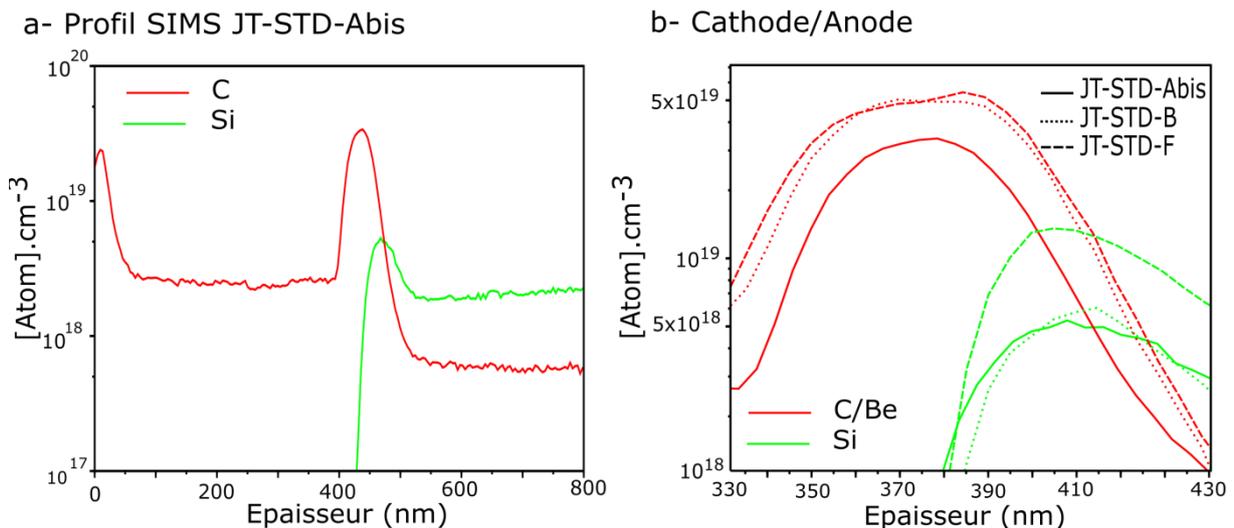


Fig. 3.II.2.a Profils SIMS des dopants C et Si de la JT-STD-Abis, **b** Profils SIMS des dopants C/Be et Si pour l'anode et la cathode des échantillons JT-STD-Abis / B / F.

Ces mesures permettent de vérifier que les interfaces des différentes JTs sont bien abruptes et que les épaisseurs mesurées sont conformes à celles attendues (30 nm/30 nm si l'on considère les paliers de dopage C/Be et Si de la **Fig. 3.II.2.b**). Pour évaluer le dopage dans l'anode et la cathode de chaque échantillon, nous avons considéré que l'interface p/n se situe à 385 nm de la surface et nous avons calculé le dopage moyen dans les couches [360-380] nm et [390-410] nm qui correspondent aux paliers observables de dopage de la **Fig. 3.II.2.b**. Les concentrations des dopants C et Be ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour les échantillons JT-STD-Abis / B / E respectivement) correspondent à celles visées selon les calibrations par effet Hall. Les concentrations de dopants Si mesurées sont de $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $5.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $1.25 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ respectivement pour les échantillons JT-STD-Abis / B / E. On constate bien l'effet de compensation propre au dopage Si dans le GaAs. En effet, la concentration en dopant Si correspond bien au dopage effectif visé pour les JT-STD-

Abis et JT-STD-B "faiblement" et "moyennement" dopées n. Au contraire, la concentration de dopants Si mesurée au SIMS pour l'échantillon JT-STD-E "fortement dopé n" est largement au-dessus de la calibration Hall du dopage effectif ($9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Ce résultat est tout à fait concordant avec les mesures décrites dans [14] pour du GaAs épitaxié à 590°C, proche de notre température de croissance de 580°C.

Echantillons	Dopage n	Dopage p	Epaisseur p/n (nm)
JT-STD-A	Si ($4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	Be ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	30/30
JT-STD-Abis	Si ($4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	C ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	30/30
JT-STD-B	Si ($5.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	Be ($5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	30/30
JT-STD-C	Si ($6.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	"	30/30
JT-STD-D	Si ($8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	"	30/30
JT-STD-E	Si ($9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	"	30/30

Tableau 3.II.1: Récapitulatif des JTs GaAs "standards" fabriquées dans cette thèse, le dopage N de l'anode augmente des échantillons JT-STD-A à JT-STD-F. Les échantillons dont les dopages ont été vérifiés par SIMS et qui serviront de références aux simulations sont indiqués en rouge.

II.2.b. JTs GaAs "optimisées"

L'étude des JTs GaAs « standards » précédentes a été suivie par un travail d'optimisation des conditions d'épitaxie de ces structures GaAs afin d'améliorer leurs performances. Il s'agit de travailler hors des conditions "standards" d'épitaxie du GaAs (celles connues pour fabriquer aisément un matériau d'excellente qualité) afin d'augmenter la limite de saturation du dopage N au Si dans le GaAs.

Cette limite de saturation est fortement dépendante de la température de croissance du GaAs et, dans une moindre mesure, de la vitesse de croissance. Abaisser la température pendant la croissance du GaAs permet en effet d'augmenter le temps de résidence des espèces d'As en surface, et donc de favoriser l'incorporation des dopants Si dans les sites Ga. Ainsi, le seuil d'incorporation du dopage Si actif (en sites substitutionnels) est augmenté. Une comparaison entre des mesures SIMS (concentration Si) et Hall (dopage effectif) pour diverses températures de croissance présentée en [14] indique un seuil d'incorporation limite à $\sim 7-8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour $T_{\text{croissance}} = 660^\circ\text{C}$ et un seuil à $\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour une faible $T_{\text{croissance}} = 410^\circ\text{C}$. Des JTs GaAs de très hautes performances ($J_{\text{pic}} = 1800 \text{ A/cm}^2$) ont ainsi été fabriquées en poussant ces conditions à l'extrême ($T_{\text{croissance}} = 400^\circ\text{C}$ et une vitesse de croissance non indiquée mais probablement faible) [10]. Ces conditions sont toutefois contraignantes pour l'épitaxie d'une MJSC: d'une part la baisse de température nécessite des arrêts de croissance pendant l'épitaxie pouvant favoriser la contamination de la surface et d'autre part la croissance de GaAs à très basse température est connue pour augmenter le nombre de défauts dans le matériau. De plus, le travail à une faible vitesse de croissance allonge considérablement l'épitaxie, non seulement pour la croissance du matériau mais aussi pour le réajustement éventuel des températures des cellules d'évaporation de Ga et de Si.

Nous avons donc choisi des conditions de croissance certes favorables à l'augmentation du dopage Si dans le GaAs mais aussi compatibles avec la fabrication d'une MJSC. Nous nous sommes en fait basés sur les conditions d'épitaxie des matériaux à 1 eV (GaInAsN et GaInAsN(Bi)) qui seront présentés au **Chapitre 4** : une température de croissance $T_{\text{croissance}}=460$ °C et une vitesse de croissance $v_{\text{croissance}}=0.5$ µm/h. La cellule d'évaporation Si est alors montée à sa température maximale: 1340°C. Sous ces conditions, une incorporation théorique de $\sim 2.5 \times 10^{19}$ cm⁻³ est possible dans le cas où il n'y a pas de compensation de dopage, et un dopage de type de l'ordre de 1.3×10^{19} cm⁻³ a été mesuré par effet Hall. Cela indique que quasiment la moitié des espèces Si sont en sites interstitiels ou en antisites et donc sont inactives voire compensent le dopage, mais le niveau de dopage n reste suffisamment élevé pour considérablement améliorer les performances des JTs GaAs.

Deux JTs GaAs "optimisées" ont donc été fabriquées dans le bâti *Riber 412*. Les références des échantillons sont JT-OPT-A et JT-OPT-B. Ces deux JTs, sont fabriquées dans les mêmes conditions d'épitaxie mais ont des épaisseurs différentes : 15 /15 nm pour JT-OPT-A et 50/50 nm pour JT-OPT-B. Le dopage de type p a quant à lui été augmenté à 1×10^{20} cm⁻³. Nous avons voulu en effet vérifier l'impact de l'épaisseur sur des composants "fortement" dopés, et donc de hautes performances. Ceci aura un rôle important pour les simulations présentées dans la **Partie IV**. Les deux échantillons sont présentés dans le **Tableau 3.II.2** suivant.

Echantillons	Dopage n	Dopage p	Epaisseur p/n (nm)
JT-OPT-A	Si (1.3×10^{19} cm ⁻³)	C (1×10^{20} cm ⁻³)	15/15
JT-OPT-B	Si (1.3×10^{19} cm ⁻³)	C (1×10^{20} cm ⁻³)	50/50

Tableau 3.II.2: Récapitulatif des JTs GaAs "optimisées", de dopage de type n et p élevés et constants mais d'épaisseurs différentes.

II.3 Fabrication technologiques des composants

Les composants de JTs fabriqués consistent en des diodes circulaires de diamètre variable (30 µm, 200 µm, 300 µm, 400 µm, 500 µm, 600 µm et 800 µm). Cette variété de taille des composants permet de s'adapter aux performances électriques de la JT. En effet, il est par exemple préférable de mesurer une JT de faible performance (donc de faible densité de courant tunnel) sur des composants de surface importante afin de collecter suffisamment de courant pour faire une mesure précise, tandis qu'il vaut mieux mesurer des JTs performantes avec des composants plus petits pour ne pas obtenir des courant trop importants (la limite de compliance de la station sous pointes du LAAS est de 1 A, et il nous a été recommandé de ne pas dépasser 0.1 A). Nous avons utilisé deux procédés technologiques :

- Le premier permet de fabriquer les diodes de diamètre supérieur à 200 µm. La succession d'étapes technologiques est présentée sur la **Fig. 3.II.3** : il s'agit simplement d'un dépôt métallique en face arrière, et en face avant d'une étape de photolithographie suivie d'une métallisation et d'un lift-off, puis d'une gravure mesa d'isolation des diodes. Ce procédé a été utilisé pour fabriquer les composants à partir des échantillons JT-STD-A à JT-STD-E.

- Le second procédé est utilisé pour fabriquer les diodes de 30 μm avec un contact face avant "reporté" sur une surface plus grande afin de pouvoir poser la pointe de mesure. Cela peut se faire en une seule étape de photolithographie en utilisant une technique d'auto-alignement développé au LAAS par L. Marigo-Lombart [23], et la succession d'étapes technologiques de ce procédé est présentée dans l'article correspondant. Sur la **Fig. 3.II.4.a** et **.b**, la structure finale ainsi qu'une coupe FIB (*Focused Ion Beam*) d'un composant sont respectivement présentées.

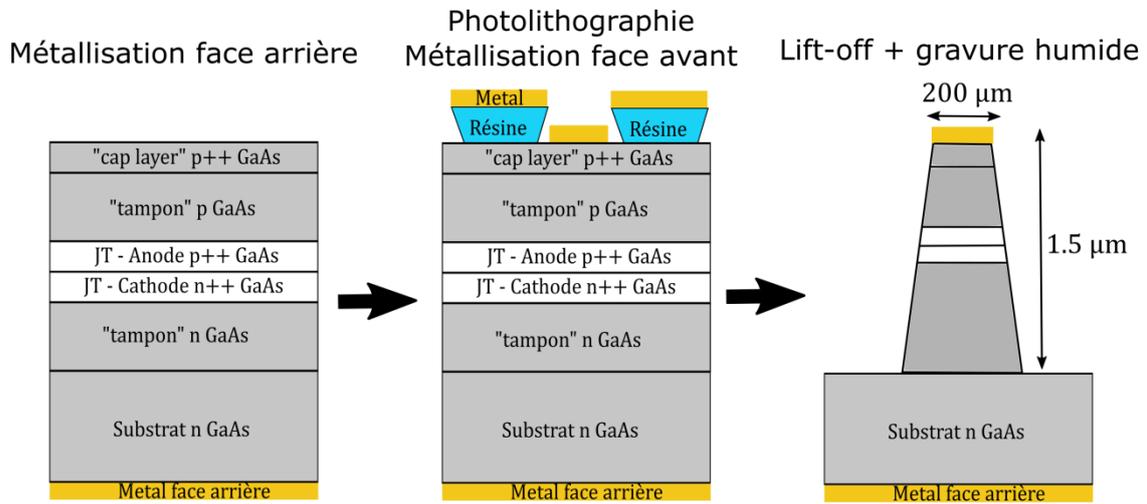


Fig. 3.II.3 Etapes technologiques de la fabrication des composants de JTs de diamètre supérieur à 200 μm .

L'injection électrique dans la JT est bien entendu primordiale pour la mesure de la caractéristique $J-V$ du composant. La fabrication de bons contacts ohmiques métal/semi-conducteur est donc un point clé dans la fabrication des composants de JT. Un récapitulatif assez complet des contacts ohmiques sur GaAs est proposé dans [24].

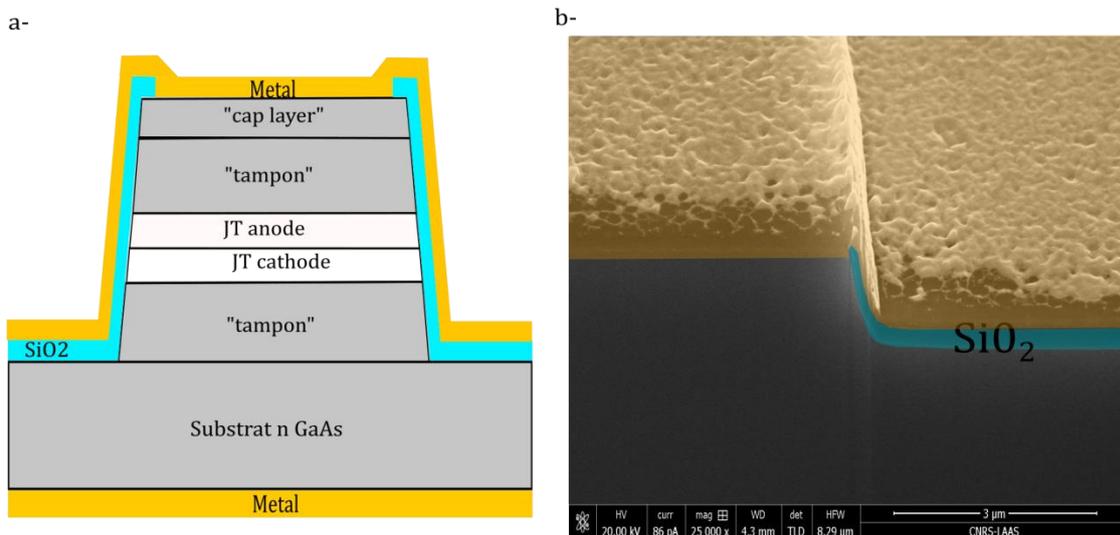


Fig. 3.II.4.a Structure des JTs GaAs de diamètre 30 μm fabriquées selon le procédé décrit en [23]. **b.** Image FIB d'un composant (échelle 3 μm indiquée en bas de l'image).

Au LAAS, un alliage AuGe/Ni/Au post-recuit (RTP (*Rapid Thermal Annealing*) 450°C 90s) est déposé sur le N-GaAs en face arrière, mais ne peut être utilisé en face avant pour des composants de taille micrométrique car il présente des problèmes de microstructure. On

utilise alors en face avant un dépôt Ti/Au ou Ti/Pt/Au qui permet de faire un bon contact ohmique sur le P++ GaAs, d'où la nécessité du "cap layer" dans nos structures de JTs.

Les contacts métal/semi-conducteur sont les principales sources de résistance parasite dans la structure des JT retenue. Afin de les déterminer pour dé-corréler leur influence de la résistance intrinsèque de la JT (ie celle générée uniquement par l'effet tunnel à l'interface N++/P++), des mesures TLM (Transmission Line Measurement) ont été effectuées sur des motifs métalliques prévus à cet effet. Cette technique est très largement documentée dans la littérature: et fait appel à des motifs linéaires [25], circulaires [26] ou plus complexes [27]. Nous avons choisi de travailler avec des motifs linéaires carrés de taille $W=300\ \mu\text{m}$ dont la d'une distance d_{plot} augmente progressivement $10\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$, $30\ \mu\text{m}$, $60\ \mu\text{m}$, $120\ \mu\text{m}$, $240\ \mu\text{m}$ puis $480\ \mu\text{m}$. L'ensemble de la ligne TLM est isolée par une gravure mesa. La réponse I-V linéaire a indiqué un bon contact ohmique sur une large gamme de valeurs de tension/courant, mais avec tout de même une non-linéarité visible pour des densités de courant supérieures à $100\ \text{A/cm}^2$. La résistance spécifique de contact parasite déterminée par la mesure TLM est alors:

$$\rho_c \approx 6.3 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$$

La reproductibilité du contact en face avant d'un dépôt métallique à l'autre n'étant pas parfaite, il est préférable de métalliser tous les échantillons simultanément afin qu'ils aient les mêmes résistances spécifiques de contact, ce qui permet de faciliter la comparaison des mesures électriques entre chaque composant. Ainsi, la quasi-totalité des composants de JTs présentés dans ce manuscrit ont été re-fabriqués en une même campagne afin d'améliorer la reproductibilité des mesures.

II.4 Conclusion

Nous avons isolé une structure de JT de la MJSC de manière à mesurer ses caractéristiques électriques intrinsèques. L'effet des couches « barrières » BSF et window n'est certes pas pris en compte, mais la JT est entourée de couches plus faiblement dopées qui permettent d'étudier l'effet de la différence de dopage et de l'épaisseur de la JT sur l'injection et l'extraction des charges dans la zone active du composant.

Une série de six échantillons de JTs GaAs sous des conditions d'épitaxie « standards » a été réalisée afin de nous familiariser avec ses composants, et trois d'entre eux dont les dopages ont été mesurés ex-situ avaient aussi pour rôle de servir de références pour les simulations menées parallèlement. Cette série a ensuite été suivie de deux échantillons JTs GaAs fabriquées sous des conditions d'épitaxie « optimisées », susceptibles de conduire à des $J_{pic} > 100\ \text{A/cm}^2$.

Enfin, les composants ont été fabriqués en utilisant deux procédés de fabrication différents selon les performances électriques « attendues ». Il s'est agi de simples diodes circulaires de diamètre variable ($30\ \mu\text{m}$, $200\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$, $400\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $600\ \mu\text{m}$ et $800\ \mu\text{m}$).

Partie III. Etude expérimentale de JTs GaAs

L'étude expérimentale des échantillons de JTs GaAs est présentée dans cette partie. Elle nous a permis de nous familiariser avec la mesure de JTs, de mettre en évidence la limite de performance des composants induites par la saturation du dopage N au Si dans le GaAs, et enfin d'obtenir des résultats à l'état de l'art pour nos composants fabriqués dans des conditions d'épitaxie "optimisées".

Une partie de ces échantillons expérimentaux (JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E) serviront de références pour la simulation, et un soin particulier est donc apporté à la procédure de la mesure de la caractéristique J - V des JTs et à mettre en évidence les paramètres pouvant influencer cette mesure. Ceci est présenté dans une étude préliminaire dans la section III.1. Par la suite, nous présentons les résultats J - V de l'ensemble des JTs GaAs suivis d'une discussion autour de ces mesures, notamment autour des mécanismes possibles d'effet tunnel dans les composants.

III.1 Etude préliminaire: mesure J - V d'une JT

III.1.a. Procédure de mesure J - V et reproductibilité

Les caractéristiques J - V des JTs sont mesurées à 300 K sur la station sous-pointe *Suss Microtec PA200* du LAAS couplée à un testeur paramétrique *Agilent 4142B*, ou sur une station *Cascade Microtech MPS 150* au LNE. Le balayage en tension se fait typiquement entre -1 et 1 V. Les mesures sont répétées sur un nombre suffisant de diodes, afin de nous assurer de la reproductibilité des mesures et de l'homogénéité des échantillons. Dans un premier temps, l'homogénéité et la reproductibilité des mesures sur 30 composants de l'échantillon JT-STD-A a été vérifié au LNE, en utilisant un multimètre *Agilent 3458A* et un générateur *Fluke 5720A* calibrés. Ces mesures J - V sont présentées sur la **Fig. 3.III.1** (les mesures sont normées par rapport à la densité de courant pic moyenne, ce qui permet de visualiser directement l'erreur moyenne sur la mesure).

L'exemple de la JT-STD-Abis montre que les mesures sont plutôt reproductibles et homogènes sur l'échantillon, avec un écart type de 6.5%. De manière générale, c'est l'ordre de grandeur plutôt que la valeur exacte du J_{pic} des JTs qui importe. Nous montrerons en effet par des simulations numériques dans la **Partie IV** que la sensibilité au dopage est telle qu'une légère variation de 2% sur le dopage N se traduit par une variation allant jusqu'à 30 % sur le J_{pic} .

Ainsi, dans le cas particulier des mesures de JTs, les résultats présentés sur la **Fig. 3.III.1** témoignent d'une bonne homogénéité sur l'échantillon et d'une bonne reproductibilité de la mesure d'un composant à l'autre. Comme ceci a été le cas sur la quasi-totalité de nos échantillons, nous n'indiquerons par la suite que la valeur moyenne de la courbe J - V . La caractéristique J - V de la JT ne sera présentée que pour des tensions positives (puisque la tension de fonctionnement de la JT dans une MJSC est positive) et la valeur de tension maximale sera limitée par souci d'échelle.

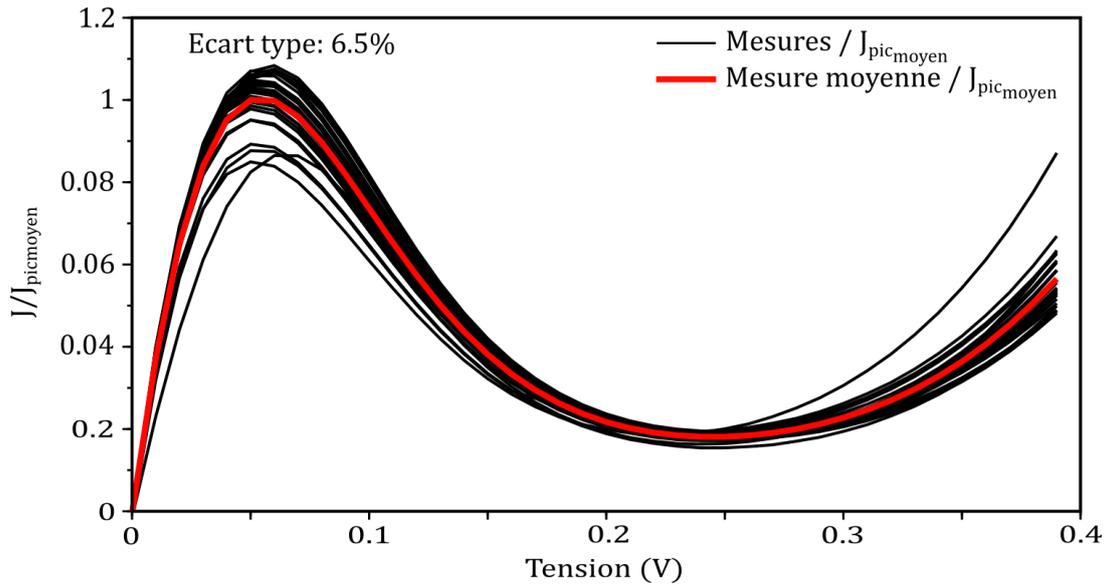


Fig. 3.III.1 Mesures J - V (normées par le J_{pic} moyen) de divers composants fabriqués sur l'échantillon JT-STD-A à 300K.

III.1.b. Impact des résistances série "parasites" et instabilité des mesures

Les résistances série parasites ont deux effets sur la mesure des JTs. Tout d'abord, elles empêchent bien évidemment de déterminer directement la résistance intrinsèque de la JT à partir de la courbe J - V . Elles sont aussi en partie à l'origine des instabilités de mesure dans la région II (la zone de résistance négative) du composant, comme il est présenté expérimentalement dans les références [8] [28]. C'est plus exactement l'ensemble des éléments du circuit équivalent de la JT (R_{par} , R_{int} , C_{int} , L_{int}) présenté sur la **Fig. 2.III.6** du **Chapitre 2** qui sont responsables du caractère « instable » de la JT dans cette région II. Il est possible (mais apparemment très difficile) de stabiliser ces oscillations par un circuit de mesure amélioré afin d'obtenir la caractéristique J - V dans la zone de résistance négative. Pour plus d'informations, une explication très claire du comportement oscillatoire des composants à résistance négative est donnée dans [29] (dans le cas d'une diode à effet tunnel résonnant, mais qui reste applicable aux JTs).

Pour les applications PV, le comportement de la JT dans sa région II importe peu : il s'agit plutôt de déterminer la densité de courant pic J_{pic} et la caractéristique J - V dans la région I. Nous nous contentons ici de rappeler et/ou de constater expérimentalement les principaux effets des résistances série parasites sur la mesure de nos composants.

- Lorsque la résistance intrinsèque de la JT diminue, les oscillations dues aux instabilités de mesures sont de plus en plus marquées et la région II de la courbe est de moins en moins visible. La résistance série parasite a pour effet d'augmenter la tension pour une valeur donnée de densité de courant traversant la JT. Si ce décalage est trop important (si R_{par} est de l'ordre de grandeur de R_{int}) il peut alors exister trois valeurs I_1 , I_2 et I_3 de courant possible à une tension donnée V_{app} ce qui provoque une chute de courant brutale dans le composant, comme présenté sur la **Fig. 3.III.2.a**. Cet effet est visible sur nos JTs expérimentales : les instabilités sont de plus en plus marquées pour les JTs de plus en plus performantes (et donc ayant une résistance intrinsèque de plus en plus faible), comme il est visible sur la **Fig. 3. III. 4**.

- La mesure du courant pic n'est pas (ou peu) affectée par les résistances parasites. Ceci peut être mis en évidence en rajoutant une vario-résistance en série avec une JT dans le circuit de mesure, en l'augmentant progressivement. Comme présenté sur la **Fig. 3.III.2.b** pour le cas de l'échantillon JT-STD-A, la rupture de pente due à la transition de la région I à la région II (cf **Fig. 2.III.4.a**) est de plus en plus visible quand la vario-résistance augmente, de la même manière que dans le schéma de la **Fig. 3.III.2.a**. La courbe $J-V$ est alors de plus en plus linéaire dans la région I (l'effet résistif de R_{par} devient prédominant sur l'effet tunnel dans le composant), la région II est de moins en moins marquée, mais la valeur de J_{pic} reste constante. C'est une très bonne nouvelle, puisque le J_{pic} est considéré comme le principal indicateur des performances de la JT : sa mesure est indépendante des résistances série parasites et donc du procédé de fabrication.
- Cependant, dans des cas extrêmes, le courant pic peut ne même plus être visible. C'est notamment le cas lorsque R_{par} est largement supérieure à R_{int} , et donc cela peut se produire pour des JTs de « très hautes » performances. Le décalage en tension est alors tellement important que la courbe dans la région I va « rattraper » la courbe dans la région II, masquant ainsi la rupture de pente caractéristique du courant pic. C'est en partie pour cela qu'il est préférable de diminuer la taille du composant de mesure lorsque ses performances augmentent : Le courant dans le composant et donc le décalage en tension lié à R_{par} sont ainsi moins importants et le courant pic reste donc visible.

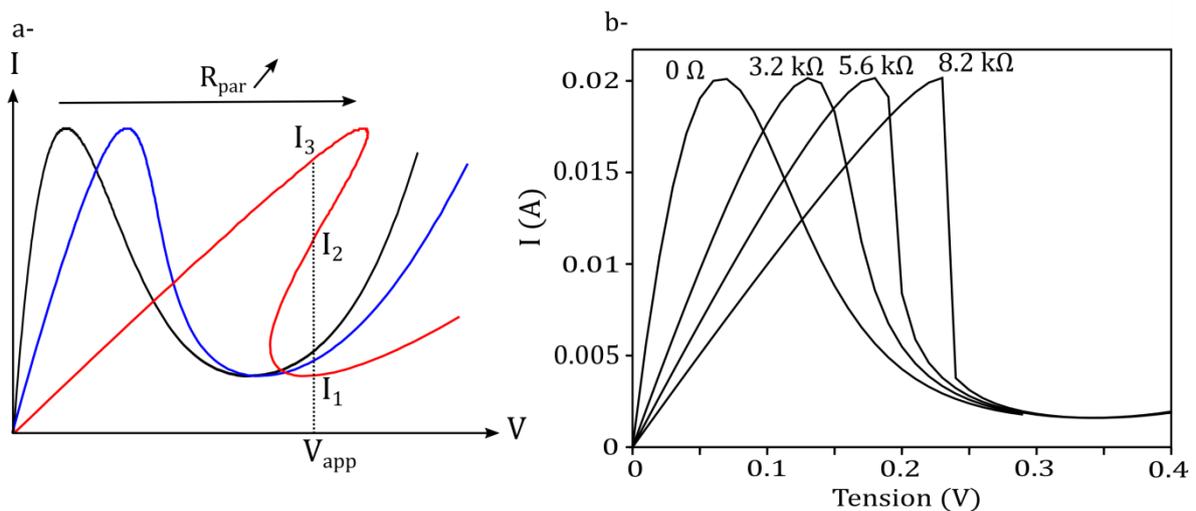


Fig. 3.III.2.a Représentation schématique de l'effet des résistances parasites sur la caractéristique $J-V$ théorique du composant. Quand la résistance augmente (de la courbe noire à la bleue et à la rouge), plusieurs points de tension peuvent exister à une valeur de courant donnée, ce qui provoque l'instabilité de mesure. **.b** Evolution expérimentale de la courbe $J-V$ couplée à une vario-résistance. Les performances du composant sont trop faibles pour causer des instabilités quand la vario-résistance augmente, mais l'évolution de la courbe $J-V$ est bien visible, avec une chute de tension dans la région II et une linéarité de la courbe dans la région I plus marquées.

III.1.c. Effet de la température

Les mesures précédentes ont été réalisées à température ambiante (300 K), et les MJSCs sont usuellement conçues pour fonctionner de manière optimale à cette température. Il est néanmoins fréquent que les MJSCs soient soumises à des variations de température, en particulier sous concentration, ce qui se traduit principalement par une chute de tension dans le composant [30] liée à la diminution du gap des matériaux. Cette chute de tension aurait aussi pu provenir d'une diminution des performances des JT qui sont incorporées dans la cellule solaire, mais il a été montré que les performances des JT varient peu avec la température [3].

Ce dernier point a été vérifié par des mesures J - V en fonction de la température sur l'intervalle [150-390] K par pas de 20 K sur l'échantillon JT-STD-A. L'appareil de mesure utilisé est un banc DLTS *BioRad*, et les mesures sont présentées sur la **Fig 3.III.3** :

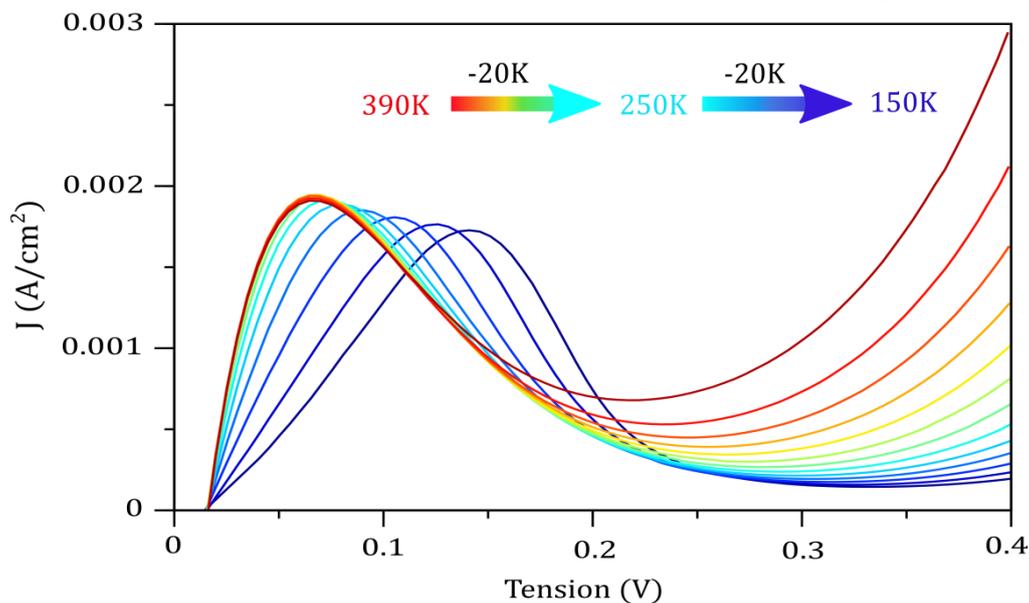


Fig 3.III.3 Evolution de la courbe J - V de l'échantillon JT-STD-A en fonction de la température, sur l'intervalle [390-150] K

Nous voyons en effet que le courant pic varie peu avec la température, et que la chute de tension reste stable sur l'intervalle [250-390] K. Le décalage vers les tensions hautes pour des températures inférieures à 250 K n'est pas rapporté dans la littérature (à notre connaissance), et nous supposons qu'il s'agit d'une variation résistive du circuit de mesure à faible température plutôt qu'un comportement intrinsèque à la JT. La densité de courant dans la région III de la diode est par contre fortement affectée par la température (elle augmente avec la température), ce qui est tout à fait normal puisque le mécanisme de transport prédominant dans cette région est la diffusion dans la jonction p/n.

Dans tous les cas, la caractéristique J - V de la JT est très stable dans les régions I et II sur l'intervalle [250-390] K. Comme il est rare que les MJSCs soient soumises à des températures hors de [270-370] K, il apparaît alors que la JT n'influe probablement pas sur les variations de performance de la cellule solaire en fonction de la température.

III.2 Résultats des mesures de JTs GaAs

Les caractéristiques J - V expérimentales des différents échantillons JT-STD-A à JT-STD-E sont présentées sur la **Fig. 3.III.4**. Les composants de mesure sont les diodes de diamètre [200-800] μm .

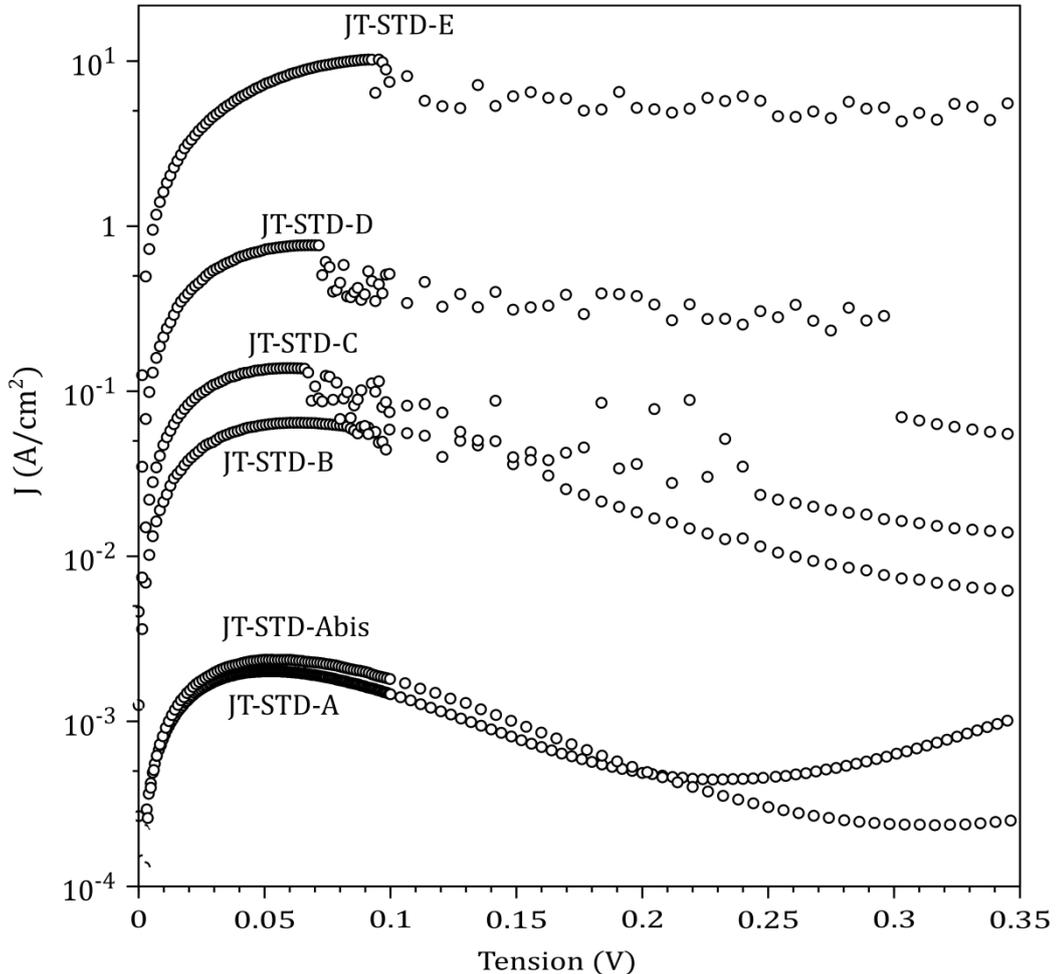


Fig. 3.III.4 Mesures J - V à 300K des composants JT-STD-A à JT-STD-E.

Comme il a été évoqué en section **III.1.b**, on constate que les instabilités des mesures dans la région II de la courbe J - V sont de plus en plus marquées au fur et à mesure que les performances des JTs augmentent. Elles sont en effet absentes pour les échantillons JT-STD-A et -Abis, et deviennent très visibles à partir de l'échantillon JT-STD-C.

Les mesures J - V des JT-OPT-A (en bleu) et JT-OPT-B (en rouge) sont présentées à part sur la **Fig 3.III.5** afin de mieux visualiser la différence de performance entre ces deux JTs différentes par leur épaisseur. Comme elles possèdent de fortes densités de courant tunnel, les composants de mesure fabriqués sont des diodes de plus faible diamètre (30 μm).

Une synthèse des J_{pic} de l'ensemble des JTs GaAs est donnée dans le **Tableau 3.III.1**. Les niveaux de dopage n et p et les épaisseurs sont aussi indiquées. Les échantillons JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E, dont les dopages ont été mesurés par SIMS, sont indiqués en rouge.

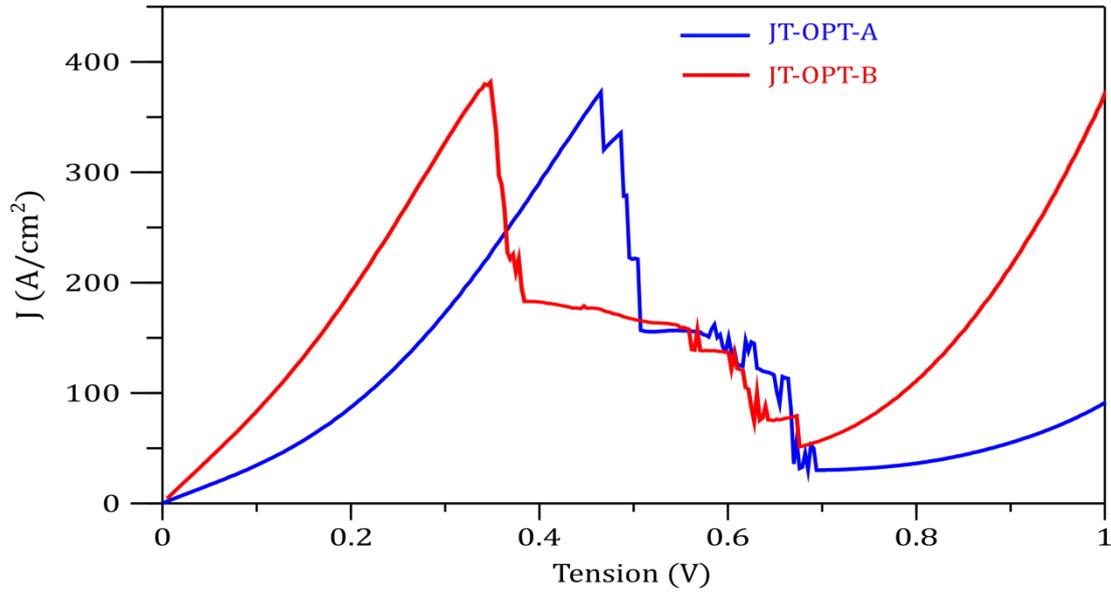


Fig. 3.III.5 Mesures J-V des JT GaAs "optimisées" JT-OPT-A et JT-OPT-B, qui atteignent des densités de courant pic de $\sim 400 \text{ A/cm}^2$

Echantillon s	Dopage n (cm^{-3})	Dopage p (cm^{-3})	Epaisseur p/n (nm)	J_{pic} (A/cm^2)
JT-STD-A	4.5×10^{18}	3×10^{19}	30/30	0.002
JT-STD-Abis	4.5×10^{18}	3×10^{19}	30/30	0.0023
JT-STD-B	5.8×10^{18}	5×10^{19}	30/30	0.065
JT-STD-C	6.5×10^{18}	5×10^{19}	30/30	0.14
JT-STD-D	8.5×10^{18}	5×10^{19}	30/30	0.76
JT-STD-E	9.5×10^{18} (SIMS: [Si]= 1.25×10^{19})	5×10^{19}	30/30	10
JT-OPT-A	1.3×10^{19}	1×10^{20}	15/15	370
JT-OPT-B	1.3×10^{19}	1×10^{20}	50/50	380

Tableau 3.III.1: Récapitulatif des densités de courant pic mesurées sur les composants de JT GaAs.

III.3 Discussion

III.3.a. Les performances des composants

Comme attendu, les performances des composants sont fortement dépendantes du niveau de dopage n de la cathode de la JT. La plage de densité de courant pic obtenue avec nos composants est importante : $[0.002 - 380] \text{ A/cm}^2$, pour des dopages de type n variant entre $[5.5 \times 10^{18} - 1.3 \times 10^{19}] \text{ cm}^{-3}$. Comme décrit dans la littérature (cf **Partie I-1**) on observe bien la limite de performance des JTs GaAs fabriquées dans des conditions d'épitaxie « standards » liée à la saturation du dopage Si dans le GaAs. En effet, notre meilleure JT GaAs épitaxiée dans ces conditions atteint un J_{pic} de seulement 10 A/cm^2 , et il a été impossible de dépasser ce courant sans optimisation des conditions d'épitaxie. Cette densité de courant est inférieure aux 15.5 A/cm^2 photogénérés dans une cellule solaire 3-jonctions à 1000 soleil, et une telle JT ne peut donc pas être utilisée pour cette application.

Les conditions d'épitaxie « optimisées » pour augmenter le dopage de type n au Si dans le GaAs permettent d'obtenir de bien meilleures performances avec des densités de courant pic de $\sim 400 \text{ A/cm}^2$ pour les échantillons JT-STD-A et JT-STD-B. Ces JTs sont donc suffisamment performantes pour être incorporées dans une MJSC 3-jonctions fonctionnant à 1000-soleils. L'objectif initial d'obtenir des JTs de densités de courant pic supérieures à 100 A/cm^2 est donc atteint. Il s'agit de résultats à « l'état de l'art » pour des JTs GaAs dopées au Si, certes inférieurs aux 1800 A/cm^2 , record obtenu par Ahmed et al. [10] mais nos composants « optimisés » présentent l'avantage d'avoir été fabriqués dans des conditions d'épitaxie compatibles avec la fabrication d'une MJSC, comme il a été précisé dans la **Partie II.2.b** de ce chapitre.

III.3.b. Effet de l'épaisseur et de la résistance série parasite sur les JTs « hautes performances »

Les épaisseurs de l'anode et la cathode n'ont quasiment pas d'influence sur la densité de courant tunnel dans les JTs GaAs, puisque les échantillons JT-OPT-A et JT-OPT-B présentent quasiment la même densité de courant tunnel malgré leur différence d'épaisseur. Une explication sur ce comportement sera avancée dans la **Partie IV** suivante, et nous verrons au **Chapitre 4** que ceci n'est pas généralisable pour les H-JTs de type II InGaAs/GaAsSb.

Enfin, il est intéressant de constater l'effet des résistances série parasites sur la mesure de ces composants de « hautes performances ». Bien que les composants de mesure sur les deux échantillons aient été fabriqués simultanément (dans une même campagne), la valeur de R_{par} et donc le décalage en tension n'est pas identique d'un échantillon à l'autre. Les résistances de contact dépendent non seulement du dépôt métallique, mais aussi de l'état de surface et de l'épitaxie (en particulier du dopage) du « cap layer » qui n'est pas forcément reproductible d'un échantillon à l'autre. Il est donc très difficile d'avoir la même valeur de R_{par} d'un échantillon à l'autre, et nous avons montré sur la **Fig. 3.III.2** que le décalage en tension était très sensible à cette valeur. Cet effet montre donc la pertinence de ne se fier qu'au J_{pic} pour comparer les performances des TJs, puisque les valeurs de tension pic et de résistivité sont très dépendantes de la valeur de R_{par} . On constate d'ailleurs une légère inflexion des courbes J - V , probablement due à un comportement ohmique non idéal du contact.

III.3.c. Etude expérimentale des mécanismes d'effet tunnel prédominants

Un premier indice sur le mécanisme d'effet tunnel prédominant dans les JTs GaAs est donné en traçant en échelle logarithmique l'évolution de J_{pic} en fonction du dopage effectif N_{eff} (plus exactement en fonction de $\frac{1}{\sqrt{N_{eff}}}$), comme il est présenté sur la **Fig. 3.III.6**.

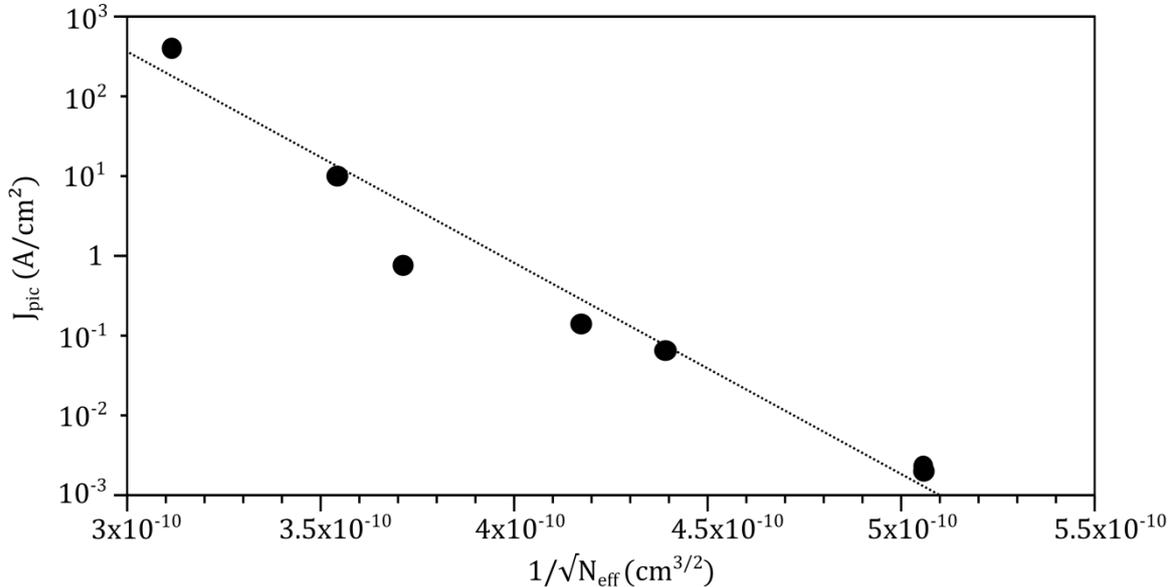


Fig. 3.III.6 Evolution du J_{pic} des échantillons de JTs GaAs en fonction de leur dopage effectif N_{eff} .

Il apparaît alors que la loi d'évolution de J_{pic} en fonction de $\frac{1}{\sqrt{N_{eff}}}$ semble être exponentielle (linéaire sur la **Fig.III.6** en échelle log). Ce type de variation est prévu selon la (Eq. 2.III.1) issue de la théorie de l'effet tunnel interbande selon le *modèle local(Kane)*. Il a toutefois été montré que l'augmentation du dopage Si dans le GaAs induit l'apparition de défauts dans le gap du matériau [31], susceptibles de favoriser l'effet tunnel assisté par les défauts tout aussi bien que l'effet tunnel interbande. Cette seule observation expérimentale ne permet donc pas de conclure sur le mécanisme prédominant.

III.4 Conclusion

Le travail réalisé sur les JTs GaAs a permis de développer la procédure de mesure de ces composants et d'étudier l'impact de divers paramètres (homogénéité de l'échantillon et reproductibilité des mesures, résistances série parasites, température). La limite de performance due à la saturation du dopage Si dans le GaAs repérée dans la littérature a bien été observée sur nos JTs GaAs « standards », et, grâce à l'optimisation des conditions de croissance, nous sommes parvenu à des JTs GaAs à « l'état de l'art » avec des densités de courant pic de $\sim 400 \text{ A/cm}^2$, donc susceptibles d'être incorporées dans les MJSCs GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV » fonctionnant à 1000-soleils étudiées dans cette thèse. Il apparaît sur les JT-OPT-A et JT-OPT-B que l'épaisseur de la JT n'a qu'un impact limité sur ses performances, ce qui aura son importance pour la simulation de l'effet tunnel dans ces composants, qui est abordée dans les deux chapitres suivants.

Partie IV. Etude théorique des mécanismes d'effets tunnel dans les JTs GaAs

Dans cette partie, le travail théorique de compréhension et de modélisation des mécanismes d'effet tunnel dans les JTs GaAs est présenté. Il s'agit de déterminer le mécanisme d'effet tunnel prédominant entre l'effet tunnel interbande et l'effet tunnel assisté par les défauts (TAT), afin de pouvoir par la suite le renforcer pour augmenter les performances des JTs. Nous avons vu dans la partie précédente que les résultats expérimentaux tendent à montrer que le comportement des JTs GaAs est conforme à la théorie de l'effet tunnel interbande, en dépit de ce qui est avancé dans une partie de la littérature qui considère plutôt le TAT comme prédominant. Ce comportement est donc ici analysé théoriquement. La "relative" bonne connaissance des propriétés électroniques du GaAs ainsi que de son gap direct (qui permet de considérer uniquement un effet tunnel interbande direct) font des JTs GaAs des composants de choix pour développer ces outils numériques.

Dans une première partie, la procédure de modélisation du potentiel électrique des JTs GaAs utilisée sera exposée. La validité des hypothèses à la base de cette procédure seront analysées et discutées. Dans une seconde partie, le modèle semi-classique NLBBT d'effet tunnel interbande que nous avons implémenté sous Scilab et qui est couramment utilisé dans la littérature est testé et corrigé. Le bon accord entre les simulations et les résultats expérimentaux indiquent un rôle prédominant de l'effet tunnel interbande sur d'autres mécanismes d'effet tunnel. Ces résultats seront ensuite confirmés par des simulations quantiques NEGF/ $k.p$ 6-bandes, qui montreront en outre l'importance de considérer la re-normalisation du gap ("Band Gap-Narrowing" ou BGN) ainsi que la non-parabolicité de la BC et de la BV-LH dans le mécanisme d'effet tunnel interbande. Les approximations faites par notre modélisation « simple » du potentiel électrique de la JT seront alors confortées par comparaison au potentiel NEGF/Poisson.

Les paramètres de la structure de bande du GaAs à 300 K utilisés pour les simulations sont récapitulés dans le **Tableau 2.1.3** du **Chapitre 2**.

IV.1 Modélisation du potentiel de la JT GaAs

IV.1.a. Modélisation du potentiel "simplifié" des JTs GaAs

Pour modéliser le potentiel électrique de la JT GaAs nous avons considéré qu'elle peut être assimilée à une jonction p++ / n++ abrupte "isolée" du reste de la structure, pour laquelle l'approximation de déplétion et donc les formules de Shockley sont valables. Cette modélisation est utilisée dans d'autres articles de modélisation de JTs, par exemple par Jandieri et al. [5] et Vandenberghe et al. [32]. Les équations permettant le calcul du potentiel sont d'abord présentées, puis nous nous interrogerons sur la validité et les limites de cette méthode.

La référence d'énergie et de position est considérée comme étant le bord de la BC de la cathode de la JT :

$$E_c(x = 0) = 0 \text{ eV} \quad (\text{Eq. 3.IV.1})$$

A cause du fort dopage des matériaux dégénérés de la JT, les positions relatives des niveaux de Fermi F_n et F_p du côté n et p à l'équilibre thermodynamique doivent être évaluées

avec l'approximation de Joyce-Dixon (Eq. 3.IV.2) [33] ou l'approximation semi-métallique [34] selon les formules (Eq. 3.IV.3) :

$$\begin{aligned} \frac{F_n(\text{resp. } p)}{k_B T} &\approx \ln\left(\frac{N_d(\text{resp. } a)}{N_c(\text{resp. } v)}\right) + \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{N_d(\text{resp. } a)}{N_c(\text{resp. } v)} \\ &\quad - \left(\frac{3}{16} - \frac{\sqrt{3}}{9}\right) \left(\frac{N_d(\text{resp. } a)}{N_c(\text{resp. } v)}\right)^2 \\ &\quad + \dots, \text{ pour } 0.144 \leq \frac{N_d(\text{resp. } a)}{N_c(\text{resp. } v)} < 4.19 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.IV.2})$$

$$\frac{F_n(\text{resp. } p)}{k_B T} \approx \left(\frac{3\sqrt{\pi} N_d(\text{resp. } a)}{4 N_c(\text{resp. } v)}\right)^{\frac{2}{3}}, \text{ pour } \frac{N_d(\text{resp. } a)}{N_c(\text{resp. } v)} \geq 4.19 \quad (\text{Eq. 3.IV.3})$$

Dans les formules (Eq. 3.IV.2) et (Eq. 3.IV.3), les termes N_c et N_v sont respectivement les densités d'états effectives de la BC et de la BV. La non-parabolicité des bandes doit être prise en compte pour évaluer ces termes pour des valeurs élevées des niveaux de Fermi relatifs (l'approximation des bandes paraboliques n'étant plus valable). Nous verrons ceci dans la **Partie V**, dans le cadre du modèle k.p 8-bandes de Kane.

Le potentiel de contact V_{bi} est évalué à partir des niveaux de Fermi relatifs. La largeur de la zone de déplétion $W=W_n+W_p$ (où W_n et W_p sont les extensions de la zone de déplétion du côté N et P respectivement) ainsi que le diagramme de bande de la JT sont alors déterminés en utilisant les formules de Shockley (Eq. 3.IV.4) à (Eq. 3.IV.7) :

$$W = \sqrt{\frac{2 \varepsilon (V_{bi} - V_{app})(N_a + N_d)}{q N_a N_d}} \quad (\text{Eq. 3.IV.4})$$

$$E_c(x) = q \frac{N_d x^2}{2 \varepsilon}, \text{ pour } x \leq W_n \text{ avec } W_n = W \frac{N_a}{N_a + N_d} \quad (\text{Eq. 3.IV.5})$$

$$E_c(x) = (V_{bi} - V_{app}) - q \frac{N_a (W - x)^2}{2 \varepsilon}, \text{ pour } x \geq W_n \quad (\text{Eq. 3.IV.6})$$

$$E_v(x) = E_c(x) - E_g \quad (\text{Eq. 3.IV.7})$$

Les grandeurs (ΔE , x_1 et x_2) permettant de calculer la probabilité d'effet tunnel pour une charge d'énergie E , qui ont été introduites dans la **Partie II du Chapitre 2**, sont obtenues sur le diagramme de bande de la JT, comme illustré sur la **Fig. 3.IV.1.a**. Les potentiels à l'équilibre thermodynamique des trois JTs GaAs correspondant aux échantillons JT-STD-A, JT-STD-B et JT-STD-E du chapitre précédent sont donnés sur la **Fig. 3.IV.1.b** On constate bien que l'augmentation du dopage de type n de l'échantillon TJ-STD-A à TJ-STD-E permet de diminuer la largeur de la zone de déplétion et d'augmenter le recouvrement de bande et donc le nombre d'états impliqués dans l'effet tunnel. Ceci se traduit donc directement par une augmentation de la densité de courant tunnel.

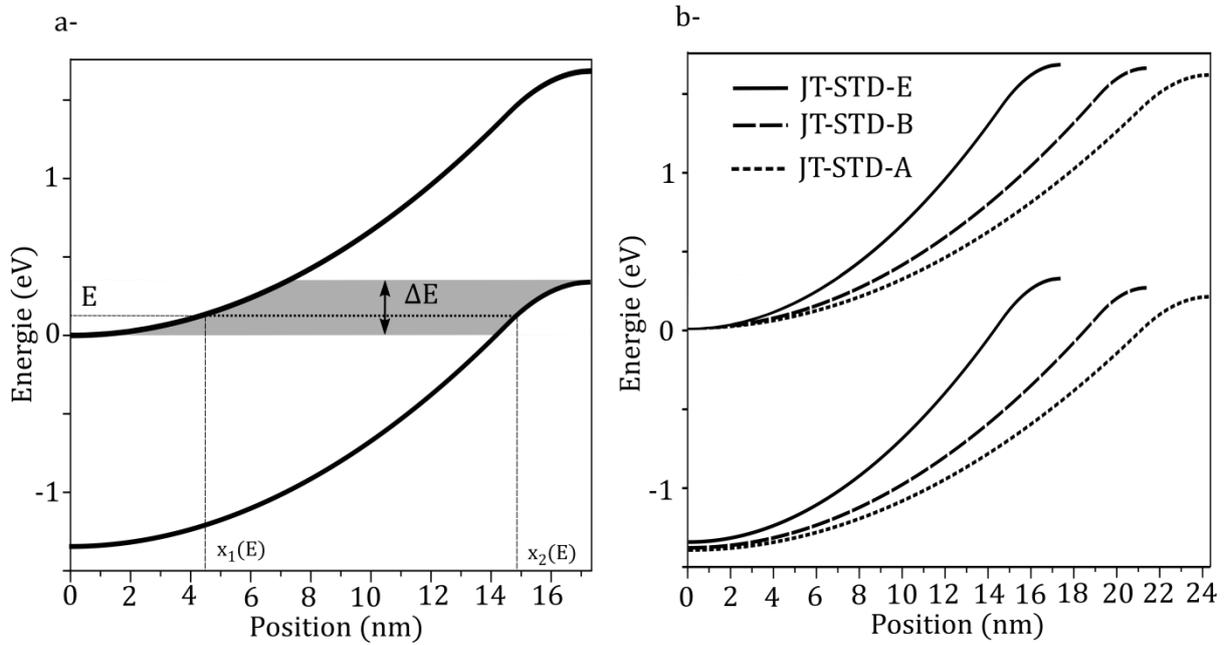


Fig. 3.IV.1.a Potentiel à l'équilibre thermodynamique de l'échantillon JT-STD-E, sur lequel peut être visualisé les grandeurs (ΔE , x_1 et x_2) utilisées pour calculer la densité de courant tunnel. **.b** Potentiels à l'équilibre thermodynamique des échantillons JT-STD-A, JT-STD-B et JT-STD-E, montrant l'impact de l'augmentation de dopage sur le potentiel et donc la probabilité d'effet tunnel.

IV.1.b. Validité et limites des approximations du potentiel "simplifié"

L'approximation d'une JT "abrupte" est assez aisément justifiable pour des composants fabriqués par EJM, qui permet un contrôle des épaisseurs et des interfaces à quelques monocouches atomiques près.

L'approximation d'une JT "isolée" du reste de la structure est beaucoup plus difficile à justifier. Des bandes "plates" sont en effet considérées des deux côtés de la JT, et on néglige donc toute problématique d'injection et d'extraction des électrons dans la JT. Pourtant, il a été montré dans certains cas que l'injection des porteurs de charge dans la JT pouvait être d'une importance capitale dans la modélisation du composant : c'est par exemple le cas de d'hétérojonction tunnel InAlGaAs-InGaAs "massives" et formées d'un double puits quantique sur InP qui ont été modélisées par U. Aeberhard [35]. Par l'approximation de la JT « isolée », nous considérons que les mécanismes de transport limitants dans les JTs GaAs sont uniquement les mécanismes d'effet tunnel. Ceci est justifiable dans le cas présent car on travaille sur des homojonctions tunnel de quelques dizaines de nanomètres : la seule "déviations" possible d'un diagramme de "bandes plates" des deux côtés de la JT vient de la différence de dopage n/n_{++} et p/p_{++} aux homojonctions entre les couches "tampons" dopées $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et l'anode et la cathode de la JT, comme représenté sur la **Fig. 3.IV.2**. Nous estimons alors que la différence de dopage entre ces couches est suffisamment négligeable et que les interfaces n/n_{++} et p/p_{++} de la JT sont suffisamment éloignées pour ne pas interférer avec les mécanismes d'effet tunnel. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement dans la **Partie III** sur les échantillons JT-OPT-A et JT-OPT-B : l'épaisseur de la JT a apparemment un impact négligeable sur les performances de ces JTs GaAs « optimisées », du moins sur l'intervalle [30-100] nm.

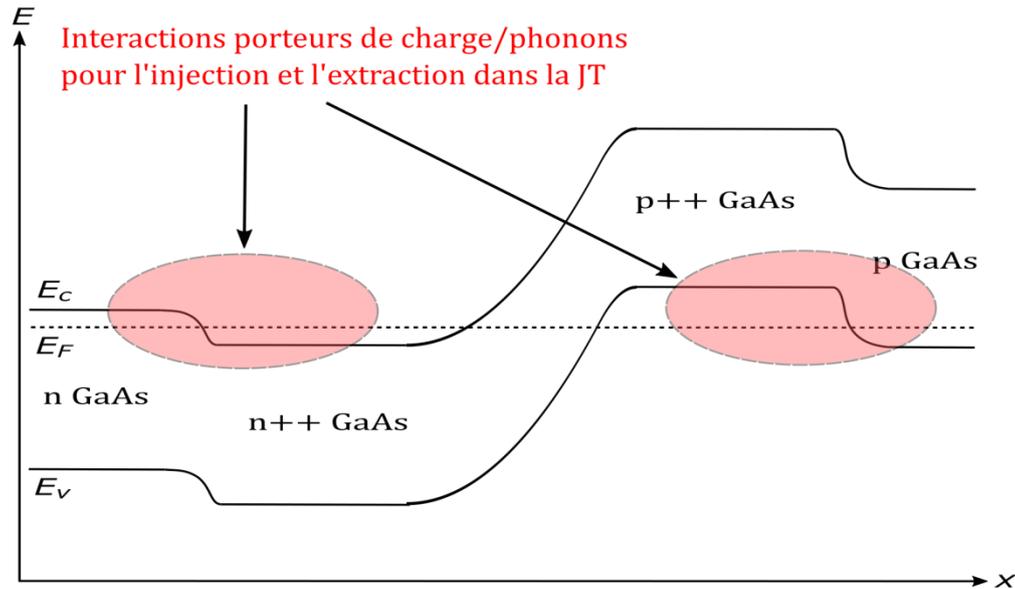


Fig. 3.IV.2 Représentation schématique du diagramme de bande étendu (en considérant les couches tampons) de la JT. Les homojonctions $n/n++$ et $p/p++$ induisent une courbure de bande non négligeable, et l'injection et l'extraction de charges dans la zone active de la JT nécessitent des interactions phonons/électrons.

Cette hypothèse a de plus été vérifiée théoriquement dans le cadre de notre collaboration avec l'IM2NP, comme il sera présenté dans la **section III** de cette partie. En effet les simulations quantiques à partir du potentiel NEGF/Poisson ont donné des résultats quasiment-identiques en considérant l'ensemble de la structure de nos JTs ou seulement la JT « isolée » $P++/N++$. Il est néanmoins important de garder à l'esprit que l'approximation d'une JT "isolée" et donc entourée de bandes "plates" n'est pas toujours valable, et que l'injection et l'extraction des électrons dans la JT peuvent limiter son fonctionnement tout autant que l'effet tunnel : ceci sera notamment le cas dans certaines des H-JTs de type II InGaAs/GaAsSb présentées au **Chapitre 4** suivant.

Enfin, il s'agit de s'interroger sur la validité de l'utilisation de l'approximation de Shockley, dont l'application pour déterminer le potentiel de la JT est beaucoup moins rigoureuse que de résoudre numériquement les équations de Poisson à partir d'un modèle de drift-diffusion ou d'utiliser un modèle NEGF/Poisson par exemple. De la même manière que pour l'approximation de la JT "isolée", cette hypothèse a été vérifiée par comparaison avec le potentiel NEGF/Poisson issue des simulations quantiques, comme il est présenté dans la **section III** de ce chapitre.

IV.2 Etudes et corrections du modèle semi-classique NLBBT

IV.2.a. Implémentation sous Scilab du modèle NLBBT

Pour ces premières simulations, nous utiliserons une JT GaAs de « référence » (nommée JT-SIMU-REF) utilisée dans divers articles, et en particulier par Hermle et al. [7] et par Jandieri et al. [6] ce qui permettra de vérifier et de comparer nos résultats avec ces articles. Il s'agit d'une JT GaAs dopée n++ $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ / p++ $3.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ qui atteint expérimentalement un J_{pic} de 25 A/cm^2 . C'est donc une structure très proche de notre échantillon JT-STD-E qui a atteint un J_{pic} de 11 A/cm^2 .

Nous avons réalisé des premières simulations de JTs GaAs sous *Silvaco Atlas*, dans lequel est implémenté le modèle NLBBT. Ces simulations ne seront pas détaillées dans ce manuscrit, puisqu'elles ont donné les mêmes résultats que ceux disponibles dans la littérature : Le modèle est capable de reproduire qualitativement la courbe J - V mais doit être calibré (sur les masses effectives) afin de devenir quantitatif. De plus, le modèle TAT de Hurkx n'agit pas sur le J_{pic} , mais dans la région II et III de la JT, comme prédit par Hermle et al. [7] mais contrairement à ce qui est prédit par Baudrit et Algora [20].

Les codes « sources » de *Silvaco Atlas* ne sont pas accessibles. Nous nous sommes donc tournés vers des modèles "maison", implémentés sous *Scilab*. Les travaux de Jandieri et al. [5] [6] sont apparus comme des bons points de départ pour implémenter les modèles d'effet tunnel interbande NLBBT et TAT. Comme évoqué dans l'état de l'art de la **Partie I**, ces articles sont reconnus dans la communauté des MJSCs. De plus, une procédure de calcul du potentiel de la JT identique à la nôtre est utilisée par ce qui permettra de vérifier immédiatement nos résultats.

Jandieri et al. [5] utilisent une formule à 1-bande (Eq. 3.IV.8) pour calculer le vecteur d'onde imaginaire de l'électron dans la bande interdite de la JT :

$$k_e(E, x) = \frac{2\pi\sqrt{2q m_e^*}}{ih} \sqrt{Ec(x) - E} \quad (\text{Eq. 3.IV.8})$$

La densité de courant tunnel est exprimée par la formule (Eq. 3.IV.5) :

$$J = \frac{4\pi q m_c^*}{h^3} \int_0^{\Delta E} dE_x T(E_x, k_{\perp} = 0) N(E_x) \quad (\text{Eq. 3.IV.9})$$

Le vecteur d'onde imaginaire et la densité de courant tunnel ne s'expriment alors qu'à partir d'une seule bande (la BC dans [5]), et donc seulement la masse effective de la BC m_c^* intervient dans le calcul (ce qui est parait surprenant pour un mécanisme bande à bande). La caractéristique J - V de l'échantillon "JT-REF-SIMU" simulée avec notre implémentation sous *Scilab* du modèle NLBBT de Jandieri et al. [5] est présentée sur la **Fig. 3.IV.3**. L'approximation WKB est utilisée pour calculer la probabilité d'effet tunnel. Le J_{pic} obtenu est de 10 mA/cm^2 , ce qui correspond bien à valeur obtenue par Jandieri et al. (notre implémentation sous *Scilab* du modèle est donc validée). Ceci est bien loin de la valeur expérimentale de 25 A/cm^2 attendue sur l'échantillon JT-SIMU-REF. Un modèle empirique d'effet tunnel "résonnant" à travers les défauts localisés dans la bande interdite pour expliquer les fortes densités de courant expérimentales est alors proposé par Jandieri et al. [5], ce qui relègue donc l'effet tunnel interbande au second plan. On peut toutefois s'interroger sur la pertinence de cette démarche : D'une part, le modèle NLBBT est basé sur

des hypothèses "fortes" et qui ne sont pas forcément valables pour les JTs GaAs, comme il a été exposé en **Partie II du Chapitre 2** (on néglige l'impact du vecteur d'onde transverse k_{\perp} et on considère des bandes paraboliques de masses effectives égales $m_c^* \approx m_{v-LH}^* = 2m_r^*$). D'autre part, la relation à 1-bande utilisée par ces auteurs pour calculer le vecteur d'onde imaginaire est bien loin de représenter la structure de bande complexe du GaAs, ce qui peut être une source d'erreur dans le calcul de la probabilité d'effet tunnel.

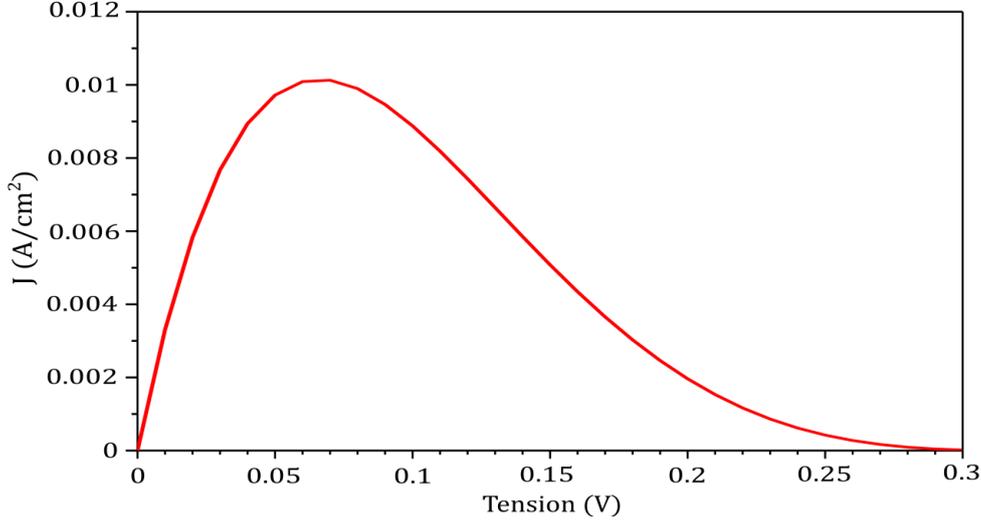


Fig. 3.IV.3 Caractéristique J-V simulée de l'échantillon JT-SIMU-REF à partir du modèle NLBBT et de la relation 1-bande utilisée par Jandieri et al. [38]. Le résultat est conforme à ce qui est obtenu par ces auteurs avec un J_{pic} de 10 mA/cm², alors que 25 A/cm² ont été obtenus expérimentalement.

IV.2.b. Corrections du modèle NLBBT avec une structure de bande complexe "réaliste"

Avant d'invalider le modèle NLBBT à partir du résultat précédent puis d'implémenter le modèle empirique d'effet tunnel assisté par les défauts de Jandieri et al., le modèle NLBBT doit être testé avec une structure de bande complexe plus précise que celle à 1-bande utilisée précédemment. Nous avons choisi d'utiliser la relation symétrique à 2-bandes de Kane (introduite dans la **Partie II du Chapitre 2**) et la relation 2-bandes de Flietner [36] qui s'écrivent respectivement sous les formes semi-classiques $\kappa(x)$ selon les relations (Eq. 3.IV.10) et (Eq. 3.IV.11) :

$$\kappa_{\text{symétrique Kane}}(x, E, k_{\perp} = 0) = \sqrt{\frac{4m_r^*}{E_g \hbar^2}} \sqrt{(E_c(x) - E)(E - E_v(x))} \quad (\text{Eq. 3.IV.10})$$

$$k_{\text{Flietner}}(E, k_{\perp} = 0) = \frac{\sqrt{2m_0}}{i\hbar} \sqrt{\frac{E_g(E_c(x) - E)(E_v(x) - E)}{\left(\sqrt{\frac{1}{m_c^*}} (E_v(x) - E) - \sqrt{\frac{1}{m_{v-LH}^*}} (E_c(x) - E) \right)^2}} \quad (\text{Eq. 3.IV.11})$$

Dans le GaAs, la BC et la BV-LH ne sont pas symétriques - même dans l'approximation des bandes paraboliques - et la structure de bande complexe n'est donc pas symétrique. La relation de Flietner semble donc plus adaptée pour notre étude de JTs GaAs.

Les caractéristiques J - V simulées de l'échantillon JT-SIMU-REF sont données en rouge (modèle NLBBT(Kane)) et en bleu (modèle NLBBT(Flietner)) sur la **Fig. 3.IV.4.a**. Des J_{pic} de 21 A/cm² et 20 A/cm² sont alors respectivement obtenus, bien supérieurs aux 10 mA/cm² obtenus précédemment et surtout beaucoup plus proche des 25 A/cm² expérimentaux. Une formule représentative de la structure de bande complexe du GaAs semble donc primordiale pour modéliser l'effet tunnel interbande, qui suffit à lui seul pour expliquer les densités de courant tunnel expérimentales des JT GaAs. La différence entre les J - V calculées à partir des deux relations est négligeable : comme présenté sur la **Fig. 3.IV.4.b**, les structures de bandes complexes de la relation symétrique de Kane et de Flietner sont très proches.

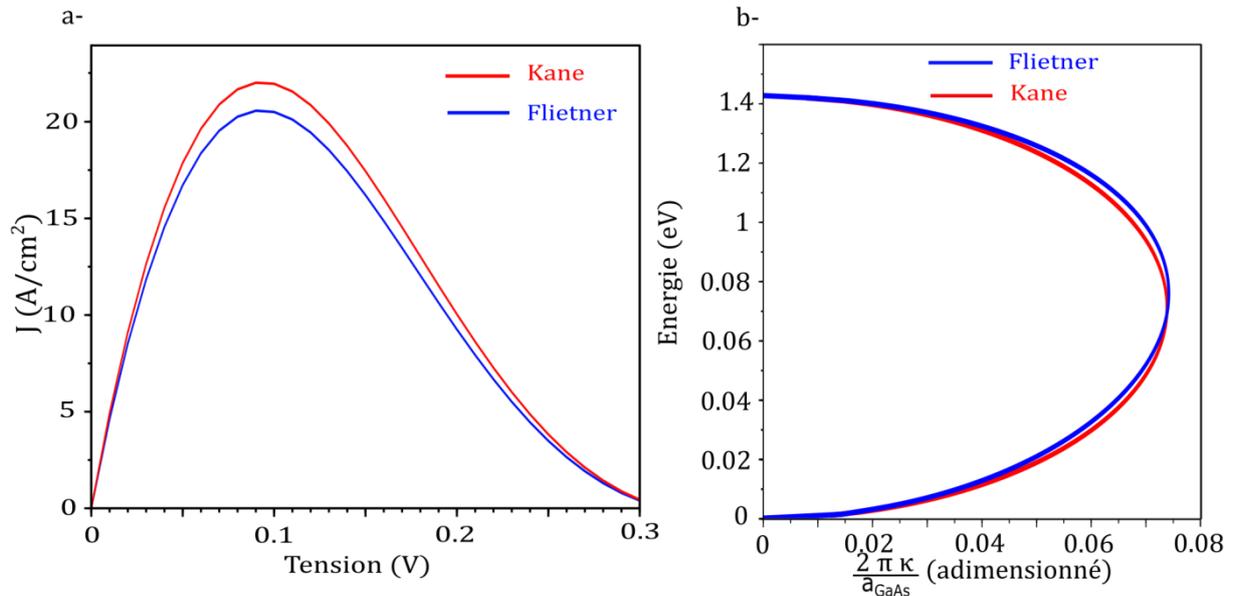


Fig. 3.IV.4.a Caractéristiques J - V simulées de l'échantillon JT-SIMU-REF avec le modèle NLBBT(Kane) (courbe rouge) et le modèle NLBBT(Flietner) (courbe bleue). Les densités de courant simulées sont proches de celles attendues par l'expérience. **b** Comparaison des structures de bande complexes du GaAs calculées avec la relation de Flietner (en bleu) et la relation de Kane (en rouge).

IV.2.c. Discussion

Les résultats des simulations opérées avec le modèle NLBBT indiquent que la relation 1-bande utilisée par Jandieri et al. pour évaluer le vecteur d'onde imaginaire n'est pas suffisamment précise pour représenter la structure de bande complexe du GaAs, et introduit donc une erreur très importante sur le calcul de la densité de courant tunnel. Au contraire, le modèle NLBBT semble devenir quasiment prédictif lorsqu'une relation 2-bandes - comme celle de Kane ou de Flietner - est utilisée pour décrire la structure de bande complexe du GaAs. En ajustant légèrement le dopage de type n à 1.05×10^{19} cm⁻³, la valeur attendue de $J_{pic} = 25$ A/cm² est obtenue pour l'échantillon JT-SIMU-REF. Un ajustement si léger est tout à fait acceptable pour des composants expérimentaux, ce qui indiquerait que l'effet tunnel interbande est prédominant dans les JT GaAs (du moins pour cet échantillon).

Afin de vérifier ces premières conclusions (basées sur un échantillon expérimental non connu), les modèles NLBBT(Flietner) et NLBBT(Kane) sont confrontés à trois de nos JT GaAs expérimentales présentées au chapitre précédent : les échantillons TJ-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E dont le dopage a été vérifié par des analyses SIMS. Les courbes

expérimentales ainsi que les courbes simulées avec le modèle NLBBT(Flietner) et le modèle NLBBT(Kane) sont respectivement représentées en noir, en bleu et en rouge sur la **Fig. 3.IV.5**.

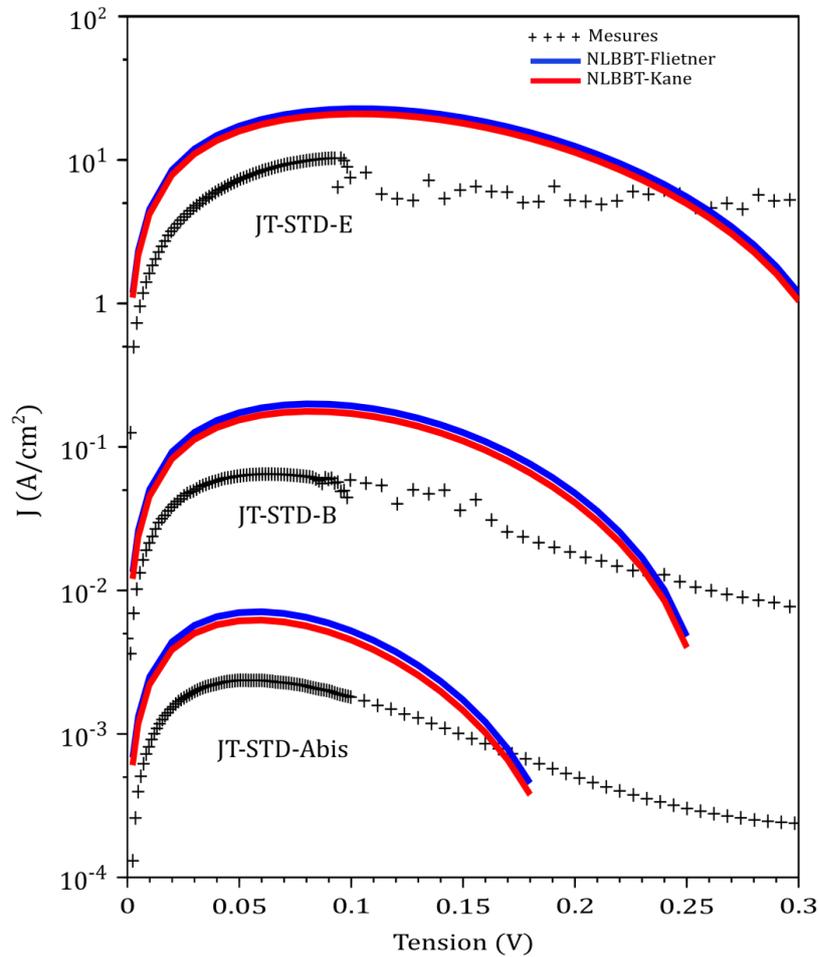


Fig. 3.IV.5 Mesures (en noir) et simulation de la caractéristique J-V par le modèle NLBBT(Kane) (en rouge) et le modèle NLBBT(Flietner) (en bleu) pour les échantillons JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E.

Il apparaît que le modèle NLBBT couplé à la relation de Flietner ou de Kane parvient à retrouver l'ordre de grandeur de la densité de courant tunnel de nos trois JTs expérimentales. Ceci indique donc, selon toute vraisemblance, que l'effet tunnel interbande entre la BC et la BV-LH semble bien prédominant sur l'effet tunnel assisté par les défauts. Ces résultats ont été publiés [37], et vérifiés par des simulations quantiques présentées dans la section **IV.3** suivante.

Pour ces échantillons de dopage connu, les modèles NLBBT/Flietner et NLBBT/Kane ne sont pas tout à fait prédictifs, puisqu'ils surestiment de 50% en moyenne la densité de courant tunnel. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence avec l'expérience:

- L'incertitude sur les niveaux de dopage n et p : Comme nous l'avons brièvement évoqué dans la **Partie III du Chapitre 3**, la densité de courant tunnel des JTs GaAs est en effet très sensible au dopage de type n (et légèrement au dopage de type p, qui est bien supérieur au dopage n). Afin de retrouver les densités de courant tunnel expérimentales, le niveau de dopage n doit être ajusté à $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (6.6% d'erreur) pour l'échantillon

JT-STD-Abis, à $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (8.6% d'erreur) pour l'échantillon JT-STD-B et $8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (10.5% d'erreur) pour l'échantillon JT-STD-E. Il s'agit d'erreurs assez importantes sur des dopages calibrés par effet Hall, et revérifiés par des analyses SIMS: nous avons donc écarté cette hypothèse.

- Une approximation du potentiel de la JT trop "grossière": Le potentiel utilisé est grandement simplifié, comme il a été présenté dans la section **IV.1**. Ceci peut expliquer la légère différence entre l'expérience et les simulations.
- Les approximations sur lesquelles est fondé le modèle NLBBT: Il apparaît logique que le modèle NLBBT surestime la densité de courant tunnel puisqu'il est basé sur l'hypothèse que le vecteur d'onde transverse k_{\perp} est négligeable. Un électron ayant un vecteur d'onde transverse non négligeable doit traverser une barrière avec une énergie de bande interdite plus importante, comme illustré sur la **Fig. 2.II.5** de la **Partie II du Chapitre 2**. Sa probabilité d'effet tunnel sera donc plus faible que celle d'un électron ayant un vecteur d'onde transverse nul ou négligeable. Ainsi, négliger l'effet du vecteur d'onde transverse dans le calcul de la probabilité d'effet tunnel a pour effet de la surestimer, et donc par conséquence de surestimer la densité de courant tunnel.

L'objet de la section **IV.3** suivante est donc de confirmer la prédominance de l'effet tunnel interbande par des simulations quantiques, et de déterminer l'origine probable de la surestimation du modèle NLBBT avec l'expérience afin d'améliorer la précision des modèles semi-classiques.

IV.3 Résultats des simulations quantiques

Les résultats des simulations quantiques sont présentés dans cette partie. Elles sont effectuées à l'aide d'un modèle **k.p** 6-bandes de la structure de bande du GaAs couplé à un modèle NEGF de transport quantique développé à l'IM2NP. Ces simulations ont permis de valider notre procédure simplifiée de calcul du potentiel, de confirmer la prédominance de l'effet tunnel interbande sur l'effet tunnel assisté par les défauts et de mettre en évidence l'importance du BGN (Band-Gap Narrowing) pour la simulation de JTs GaAs. Un article décrivant le modèle complet appliqué aux JTs GaAs (en utilisant un potentiel NEGF/Poisson) est en préparation, mais a déjà fait ses preuves pour la simulation de JTs GaN/InGaN/GaN par Cavassilas et al. [38] et est aussi décrit par Cavassilas et al. [39] pour des applications à des cellules solaires. Le lecteur peut donc se référer à ces articles pour une description plus détaillée du modèle. Dans ce manuscrit, nous rappelons seulement les résultats obtenus, en particulier sur des simulations quantiques « balistiques » à partir de notre potentiel « simplifié » qui ont été utilisés comme références pour améliorer les modèles semi-classiques, ce que nous avons décrit dans l'article [40].

IV.3.a. Validation du potentiel "simplifié"

Le potentiel "simplifié" décrit dans la section **IV.1** repose sur de nombreuses approximations, qui peuvent être vérifiées grâce à la comparaison avec le potentiel issu des équations NEGF couplées avec les équations de Poisson. Dans les deux cas, l'effet tunnel est toujours considéré comme unidimensionnel selon la direction \vec{x} . Les principales

approximations aux origines du potentiel "simplifié" sont discutées ci-dessous, au regard des simulations quantiques:

- **L'approximation de la JT « isolée » :** Le composant JT-STD-Abis a été simulé par le modèle quantique avec et sans les couches "tampons" qui entourent la JT, le potentiel étant calculé de façon cohérente par le couplage entre le modèle de transport NEGF et les équations de Poisson. Le spectre de courant de la structure avec les couches "tampons" est donné sur la **Fig. 3.IV.6.a**. Cette figure indique qu'il est nécessaire de prendre en compte les interactions phonons/électrons pour que des électrons soient injectés dans la zone active de la JT du côté dopé p. L'interaction avec des phonons est donc indispensable pour que du courant traverse le composant, lorsque les couches "tampons" sont considérées. Quand on néglige ces couches "tampons", les interactions phonons/électrons ne sont plus nécessaires pour que les charges soient injectées/extraites de la JT. Le courant tunnel peut alors être calculé dans l'approximation balistique (beaucoup moins lourde en charge de calcul), et n'est que 30% inférieur à celui calculé pour une structure avec couches "tampons". L'approximation de la JT "isolée", où l'effet des couches "tampons" sur le courant est négligé, est donc justifié puisqu'elle induit une erreur relativement faible sur la densité de courant tunnel. C'est toutefois une erreur susceptible d'expliquer la différence entre les résultats du modèle NLBBT et l'expérience présentée en section **IV.2**. De plus, il faut bien garder à l'esprit que cette approximation des JT GaAs "isolées" n'est probablement valable que pour des composants formés d'un seul matériau et de couches relativement "épaisses", comme nos JTs GaAs "standards" expérimentales.
- **L'approximation de déplétion :** Cette approximation permet de calculer le potentiel électrique de la JT GaAs très simplement à partir des formules de Shockley. Sur la **Fig. 3.IV.6.b**, le potentiel NEGF/Poisson (en bleu) utilisé dans les simulations quantiques est comparé au potentiel "simplifié" (en rouge). Les calculs sont effectués pour l'échantillon JT-STD-Abis où un potentiel de $V=0.03V$ est appliqué. Il apparaît visuellement que les deux potentiels sont très proches, et donc que l'approximation de déplétion est justifiée pour ces composants.

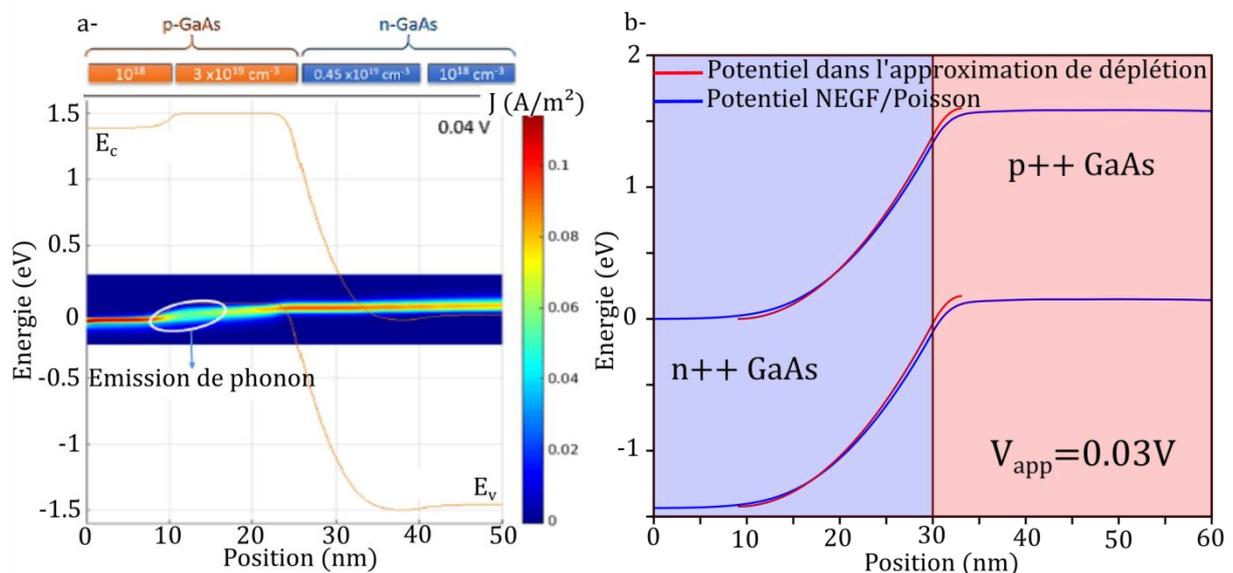


Fig. 3.IV.6.a Spectre de courant calculé par le modèle quantique pour la JT-STD-A, polarisé à une tension de 0.04V. Ce spectre met en évidence l'interaction phonons/électrons

nécessaire du côté P pour injecter des charges dans la zone active du composant. Toutefois, les simulations indiquent que ces interactions ne sont pas limitantes, et que l'approximation balistique induit une erreur de seulement 30% sur la densité de courant. .b Comparaison des potentiels NEGF/Poisson (en bleu) et "simplifié" (en rouge) pour l'échantillon JT-STD-A polarisé à 0.03V. Les potentiels sont très proches.

IV.3.b. L'importance du BGN

La procédure de calcul du potentiel "simplifié" ayant été validé précédemment, les simulations quantiques de nos échantillons JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E ont été effectués en utilisant ce potentiel. Cela réduit considérablement la charge de calcul pour les simulations quantiques (réalisées alors dans l'approximation 'balistique'), et surtout rend possible la comparaison directe des résultats de ces simulations et des résultats du modèle semi-classique NLBBT.

Les premières simulations quantiques sous-estiment alors jusqu'à 40% la densité de courant tunnel par rapport aux résultats expérimentaux pour les échantillons JT-STD-B et JT-STD-E, avec par exemple une densité de courant pic de ~ 6 A/cm² pour ce dernier échantillon. Au contraire, la densité de courant tunnel simulée sur l'échantillon JT-ST-Abis (le moins dopé) est en bon accord avec l'expérience, comme présenté sur la **Fig. 3.IV.7**. Dans tous les cas, les simulations quantiques sont capables de prédire l'ordre de grandeur de la densité de courant tunnel, ce qui indique maintenant sans aucun doute que l'effet tunnel interbande est bien un mécanisme prédominant dans les composants de JTs GaAs. Contrairement au modèle NLBBT corrigé dans la section **IV.2** qui surestimait la densité de courant tunnel pour tous nos échantillons quel que soit leur niveau de dopage n, les résultats des simulations quantiques sont de plus en plus différents de l'expérience au fur et à mesure que le dopage n augmente. Cette constatation nous a mis sur la piste de l'importance du BGN (*Band-Gap Narrowing*) dans ces structures.

Le BGN est un phénomène bien connu dans les semi-conducteurs, qui correspond à la rétrécissement de l'énergie de bande interdite en présence d'un niveau d'impuretés important. Ainsi, à très fort dopage, la densité d'état des niveaux dopants proches de la BC ou de la BV forme un quasi-continuum, ce qui se traduit par une réduction du gap du matériau. Bien que ce phénomène soit fréquemment observé expérimentalement, il n'existe pourtant pas, à notre connaissance, de modèle capable de le prédire pour le GaAs de manière précise à 300K. Les modèles les plus connus de BGN pour le GaAs sont ceux de Jain-Roulston [41] [42] mais sont valides uniquement à 0 K. Il a été montré par des valeurs de BGN expérimentales qu'il influe significativement sur la densité de courant tunnel dans les JTs, par exemple par Lebib et al. [43] ou Cho et al. [44]. Même si des modèles valides pour le GaAs à 300 K étaient connus, la modélisation du BGN dans les JTs resterait particulièrement complexe. En effet, la réduction du gap n'étant pas forcément la même du côté n et du côté p, la JT doit alors être modélisée comme une hétérojonction avec les offsets de bandes appropriés. Un exemple rigoureux de modélisation du BGN dans une JT est donné par Cho et al. [44] dans le cas d'une homojonction tunnel InGaAs sur InP.

Dans notre cas, nous avons considéré un BGN moyen pour le p++ GaAs et le n++ GaAs, qui a été déterminé empiriquement à partir du modèle quantique. Nous considérons en effet que ce modèle est suffisamment complet - ou du moins beaucoup plus précis que les modèles semi-classiques - pour décrire l'effet tunnel interbande dans les JTs GaAs sans autres paramètres ajustables que le BGN. Le BGN est alors supposé être l'unique paramètre

ajustable du modèle quantique. Les valeurs de BGN et de J_{pic} correspondantes, obtenues par les simulations quantiques, sont indiquées dans le **Tableau 3.IV.1**. Les courbes associées sont tracées en rouge sur la **Fig. 3.IV.7**.

Paramètres		Valeur		
		JT-STD-Abis	JT-STD-B	JT-STD-E
Eg (eV)	Sans BGN	1.424		
	Avec BGN	1.424	1.41	1.373
J_{pic} (A/cm ²)	Sans BGN	0.002	N.I	6.2
	Avec BGN	0.002	0.062	11

Tableau 3.IV.1. Récapitulatif des J_{pic} calculés par le modèle quantique sans et avec BGN sur les échantillons JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E.

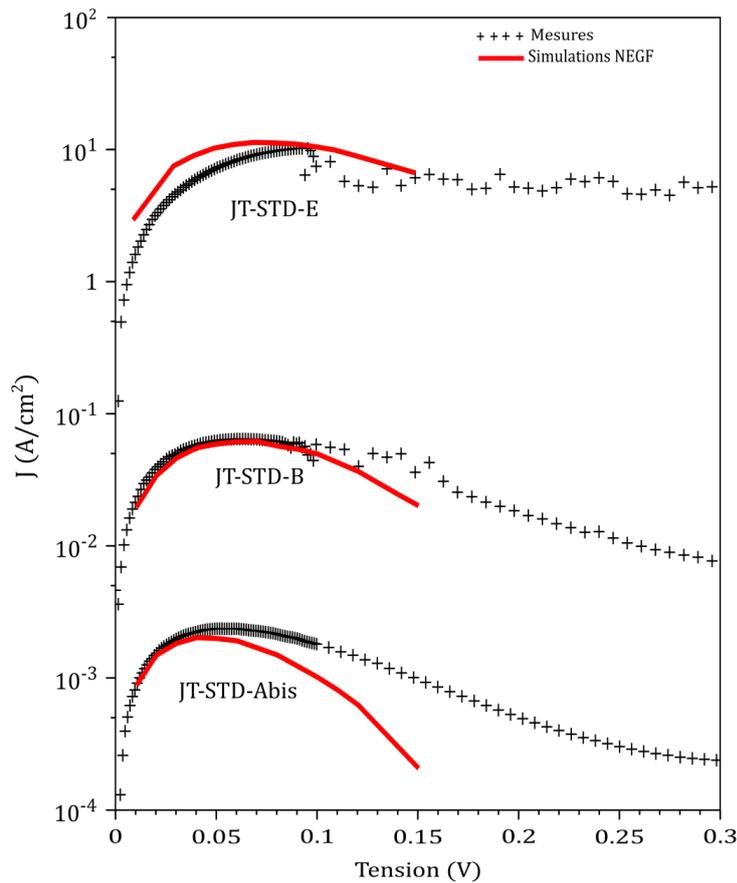


Fig. 3.IV.7 Courbes J-V mesurées (en noir) et simulées par le modèle quantique (en rouge) sur les échantillons JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E. Le BGN est ajusté empiriquement sur les deux JTs les plus dopées N pour "fitter" les densités de courant expérimentales. Les densités de courant ne sont calculées que pour quelques valeurs de tension ; en effet, le temps de calcul avec le modèle quantique est nettement plus long que pour les modèles semi-classiques.

IV.4 Conclusion

Une procédure "simplifiée" de calcul du potentiel des JTs GaAs est utilisée, et a été validée en partie par l'expérience (JT-OPT-A et JT-OPT-B) montrant un effet négligeable de l'épaisseur du composant sur ses performances électriques. Cette procédure a ensuite été définitivement validée par comparaison avec le potentiel calculé par le modèle quantique couplant de façon cohérente le transport NEGF et les équations de Poisson. Nous garderons à l'esprit que ceci n'a été vérifié que pour les JTs GaAs, et que la procédure "simplifiée" de calcul du potentiel n'est pas forcément valable pour des H-JTs.

Le modèle NLBBT a ensuite été testé et corrigé par l'utilisation de relations de structure de bande complexes plus réalistes que celles utilisées par Jandieri et al. [5]. Il est alors beaucoup plus précis, puisqu'il parvient à reproduire l'ordre de grandeur des courbes J - V expérimentales des JTs GaAs. Ceci indique que l'effet tunnel interbande est probablement le mécanisme en jeu dans ces composants. Le modèle surestime cependant les densités de courant pour tous les échantillons.

La prédominance de l'effet tunnel interbande a été ensuite vérifiée par des simulations quantiques "ballistiques", qui parviennent aussi à prédire l'ordre de grandeur des courbes J - V expérimentales. Le modèle quantique a tendance à sous-estimer les densités de courant tunnel pour les JTs GaAs les plus fortement dopées, mais est en très bon accord avec l'expérience pour la JT la plus faiblement dopée (JT-STD-Abis). Ceci met en évidence l'importance de considérer le BGN dans la simulation des JTs GaAs, ce qui a été fait empiriquement à partir du modèle quantique.

Il apparaît donc que l'effet tunnel interbande suffit à lui seul pour expliquer les densités de courant tunnel expérimentales des JTs GaAs, sans avoir besoin de considérer d'autres mécanismes comme l'effet tunnel assisté par les défauts. Le mécanisme d'effet tunnel interbande apparaît donc comme le mécanisme prédominant dans les JTs GaAs, contrairement à ce qui est avancé dans certains articles, comme expliqué dans l'état de l'art de la **Partie I**. Le modèle semi-classique, certes moins précis que le modèle quantique, apparaît tout de même comme quasiment quantitatif. L'objectif de la Partie V suivante est d'améliorer ces modèles pour essayer de les rendre plus fiables.

Partie V. Amélioration des modèles semi-classiques

Précédemment, les modèles semi-classiques NLBBT(Kane) et NLBBT(Flietner) ont permis de reproduire l'ordre de grandeur des courbes J - V de nos JT expérimentales, mais surestime de ~50% les densités de courant tunnel par rapport à l'expérience. De manière générale, l'ensemble des modèles semi-classiques présentés dans la **Partie II** du **Chapitre 2** sont très pratiques car relativement "simples" à implémenter et à coupler avec un modèle drift-diffusion de par leur faible charge en temps de calcul, mais sont susceptibles d'être peu précis car ils reposent sur des approximations parfois "fortes". Des modèles d'effet tunnel interbande quantitatifs et à faible charge de calcul sont pourtant nécessaires pour la simulation d'une structure de MJSC à partir de modèles drift-diffusion utilisés sous *Silvaco Atlas* par exemple.

Prenons par exemple le cas d'une MJSC fonctionnant sous un éclairage non-uniforme, simulée par éléments finis par un modèle drift-diffusion : un maillage primaire est créé dans les couches absorbantes de la MJSC, et un maillage secondaire est créé dans les zones de JTs, comme représenté dans un cas 2D sur la **Fig. 3.V.1**. Le modèle d'effet tunnel interbande est utilisé pour le maillage secondaire, afin de calculer la densité de courant tunnel qui est ensuite transformée en taux de génération d'électrons et de trous de chaque côté de la JT pour être ensuite utilisée dans le modèle drift-diffusion. Le modèle d'effet tunnel interbande est donc appliqué en chaque point du maillage secondaire, et il est donc indispensable d'avoir à disposition un modèle d'effet tunnel interbande à faible charge de calcul. Le modèle NEGF/Poisson demanderait par exemple un temps de calcul beaucoup trop long. L'objectif de cette partie est donc d'améliorer la fiabilité des modèles semi-classiques, afin de reproduire les résultats obtenus par le modèle quantique.

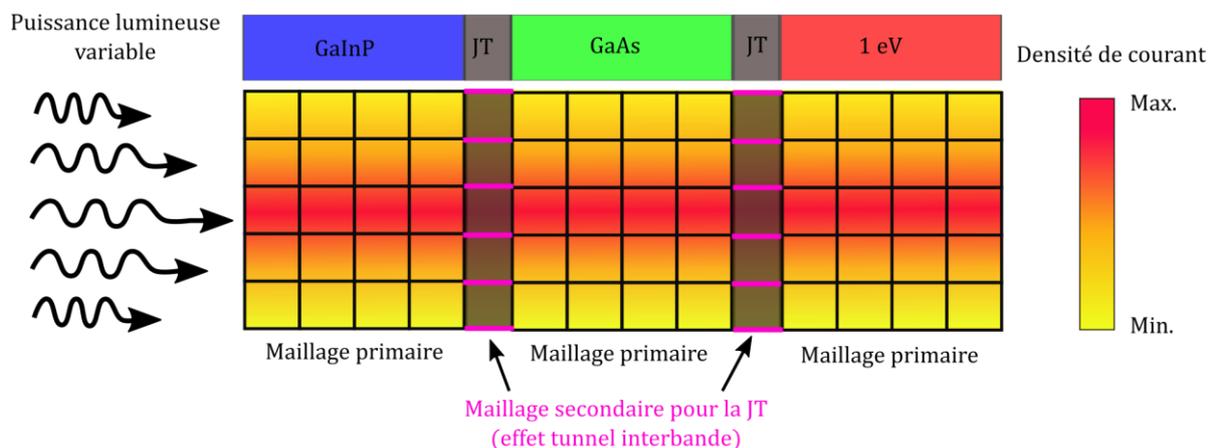


Fig. 3.V.1 Représentation schématique d'une simulation "type" d'une MJSC à partir d'un modèle drift-diffusion 2D, qui permet, dans le cas présent, d'étudier le comportement du composant soumis à un éclairage non-uniforme. Le comportement de la JT est considéré par un maillage secondaire sur lequel s'applique le modèle d'effet tunnel interbande, qui est donc utilisé sur chaque ligne du maillage. Il faut donc un modèle fiable et faible en charge de calcul.

V.1 L'effet du vecteur d'onde transverse k_{\perp} et des variations spatiales du champ électrique.

Une cause de la surestimation des densités de courant tunnel par le modèle NLBBT peut être l'hypothèse de négliger l'influence du vecteur d'onde transverse k_{\perp} , comme il a été évoqué en **Partie II du Chapitre 2**. Afin de corriger cette approximation, on peut intégrer numériquement la formule de Duke (Eq. 2.II.23, rappelée en Eq. 3.V.1 ci-dessous) selon dk_{\perp}^2 au lieu de faire l'hypothèse $k_{\perp} = 0$ qui aboutit à la formule de Tsu-Esaki utilisée dans le modèle NLBBT (Eq. 2.II.37).

$$J = \frac{q}{\pi\hbar} \int \frac{dk_{\perp}^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E, k_{\perp}) [f_c(E) - f_v(E)] \quad (\text{Eq. 3.V.1})$$

L'effet du vecteur d'onde transverse peut être considéré en utilisant un gap modifié, par exemple selon l'expression (Eq. 3.V.2) dans l'approximation des bandes paraboliques.

$$E_g(k_{\perp}) = E_g(k_{\perp} = 0) + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_v^*} \quad (\text{Eq. 3.V.2})$$

La charge de calcul est alors bien plus importante que pour la formule de Tsu-Esaki, et un tel modèle ne peut être introduit dans des modèles de drift-diffusion. Au contraire, les modèles semi-classiques locaux de Kane et de Pan, présentés dans la **Partie II du Chapitre 2**, prennent en compte simplement l'influence du vecteur d'onde transverse mais sont basés en contrepartie sur l'hypothèse d'un champ électrique uniforme constant. Pan et al. [45] recommandent l'utilisation d'un champ électrique moyen dépendant de l'énergie E , calculé selon la formule (Eq. 3.V.3).

$$F_{moyen}(E) = \frac{E_g}{x_2(E) - x_1(E)} \quad (\text{Eq. 3.V.3})$$

Dans un premier temps, le modèle *local(Pan)* est laissé de côté, et nous nous concentrons sur le modèle *local(Kane)* qui peut être directement comparé aux résultats du modèle *NLBBT(Kane)*. Les résultats obtenus par le modèle *local(Kane)* en utilisant le champ électrique moyen pour la simulation des échantillons JT-STD-Abis, JT-STD-B et JT-STD-E sont représentés par la courbe bleue sur la **Fig. 3.V.2.**, et ceux du modèle *NLBBT(Kane)* sont représentés par la courbe rouge. Ces derniers sont différents de ceux de la **Fig. 3.IV.5** de la Partie IV précédente, car le BGN est ici pris en compte (la densité de courant est donc plus importante, puisque le gap est plus petit). Les résultats du modèle *local(Kane)* sont très différents des résultats expérimentaux, probablement parce que l'approximation du champ électrique uniforme n'est pas réaliste, même en utilisant le champ électrique moyen de l'équation (Eq. 3.V.3).

Pour contourner ce problème, nous proposons une solution "hybride" entre le modèle *NLBBT(Kane)* (respectivement : *(Pan)*) et le modèle *local(Kane)* (respectivement : *(Pan)*). Le champ électrique moyen $F_{moyen}(E)$ est en effet trouvé par équivalence entre la probabilité

tunnel WKB utilisée dans le modèle $NLBBT(Kane)$ (respectivement : (Pan)) et celle du modèle $local(Kane)$ (respectivement : (Pan)) pour $k_{\perp} = 0$, selon les équations (Eq. 3.V.4).

$$T_{WKB\ Kane\ (resp.\ 4-bandes)}(E, k_{\perp} = 0) = T_{Kane\ (resp.\ Pan)}(F(E), k_{\perp} = 0)$$

$$\Leftrightarrow F_{Kane\ (resp.\ Pan)\ eq.}(E) = - \frac{B_{Kane\ (resp.\ Pan)}}{\ln\left(\frac{9}{\pi} T_{WKB\ Flietner\ (resp.\ Pan)}(E, k_{\perp} = 0)\right)} \quad (\text{Eq. 3.V.4})$$

Les termes $B_{Kane\ (resp.\ Pan)}$ ont déjà été introduits dans la **Partie II du Chapitre 2**. Ce champ électrique est ensuite réinjecté dans le modèle $local(Kane)$ (respectivement : (Pan)) où l'effet du vecteur d'onde transverse est alors pris en compte. Nous appellerons ce modèle le modèle « $hybride(Kane)$ » (respectivement : (Pan)). Il s'agit en réalité plutôt d'une astuce de calcul permettant de réduire la charge de calcul par rapport à une double intégration sur dk_{\perp}^2 de la formule de Duke. Les résultats des simulations par le modèle $hybride(Kane)$ sont représentés par la courbe verte de la **Fig. 3.V.2**.

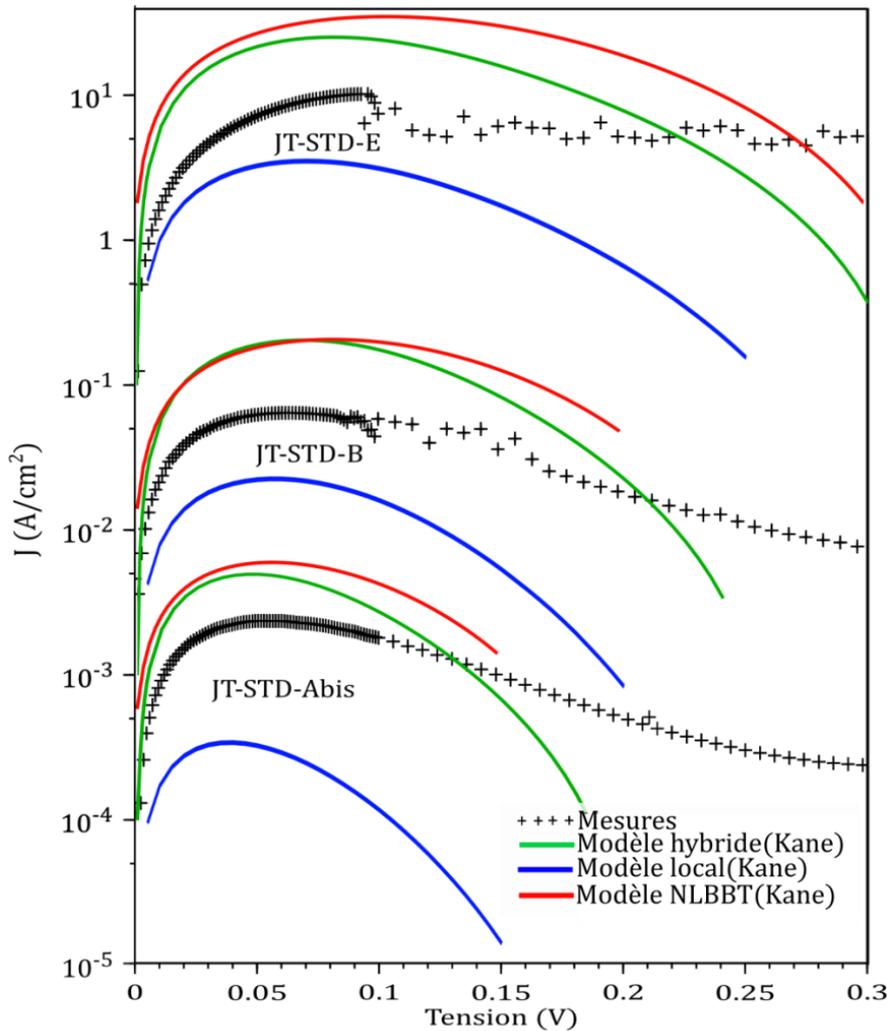


Fig. 3.V.2 Caractéristiques J-V mesurées (en noir) et simulées par le modèle $NLBBT(Kane)$ (en rouge), le modèle $local(Kane)$ avec le champ électrique moyen (en bleu) et le modèle $hybride(Kane)$ (en vert).

On constate que les résultats du modèle *hybride(Kane)* sont très similaires à ceux du modèle *NLBBT(Kane)*. La considération du vecteur d'onde transverse ne semble donc pas particulièrement améliorer la précision des simulations semi-classiques, même si les densités de courant tunnel sont légèrement plus proches des densités de courant expérimentales. La considération de la non-parabolicité de la BC et de la BV-LH, qui n'est pas prise en compte dans le modèle de Kane, est susceptible d'améliorer la précision du modèle. Elle est en effet considérée dans le modèle quantique par l'utilisation d'un modèle **k.p** 6-bandes. L'étude de la non-parabolicité des bandes sur les modélisations semi-classiques est l'objet de la section suivante.

V.2 Considération de la non-parabolicité de la BC et de la BV-LH

La non-parabolicité (NP) des bandes peut être prise en compte en utilisant le modèle **k.p** 8-bandes de Kane, qui est présenté dans la **Partie I du Chapitre 2**. L'approximation des bandes paraboliques n'est plus valable pour des valeurs de **k** élevées (loin du minimum en Γ), comme c'est le cas pour un certain nombre d'électrons impliqués dans l'effet tunnel interbande dans les JT GaAs. De manière générale, la NP peut être importante pour des échantillons fortement dopés puisque la position relative du niveau de Fermi sera éloignée du bas de la BC ou du haut de la BV. Elle doit être considérée pour le calcul de l'effet tunnel interbande, ce qui est fait dans le modèle de Pan, mais aussi pour le calcul du potentiel de la JT. En effet, la NP influence directement les densités d'états (DOS) électroniques dans la BC et la BV des deux côtés de la JT. Cet effet est beaucoup plus marqué pour la BC que pour la BV. En effet, la BV-LH, qui présente une très forte non-parabolicité, ne compte que pour 7 % de la DOS effective, les 93 % restant venant de la BV-HH qui peut être considérée comme parabolique jusqu'à des valeurs bien plus élevées. Nous ne prendrons donc en compte que les modifications de la DOS de la BC dans nos modélisations, ce qui se traduit par une loi d'évolution de N_c en fonction de N_d . Cette loi d'évolution est disponible dans l'article de Blakemore [46] et est présentée sur la **Fig. 3.IV.3**.

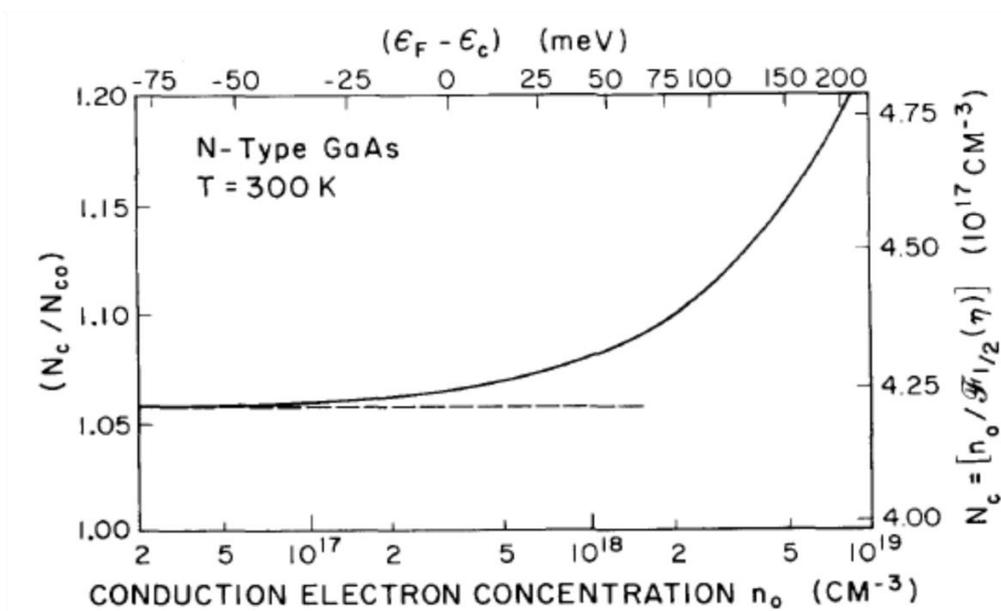


Fig. 3.V.3 Loi d'évolution de N_c en fonction de N_d (ou de manière équivalente de la position relative du niveau de Fermi) à 300 K à partir du modèle **k.p** 8-bandes de Kane. (Figure issue de [46]).

Le modèle **k.p** 8-bandes de Kane prédit alors une variation significative de N_c par rapport à l'approximation parabolique pour des niveaux de dopage supérieurs à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons vérifié par deux types de mesures optiques que cette loi d'évolution était valable pour nos niveaux de dopage dans le n GaAs. Il s'agit de mesures à 300K par IRSE (InfraRed Spectroscopic Ellipsometry) [47] effectuées par D. Hapiuk et C. Licitra du CEA-LETI dans le cadre du projet SolCell, en utilisant un ellipsomètre Woollam IR-VASE et de mesures FTIR effectuées par T. Taliencio et moi-même à l'IES-Montpellier, en utilisant le FTIR modifié décrit dans l'article de Taliencio et al. [48]. Ces mesures ne sont pas présentées dans ce manuscrit, mais les résultats sont exposés dans notre article [40].

Les valeurs de N_c utilisées dans le calcul du potentiel « simplifié » de la JT pour le modèle de Pan sont donc déterminées à partir de la **Fig. 3.V.3**, ce qui permet de prendre en compte la NP de la BC et de la BV-LH à la fois dans le calcul de la probabilité tunnel et dans le calcul du potentiel. L'ensemble des corrections liées à la NP sont alors toutes fondées sur le modèle **k.p** 8-bandes de Kane et donc cohérentes entre elles.

Dans le modèle **k.p** 8-bandes de Kane et par conséquent dans le modèle d'effet tunnel interbande, la constante d'énergie de Kane E_P intervient. La considération du BGN affecte la structure de bande du GaAs, et la constante d'énergie de Kane est alors modifiée. Nous avons donc dû l'ajuster empiriquement pour correspondre à la densité de courant tunnel. Les valeurs de E_P utilisées pour chaque JT et les J_{pic} simulés correspondants sont donnés dans le **Tableau 3.V.1**, ainsi que l'écart avec la valeur nominale conseillée de 22.7 eV et le J_{pic} simulé avec celle-ci. Les courbes J - V simulées sont alors représentées en vert sur la **Fig. 3.V.4**. L'ajustement nécessaire sur l'énergie de Kane pour obtenir la densité de courant expérimentale avec le modèle de Pan est plutôt faible, au maximum à 88% de la valeur de E_P nominale. On constate que l'ajustement nécessaire est de plus en plus important quand le dopage N augmente, donc quand le BGN augmente. C'est tout à fait normal puisque le BGN affecte directement la structure de bande du matériau. On constate que même sans l'ajustement de E_P , le modèle *hybride(Pan)* reste plus précis que le modèle *hybride(Kane)* : il est donc nécessaire de prendre en compte la non-parabolicité des bandes pour la modélisation de l'effet tunnel interbande dans les JTs GaAs, ce qui est fait dans le modèle quantique.

Paramètres		Valeur		
		JT-STD-Abis	JT-STD-B	JT-STD-E
E_P (eV)	Nominale	22.7		
	Ajustée	95 % (21.5)	90% (20.5)	88% (20)
J_{pic} (A/cm ²)	E_P Nominale	0.003	0.16	25
	E_P ajustée	0.002	0.062	11

Tableau 3.V.1 Récapitulatif des constantes d'énergie de Kane nominale et ajustées pour correspondre aux densités de courant expérimentales des échantillons JT-STD-Abis, JT-

STD-B et JT-STD-E. Les densités de courant pic obtenues en utilisant la valeur nominale et les valeurs ajustées sont aussi présentées.

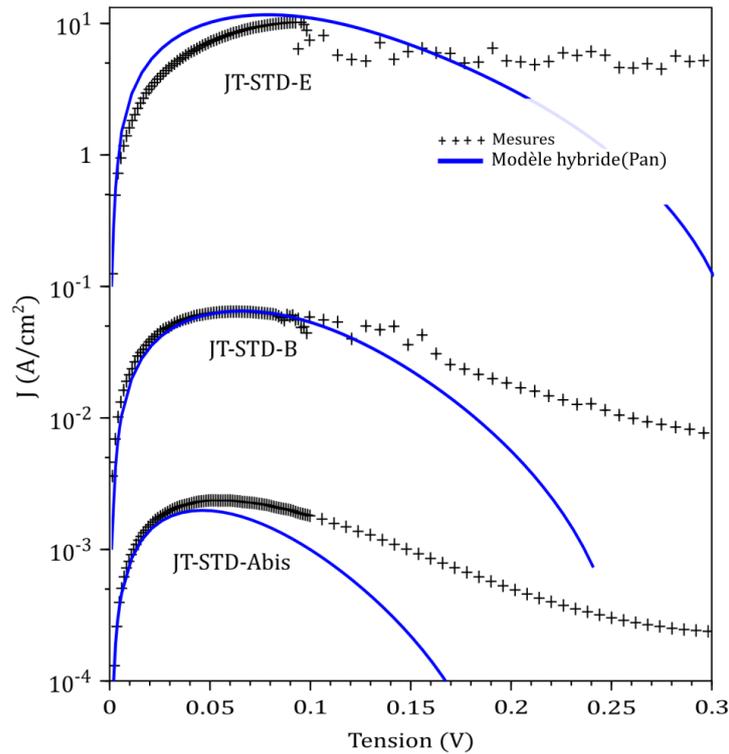


Fig. 3.V.4 Caractéristiques J-V mesurées (en noir) et simulées avec le modèle hybride(Pan) et la constante de Kane "ajustée" (en bleu).

V.3 Conclusion

Les différents modèles d'effet tunnel interbande ont été successivement testés et/ou améliorés pour considérer l'effet du vecteur d'onde transverse, des variations spatiales du champ électrique et de la non-parabolicité des bandes. Un modèle hybride, basé sur le modèle de Pan et le modèle NLBBT, plus précis que les modèles existants par la considération de ces trois effets, est alors proposé.

Toutefois, pour que le modèle devienne réellement quantitatif, la constante d'énergie de Kane doit être arbitrairement ajustée pour tenir compte du BGN. Seul un modèle complémentaire capable de décrire l'évolution de la constante d'énergie de Kane en fonction du BGN permettrait d'obtenir un modèle semi-classique réellement quantitatif.

Le modèle hybride peut toutefois être simplement implémenté dans un modèle drift-diffusion afin de simuler l'impact réel des JTs sur l'efficacité des MJSCs. Le gain en précision réalisé tout en conservant la faible charge du modèle est donc appréciable.

Conclusion générale du Chapitre 3

Dans ce chapitre, les travaux menés sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation de JTs GaAs ont été exposés. L'état de l'art sur les JTs GaAs indique une dépendance logique des performances électriques du composant avec le niveau de dopage n , qui est limité autour de $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en EJM pour le dopant usuel Si dans des conditions standards d'épitaxie. Les densités de courant pic des composants s'en trouvent limitées autour de $\sim [3-55] \text{ A/cm}^2$, mais les performances des composants peuvent être sensiblement augmentées en utilisant du Te à la place du Si (technique souvent utilisée en MOVPE), du δ -dopage ou en travaillant dans des conditions d'épitaxie particulières pour l'EJM.

Huit échantillons de JTs GaAs ont été fabriqués selon une structure permettant de considérer le comportement intrinsèque de la JT (indépendamment de la MJSC dans laquelle elle sera éventuellement incorporée). Ce travail nous a permis de développer les techniques de fabrication des composants et de nous familiariser avec la mesure des JTs GaAs. Les résultats indiquent bien une saturation du dopage N et donc une limitation du J_{pic} à $\sim 10 \text{ A/cm}^2$ pour des échantillons épitaxiés dans des conditions standards, mais les performances des JTs GaAs peuvent être facilement améliorées en diminuant la température et la vitesse de croissance. Ainsi, en travaillant avec des conditions d'épitaxie optimisées mais parfaitement compatibles avec la fabrication d'une MJSC (il s'agit des mêmes conditions que celles de l'épitaxie d'alliage à nitrure dilué à 1eV), des densités de J_{pic} de $\sim 400 \text{ A/cm}^2$ ont été atteintes. Ces composants peuvent donc être incorporés dans la MJSC GaInP/GaAs/"1 eV" fonctionnant à 1000-soleils.

Par la suite, les mécanismes d'effet tunnel ont été étudiés théoriquement. En effet, un examen approfondi de la littérature sur la simulation de JTs GaAs a permis de mettre en évidence un questionnement sur le mécanisme de transport prédominant dans ces composants : est-ce l'effet tunnel interbande ou bien l'effet tunnel assisté par les défauts (TAT) ? Dans la communauté des MJSCs, la littérature récente indique plutôt le TAT comme mécanisme prédominant. Nos résultats expérimentaux indiquent plutôt une prédominance de l'effet tunnel interbande.

Les principaux modèles semi-classiques de simulation de JTs GaAs ont donc été examinés : le modèle NLBBT que nous avons implémenté sous *Scilab* s'avère capable de prédire l'ordre de grandeur de la densité de courant tunnel de trois de nos JTs GaAs expérimentales lorsque la structure de bande complexe du GaAs est soigneusement représentée (en utilisant la relation de Kane ou de Flietner), ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature et en particulier dans les articles proposant le TAT comme mécanisme prédominant. Ces résultats de simulation indiquent probablement que l'effet tunnel interbande est prédominant dans les JTs, ce qui a été confirmé par des simulations quantiques réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'IM2NP. Ces simulations quantiques, basées sur un modèle de transport NEGF et une structure **k.p** 6-bandes du GaAs, ont permis en outre de valider une procédure "simplifiée" de calcul du potentiel de la JTs GaAs et de mettre en évidence l'importance de la considération du BGN dans le calcul.

En nous basant sur les résultats du modèle quantique, un travail d'amélioration des modèles semi-classiques a été effectué. Les effets de la considération du vecteur d'onde transverse, des variations spatiales du champ électrique et de la non-parabolicité de la BC et de la BV-LH ont été étudiées. Ceci a permis de développer un modèle "hybride" entre le modèle semi-classique *local(Pan)* et le modèle NLBBT, qui s'avère plus précis que les

modèles déjà existants. Pour autant, le modèle n'est pas réellement quantitatif puisque le BGN induit des changements dans la structure de bande du GaAs difficiles à modéliser. De manière générale, l'absence de modèle complet de BGN rend impossible la quantification de la courbe J - V de la JT GaAs, que ce soit dans le cas du modèle quantique ou des modèles semi-classiques. Ainsi, seulement l'ordre de grandeur de la densité de courant tunnel peut être obtenu, ce qui est déjà un point très positif. Un modèle quantique *ab initio*, par exemple de DFT (*Density Functional Theory*), qui permet de prendre en compte les problèmes à plusieurs corps (*many bodies effects*) et donc le BGN, serait certainement plus précis (bien que la DFT ait du mal à quantifier le gap des matériaux). De tels modèles ne peuvent pas être couplés avec des modèles drift-diffusion de manière efficace, car ils sont très lourds en charge de calcul.

Le travail expérimental et théorique sur les JTs GaAs a donc permis de fabriquer des JTs GaAs de bonnes performances électriques. Cependant, les performances du composant peuvent être encore augmentées. Comme l'effet tunnel interbande a été identifié comme le mécanisme d'effet tunnel dominant, l'idée d'utiliser une hétérostructure de type II pour favoriser ce mécanisme semble donc prometteuse (voir **Partie III du Chapitre 3**). Une modélisation semi-classique permet d'avoir une idée de l'amélioration des performances électriques de nos meilleures JTs GaAs lorsque 10% d'In et de Sb sont incorporés dans le composant, comme présenté sur la **Fig. 3.VI.1**. Pour la simulation, des masses effectives et un gap dépendant de la position dans le composant sont considérés. Le BGN n'est pas considéré. Les décalages de bande du système InGaAs/GaAsSb sont donnés par Garcia et al. [49]. La densité de courant pic théorique de la H-JT $n++$ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ / $p++$ $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ est alors ~ 12 fois plus importante que celle de l'homojonction tunnel GaAs, avec un J_{pic} de ~ 5000 A/cm² au lieu de ~ 400 A/cm² (soit une amélioration de + 1200%). Le travail de développement de ces H-JTs de type II est l'objet du **Chapitre 4** suivant.

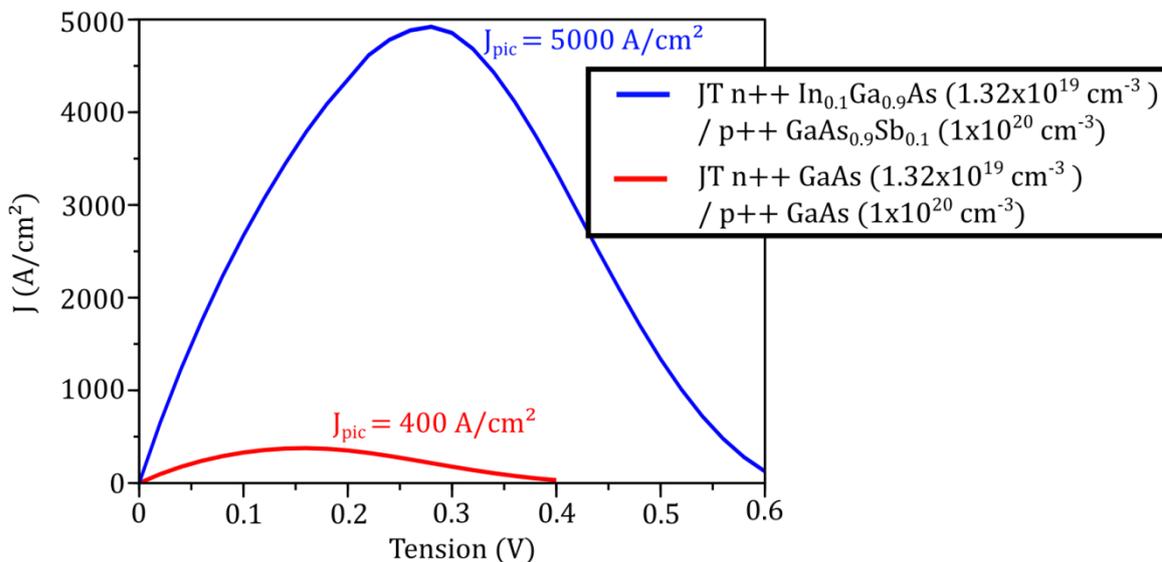


Fig. 3.VI.1 Caractéristiques J - V simulées semi-classiquement pour les échantillons JT-OPT-A et JT-OPT-B (en rouge, et dont le niveau de dopage $n++$ a été très légèrement ajusté pour correspondre à l'expérience), et avec l'incorporation de 10% d'In et de Sb respectivement des côtés $n++$ et $p++$ de la JT (courbe bleue).

Références du Chapitre 3

- [1] F. W. Ragay, M. R. Leys, et J. H. Wolter, « Application of delta-doping in GaAs tunnel junctions », *Electron. Lett.*, vol. 30, n° 1, p. 86–87, 1994.
- [2] I. García, I. Rey-Stolle, et C. Algora, « Performance analysis of AlGaAs/GaAs tunnel junctions for ultra-high concentration photovoltaics », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 4, p. 045101, févr. 2012.
- [3] P. Basmaji, M. Guittard, A. Rudra, J. F. Carlin, et P. Gibart, « GaAs tunnel junction grown by metalorganic vapor-phase epitaxy for multigap cascade solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 62, n° 5, p. 2103-2106, sept. 1987.
- [4] K. W. Park *et al.*, « Improved performance of GaAs tunnel diode by embedding InAs quantum dot layer for tandem solar cells », *Appl. Phys. Express*, vol. 8, n° 6, p. 062302, juin 2015.
- [5] K. Jandieri *et al.*, « Resonant electron tunneling through defects in GaAs tunnel diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 9, p. 094506, 2008.
- [6] K. Jandieri *et al.*, « Fluctuations of the peak current of tunnel diodes in multi-junction solar cells », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 15, p. 155101, août 2009.
- [7] M. Hermle, G. Létay, S. P. Philipps, et A. W. Bett, « Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, n° 5, p. 409-418, août 2008.
- [8] W. Guter et A. Bett, « I-V Characterization of Tunnel Diodes and Multijunction Solar Cells », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 53, n° 9, p. 2216-2222, sept. 2006.
- [9] G. V. Klimko *et al.*, « MBE-grown GaAs:Si/GaAs:Be tunnel diodes for multijunction solar cells », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 41, n° 9, p. 905-908, sept. 2015.
- [10] S. Ahmed, M. R. Melloch, E. S. Harmon, D. T. McInturff, et J. M. Woodall, « Use of nonstoichiometry to form GaAs tunnel junctions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 25, p. 3667-3669, déc. 1997.
- [11] J. H. Neave, P. J. Dobson, J. J. Harris, P. Dawson, et B. A. Joyce, « Silicon doping of MBE-grown GaAs films », *Appl. Phys. A*, vol. 32, n° 4, p. 195–200, 1983.
- [12] J. E. Northrup et S. B. Zhang, « Dopant and defect energetics: Si in GaAs », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 11, p. 6791, 1993.
- [13] G. J. Bauhuis, P. Mulder, et J. J. Schermer, « Ultra-thin, high performance tunnel junctions for III-V multijunction cells: Ultra-thin, high performance tunnel junctions for III-V multijunction cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, n° 6, p. 656-660, juin 2014.
- [14] K. Köhler, P. Ganser, et M. Maier, « Comparison of Si δ -doping with homogeneous doping in GaAs », *J. Cryst. Growth*, vol. 127, n° 1-4, p. 720-723, févr. 1993.
- [15] E. O. Kane, « Zener tunneling in semiconductors », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 12, n° 2, p. 181-188, janv. 1960.
- [16] E. O. Kane, « Theory of Tunneling », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 1, p. 83, 1961.
- [17] « ATLAS User's Manual, Silvaco, Santa Clara, CA, October 2015. » .
- [18] « Synopsys, Zurich, Switzerland, TCAD SDEVICE Manual (2007) Release: Z-2007.03 www.synopsys.com » .
- [19] A. W. Walker, O. Theriault, M. M. Wilkins, J. F. Wheeldon, et K. Hinzer, « Tunnel-junction-limited multijunction solar cell performance over concentration », *Sel. Top. Quantum Electron. IEEE J. Of*, vol. 19, n° 5, p. 1–8, 2013.
- [20] M. Baudrit et C. Algora, « Tunnel diode modeling, including nonlocal trap-assisted tunneling: a focus on III–V multijunction solar cell simulation », *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 57, n° 10, p. 2564–2571, 2010.
- [21] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaassen, et M. P. G. Knuvers, « A new recombination model for device simulation including tunneling », *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 39, n° 2, p. 331–338, 1992.
- [22] T. N. Theis, P. M. Mooney, and S. L. Wright, « Electron Localization by a Metastable Donor Level in n-GaAs A New Mechanism Limiting the Free-Carrier Density » .

- [23] L. Marigo-Lombart *et al.*, « Single lithography-step self-aligned fabrication process for Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 61, p. 35-38, avr. 2017.
- [24] A. G. Baca, F. Ren, J. C. Zolper, R. D. Briggs, et S. J. Pearton, « A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors », *Thin Solid Films*, vol. 308, p. 599–606, 1997.
- [25] G. K. Reeves et H. B. Harrison, « Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 3, n° 5, p. 111-113, mai 1982.
- [26] G. K. Reeves, « Specific contact resistance using a circular transmission line model », *Solid-State Electron.*, vol. 23, n° 5, p. 487-490, mai 1980.
- [27] S. Oussalah, B. Djeddar, et R. Jerisian, « A comparative study of different contact resistance test structures dedicated to the power process technology », *Solid-State Electron.*, vol. 49, n° 10, p. 1617-1622, oct. 2005.
- [28] J. F. Wheeldon *et al.*, « Performance comparison of AlGaAs, GaAs and InGaP tunnel junctions for concentrated multijunction solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, n° 4, p. 442–452, 2011.
- [29] A. Förster, « Resonant tunneling diodes: The effect of structural properties on their performance », in *Advances in Solid State Physics 33*, Springer, 1994, p. 37–62.
- [30] G. S. Kinsey, P. Hebert, K. E. Barbour, D. D. Krut, H. L. Cotal, et R. A. Sherif, « Concentrator multijunction solar cell characteristics under variable intensity and temperature », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, n° 6, p. 503-508, sept. 2008.
- [31] T. Sato et T. Ishiwatari, « Deep levels in strongly Si-compensated GaAs and AlGaAs », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 8, p. 5158-5162, avr. 2002.
- [32] W. Vandenberghe, B. Sorée, W. Magnus, et G. Groeseneken, « Zener tunneling in semiconductors under nonuniform electric fields », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 5, p. 054520, mars 2010.
- [33] W. B. Joyce et R. W. Dixon, « Analytic approximations for the Fermi energy of an ideal Fermi gas », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, n° 5, p. 354-356, sept. 1977.
- [34] H. Matthieu et H. Fanet, « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques ». 2009.
- [35] U. Aeberhard, « Theoretical investigation of direct and phonon-assisted tunneling currents in InAlGaAs/InGaAs bulk and quantum-well interband tunnel junctions for multijunction solar cells », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 8, févr. 2013.
- [36] H. Flietner, « The E (k) Relation for a Two-Band Scheme of Semiconductors and the Application to the Metal-Semiconductor Contact », *Phys. Status Solidi B*, vol. 54, n° 1, p. 201–208, 1972.
- [37] K. Louarn *et al.*, « Modelling of interband transitions in GaAs tunnel diode », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 6, p. 06LT01, juin 2016.
- [38] N. Cavassilas, Y. Claveau, M. Bescond, et F. Michelini, « Quantum electronic transport in polarization-engineered GaN/InGaN/GaN tunnel junctions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 16, p. 161106, avr. 2017.
- [39] N. Cavassilas, F. Michelini, et M. Bescond, « Modeling of nanoscale solar cells: The Green's function formalism », *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 6, n° 1, p. 011203, janv. 2014.
- [40] K. Louarn *et al.*, « Multiband corrections for the semi-classical simulation of interband tunneling in GaAs tunnel junctions », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 38, p. 385109, sept. 2017.
- [41] S. C. Jain, J. M. McGregor, et D. J. Roulston, « Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 7, p. 3747, 1990.
- [42] S. C. Jain, J. M. McGregor, D. J. Roulston, et P. Balk, « Modified simple expression for bandgap narrowing in n-type GaAs », *Solid-State Electron.*, vol. 35, n° 5, p. 639–642, 1992.
- [43] A. Lebib, R. Hannanchi, L. Beji, et B. EL Jani, « Effect of band gap narrowing on GaAs tunnel diode I-V characteristics », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 502, p. 93-96, déc. 2016.

- [44] W.-S. Cho *et al.*, « Full band atomistic modeling of homo-junction InGaAs band-to-band tunneling diodes including band gap narrowing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 6, p. 063504, 2012.
- [45] A. Pan et C. O. Chui, « Modeling direct interband tunneling. I. Bulk semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 5, p. 054508, août 2014.
- [46] J. S. Blakemore, « Semiconducting and other major properties of gallium arsenide », *J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 10, p. R123, 1982.
- [47] G. Leibiger, V. Gottschalch, et M. Schubert, « Optical functions, phonon properties, and composition of InGaAsN single layers derived from far- and near-infrared spectroscopic ellipsometry », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 12, p. 5951-5958, déc. 2001.
- [48] T. Taliercio, V. N. Guilengui, L. Cerutti, E. Tournié, et J.-J. Greffet, « Brewster “mode” in highly doped semiconductor layers: an all-optical technique to monitor doping concentration », *Opt. Express*, vol. 22, n° 20, p. 24294, oct. 2014.
- [49] I. García *et al.*, « Metamorphic Ga_{0.76}In_{0.24}As/GaAs_{0.75}Sb_{0.25} tunnel junctions grown on GaAs substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 7, p. 074508, août 2014.

Chapitre 4. Hétérojonctions tunnel de type II sur substrat GaAs

Dans le chapitre précédent centré sur l'étude expérimentale et théorique des JTs GaAs, l'amélioration des performances électriques susceptible d'être apportée par l'utilisation d'une hétérojonction de type II basée sur le système InGaAs/GaAsSb a été exposée. Celle-ci permet en effet de favoriser le mécanisme prédominant d'effet tunnel interbande et de très fortes densités de courant pic peuvent être théoriquement obtenues. L'objectif de ce chapitre est de développer expérimentalement ces architectures, afin d'obtenir une JT de meilleure performance électrique que les JTs GaAs "optimisées" exposées dans le chapitre précédent.

La pertinence de ce développement pour les applications dans les MJSCs est cependant loin d'être évident : nous avons en effet montré au chapitre précédent que de simples JTs GaAs fabriquées par EJM dans des conditions d'épitaxie « optimisées » avec le dopant de type n Si sont capables d'obtenir de très bonnes performances électriques. Un examen de la littérature, qui sera présenté dans la **Partie I** de ce chapitre, montre qu'il est de plus possible de fabriquer des H-JTs à plus haute énergie de bande interdite que celle du GaAs, que nous nommerons dans la suite « grands gaps », permettant d'augmenter la transparence optique du composant tout en conservant de bonnes propriétés électriques. L'emploi de ce type de composants est donc très pertinent pour servir d'interconnexion entre les sous-cellules InGaP/GaAs et/ou GaAs/ « matériau à 1 eV ». Au contraire, l'utilisation des matériaux contraints et « petits gaps » InGaAs/GaAsSb risque de détériorer les propriétés structurales et optiques de la H-JTs, même si les performances électriques sont potentiellement excellentes grâce à l'hétérostructure de type II.

Au départ, nous nous sommes principalement focalisés sur les propriétés électriques et structurales des H-JTs de type II GaAsSb/InGaAs, l'objectif étant d'abord de mettre en évidence les possibilités et les limitations en termes de conception et de performances électriques que peut offrir ce type d'architecture. Après cette étude préliminaire, nous nous sommes intéressés au potentiel de ces composants pour les MJSCs sur substrat GaAs, en prenant en compte la problématique des pertes optiques.

L'ensemble de ce travail de fabrication, de compréhension et de développement de H-JTs de type II GaAsSb/InGaAs est présenté dans ce chapitre :

- La première partie constitue un état de l'art sur les H-JTs pour les MJSCs sur substrat GaAs, les H-JTs de type II et sur les tampons graduels exploités dans des JTs en fin de chapitre.
- Dans une seconde partie, la fabrication par épitaxie de l'ensemble des composants tunnel autour de l'hétérojonction (Al)GaAsSb/(Al)InGaAs est présentée. Pour ces matériaux de paramètres de maille différents de celui du GaAs, le suivi in-situ de la courbure de l'échantillon (détaillé dans la **Partie V du Chapitre 2**) qui a permis leur contrôle sera discuté.
- Dans une troisième partie, les résultats de mesures électriques de H-JTs de type II GaAsSb/InGaAs seront présentées. Cette étude sur les H-JTs GaAsSb/InGaAs mettra

en évidence une incompatibilité entre les performances électriques et les propriétés structurales du composant.

- Une nouvelle architecture de JT de type II proposée pour répondre au problème identifié est ensuite présentée : elle exploite l'incorporation d'une fine H-JT de type II à l'intérieur d'une homojonction tunnel GaAs. Nous montrerons que cette structure est très différente d'une simple H-JT GaAsSb/InGaAs et qu'elle permet de réaliser des H-JTs pseudomorphiques sur GaAs avec d'excellentes propriétés électriques et structurales. Le compromis entre les performances électriques et optiques de ce composant en vue de l'incorporation dans la MJSC InGaP/GaAs/"matériau 1 eV" est alors analysé théoriquement.
- Enfin, en vue de l'utilisation de H-JTs GaAsSb/InGaAs dans des cellules solaires métamorphiques, un nouveau concept de structure tunnel sous la forme de tampon graduel est proposé et les premiers résultats expérimentaux sont analysés. Cette structure a été conçue en vue de l'intégration d'absorbeurs métamorphiques à 1 eV à base de GaAsBi ou de nitrure dilué, qui sont présentés au **Chapitre 5**.

Partie I. Etat de l'art des H-JTs et des tampons graduels

L'état de l'art présenté dans la **Partie I du Chapitre 3** était centré uniquement sur les homojonctions tunnel GaAs. Dans la première section de cette partie de chapitre, nous étendons cet état de l'art aux H-JTs utilisées pour les MJSCs sur substrat GaAs. Nous nous focaliserons ensuite sur les hétérostructures basées sur le système InAs/GaSb, qui peuvent être utilisées pour fabriquer des composants "tunnel" sur divers substrats. Enfin, une présentation et un état de l'art des tampons graduels, que nous avons exploités dans une H-JT AlGaInAs/AlGaAsSb seront exposés.

I.1 Les H-JTs sur substrat GaAs pour les MJSCs

I.1.a. Les H-JTs « grands gaps » pour les MJSCs sur GaAs

Le principal objectif du développement rapporté dans la littérature de H-JTs sur substrat GaAs est d'améliorer la transparence du composant par rapport à une simple JT GaAs en incorporant des matériaux « grands gaps ». Pour cela, les ternaires AlGaAs et $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ peuvent être employés sur substrat GaAs sans problème de désaccord de maille. La difficulté majeure du développement de ces H-JTs « grands gaps » est à priori dans les performances électriques du composant, puisque la probabilité d'effet tunnel interbande est inversement proportionnelle au gap des matériaux employés, ou plutôt à l'énergie effective de la barrière tunnel $E_{g\text{eff}}$ pour une hétérojonction (cf section **III.2 du Chapitre 2**).

Deux types de H-JTs « grands gaps » sont rapportées dans la littérature : les H-JTs p++ AlGaAs / n++ GaAs et les H-JTs p++ AlGaAs / n++ $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$. Dans ces deux cas, l'anode de la H-JT est en AlGaAs dopé C, car de forts niveaux de dopage de type p++ peuvent être obtenus sans difficulté. Au contraire, l'incorporation des dopants de type n en forte concentration est plus difficile dans les alliages AlGaAs que dans le GaAs que ce soit pour les espèces Si [1] ou Te, alors qu'elle est réalisable dans l'alliage $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en utilisant du Te, par ALE (Atomic Layer Epitaxy) par exemple [2]. Ainsi, l'anode de la JT GaAs peut être remplacée sans difficulté particulière par une anode en AlGaAs, ce qui permet d'augmenter la transparence de la JT. Pour la cathode, il est préférable de garder du GaAs pour garantir de forts niveaux de dopage n++, ou d'utiliser du $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}:\text{Te}$ qui présente l'avantage d'avoir un gap plus grand. Pour le cas de H-JTs p++ AlGaAs / n++ GaAs, des densités de courant-pic allant jusqu'à 10 kA/cm² sont rapportées dans la littérature pour des composants fabriquées par EPVOM en utilisant du Te comme dopant de type n [3]. Les performances électriques sont même meilleures que pour une homojonction tunnel GaAs de niveau de dopage n++ équivalent, probablement grâce à un niveau de dopage de type p++ plus important dans l'AlGaAs et en dépit du gap plus grand de l'AlGaAs. Pour les H-JTs p++ AlGaAs / n++ $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, les performances électriques sont moins impressionnantes mais peuvent atteindre jusqu'à 1 kA/cm² [4].

Ainsi, il apparaît qu'il est tout à fait possible de faire des H-JTs « grands gaps » ayant une transparence optique optimisée et des performances électriques excellentes pour les MJSCs. Toutefois, comme pour les JTs GaAs hautes performances, ces composants sont majoritairement fabriqués par EPVOM et sont basés sur le dopant Te. En EJM, il est *a priori* possible d'utiliser les conditions de croissance « optimisées » du chapitre précédent afin d'augmenter le dopage Si dans la cathode de la JT, tout en utilisant de l'AlGaAs dopé C pour l'anode du composant afin de réduire les pertes optiques.

1.1.b. Les H-JTs de type II GaAsSb/InGaAs pour les MJSCs sur GaAs

A notre connaissance, aucune H-JT de type II formée à partir des matériaux GaAsSb et InGaAs pseudomorphiques sur substrat GaAs pour des MJSCs n'est rapportée dans la littérature. L'objectif du seul exemple de développement de H-JT de type II « petit gap » GaAsSb/InGaAs à l'accord de maille sur GaAs que nous avons trouvé est une incorporation dans un VCSEL. Cet exemple est présenté plus en détail dans la section suivante.

Au vu des exemples de la littérature présentés en section précédente et dans la **Partie I du Chapitre 3**, il apparaît en effet peu pertinent pour les MJSCs sur substrat GaAs d'utiliser l'hétérojonction de type II GaAsSb/InGaAs. En effet, nous avons vu qu'il est possible de faire sans trop de difficultés de bonnes JT GaAs par EPVOM en utilisant le Te comme dopant de type n ou par EJM en utilisant le dopant de type n standard Si dans des conditions d'épitaxie appropriées. De plus, il n'est pas très compliqué d'améliorer la transparence optique du composant en remplaçant l'anode GaAs par une anode en AlGaAs. Quel est alors l'intérêt pour les MJSCs sur GaAs de développer des H-JTs de type II à partir des matériaux GaAsSb/InGaAs, qui certes présenteront potentiellement d'excellentes performances électriques mais qui auront une absorption optique importante et qui peuvent de plus poser des problèmes structuraux à cause du désaccord de maille des matériaux ?

Le seul exemple de H-JT de type II GaAsSb/InGaAs pour des MJSCs sur substrat GaAs est un composant métamorphique qui présente un désaccord de maille de ~2% par rapport au GaAs [5]. Il s'agit d'une H-JT p++ GaAs_{0.75}Sb_{0.25} / n++ In_{0.26}Ga_{0.74}As qui permet la connexion série entre une sous-cellule métamorphique à 1 eV en In_{0.26}Ga_{0.74}As et une sous-cellule métamorphique à 0.7 eV en In_{0.53}Ga_{0.47}As. Le composant global est présenté dans la section **1.3** de cette partie, et les deux sous-cellules sont fabriquées sur des tampons graduels en InGaP dont le principe est aussi présenté dans la section **1.3**. Les densités de courant-pic obtenues sur ce composant (fabriqué par EPVOM en utilisant du C comme dopant de type p et du Se comme dopant de type n) sont supérieures à 1.5 kA/cm². Comme la JT sert ici d'interconnexion entre deux sous-cellules de « petits gap » et non comme interconnexion entre les sous-cellules GaAs / « matériau 1 eV » ou même InGaP / GaAs, la problématique de l'absorption optique est moins déterminante.

Au regard de la littérature, la pertinence de travailler au développement de H-JTs pseudomorphiques de type II InGaAs/GaAsSb pour servir d'interconnexion aux sous-cellules « grands gaps » des MJSCs sur substrat GaAs est donc discutable. Toutefois, d'excellentes performances électriques de ces composants fabriqués sur divers substrats sont rapportées dans la littérature, comme il est présenté dans la section suivante.

1.2 Les H-JTs de type II sur différents substrats

En diminuant la hauteur et l'épaisseur de la barrière que les électrons doivent traverser par effet tunnel, les hétérojonctions de type II sont particulièrement pertinentes pour la fabrication de composants basés sur le mécanisme d'effet tunnel interbande, qu'il s'agisse bien entendu des JT mais aussi de leur version "transistor" : les TFETs (Tunnel Field Effect Transistors). Sur substrat Silicium, une hétérojonction de type II peut être obtenue en utilisant les matériaux contraints Si et SiGe. Les performances expérimentales de composants tunnel (diodes contrôlées par grille) préliminaires à la fabrication de TFETs s'avèrent être bien meilleures pour l'hétérojonction Si/SiGe que pour les composants équivalents basés sur l'homojonction Si [6]. Ceci permet d'envisager une amélioration significative des performances de TFETs Si/SiGe [7].

Le système GaSb/InAs est principalement utilisé pour les composants « tunnel » fabriqués à partir de matériaux III-V. L'hétérojonction InAs/GaSb est en effet une hétérojonction de type III : l'alignement des bandes est tel que l'effet tunnel interbande est spontané sans même doper les matériaux, comme présenté sur la **Fig. 4.1.1.a**. La barrière effective ($E_{g_{eff}}$, définie dans la section **III.3 du Chapitre 2**) est en effet négative avec une valeur de $\sim -0.07\text{eV}$ [8].

Ces deux matériaux présentent de plus quasiment le même paramètre de maille (le matériau $\text{InAs}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ est accordé en maille au GaSb) et l'hétérojonction peut donc être fabriquée sans problèmes structuraux (dislocations de relaxation, croissance 3D) sur substrat GaSb. Ainsi, d'excellentes JTs n++ InAs(Sb) / p++ GaSb sont rapportées dans la littérature [8], [9], [10] où elles sont principalement « enterrées » dans des VCSELs pour réduire la zone de confinement électrique tout en permettant le remplacement du miroir de Bragg supérieur dopé p par un miroir dopé n afin de réduire les pertes optiques et par effet joule. Les densités de courant pic atteintes sont alors très importantes, avec par exemple un J_{pic} record de $\sim 2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$. De plus, pour la réalisation de TFETs sur GaSb, l'hétérojonction de type III a pu alors être progressivement transformée en une hétérojonction de type II en incorporant de l'Al dans le GaSb et en jouant sur la fraction molaire de l'Al (x), donc de type p++ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ / n++ InAs [11].

Sur substrat InP, le système $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ est accordé en maille et l'hétérojonction de type II présente une barrière effective $E_{g_{eff}}$ de $\sim -0.43 \text{ eV}$, comme présenté sur la **Fig. 4.1.1.b**. Des jonctions tunnel avec des J_{pic} de $5.7 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ ont été alors obtenues, densités de courant qui sont significativement plus importantes que celles d'homojonctions tunnel InGaAs ($E_{g_{eff}} \sim -0.74 \text{ eV}$) de dopages effectifs équivalents [8]. Ce type de H-JTs peut être incorporé dans des MJSCs sur InP, et en particulier pour les sous-cellules solaires "petits gaps" accordées en maille sur InP intégrées par "wafer bonding" à des sous-cellules InGaP/GaAs [12].

Peu de H-JTs de type II sont rapportées dans la littérature sur substrat GaAs, puisque les matériaux $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ sont désaccordés en maille par rapport au substrat. Pourtant, l'ajout de seulement quelques % d'In et de Sb respectivement dans la cathode et l'anode dans une JT GaAs permet d'obtenir l'alignement de type II et une réduction significative de la barrière, comme il est illustré sur la **Fig. 4.1.1.c**. Ainsi, à notre connaissance, le record de courant pic de JTs sur substrat GaAs a été atteint par une H-JT n++ $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}:\text{Si}$ ($\sim 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 12.5 nm) / =++ $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ($1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 9.5 nm), avec un J_{pic} au moins de 12 kA/cm^2 atteint par Suzuki et al. en 2006 [13]. La valeur exacte du courant pic, trop importante, n'a même pas pu être mesurée, mais le résultat est manifestement intéressant pour l'application visée dans cet article qui est de réduire la résistance électrique des VCSELs.

L'hétérojonction Ga(As)Sb/In(Ga)As sur différents substrats :

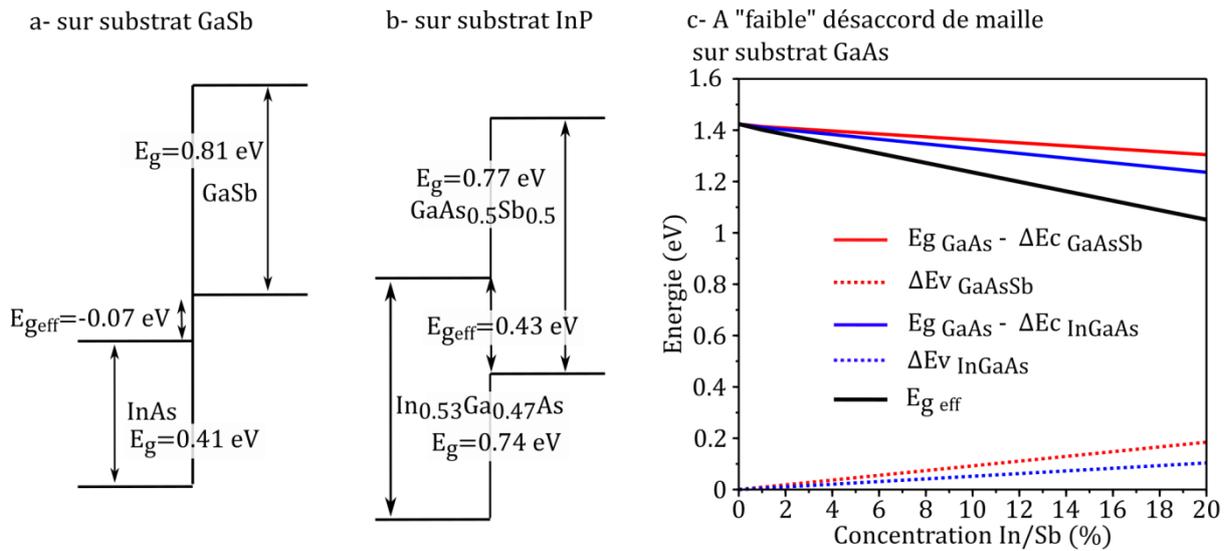


Fig. 4.1.1.a Hétérojonction de type III (« broken gap ») InAs/GaSb, accordée en maille sur substrat GaSb. **b.** Hétérojonction de type II (« staggered gap ») $In_{0.53}Ga_{0.47}As/GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$, accordée en maille sur substrat InP. **c.** « Offsets de bandes » et barrière effective $E_{g\text{eff}}$ théorique pour l'hétérojonction GaAsSb/InGaAs à faible concentration Sb et In (%Sb=%In), dont la croissance pseudomorphique est envisageable sur substrat GaAs. Les valeurs des « offsets de bandes » sont issues de [5].

Cet exemple de JT GaAsSb/InGaAs pseudomorphique sur substrat GaAs, le seul à notre connaissance, démontre en tout cas expérimentalement la pertinence d'utiliser l'hétérostructure de type II formée par ces deux matériaux comme alternative à une augmentation du dopage effective de la JT GaAs afin d'obtenir de fortes densités de courant pic.

1.3 Les tampons graduels

Dans la **Partie V.1 du Chapitre 2**, des éléments de compréhension sur la croissance pseudomorphique et métamorphique des couches contraintes ont été succinctement exposés, tant sur le point des mécanismes de nucléation et glissement des dislocations que sur le point du suivi in-situ de courbure. Le travail réalisé sur les JTs de type II GaAsSb/InGaAs exposé dans la **Partie III** de ce chapitre nous a incité à approfondir ces mécanismes afin de réaliser des JTs de type II sous la forme de tampon graduel en AlInGaAs/AlGaAsSb. Le principe de ces structures ainsi qu'un état de l'art sur ces tampons graduels est donc présenté dans cette partie, Nous mettrons en particulier l'accent sur les applications de ces tampons graduels dans les MJSCs.

1.3.a. Le principe et les mécanismes des tampons graduels.

Les tampons graduels sont utilisés pour atteindre un paramètre de maille différent de celui du substrat par une croissance métamorphique contrôlée. Ils peuvent donc être vus comme un "substrat virtuel", sur lequel on peut faire croître une couche active de bonne qualité structurale sans être limité par le paramètre de maille du substrat initial. Toute la subtilité et la difficulté de la conception du tampon graduel tient bien évidemment à éviter la formation et

la propagation (*TDs*) de dislocations dans la couche active, et donc à atteindre le maximum de relaxation par une nucléation et un glissement optimisés des dislocations de désadaptation (*MDs*). Dans les tampons graduels, l'optimisation de ses mécanismes de relaxation se fait par une variation incrémentale de la contrainte sous forme de rampe uniforme ou par paliers.

Rappelons tout d'abord succinctement les mécanismes de relaxation dans les couches à composition uniforme. Dans la **Partie II du Chapitre 2**, l'épaisseur critique de Matthews $h_{c\text{Matthews}}$ à partir de laquelle les dislocations prolongées à partir du substrat (*TD1s*) commencent à se courber par glissement et former des *MD1s* a été introduite. Il est ensuite admis dans la littérature ([14], [15]) que cette phase de glissement se poursuit jusqu'à une épaisseur h_{c2} sans nucléation de dislocations supplémentaires (*TD2s*), comme illustré sur la **Fig. 4.I.2.a**. Un nombre très faible de *MDs* permet alors de relaxer la contrainte, ce qui explique probablement que la couche ait un faible taux de relaxation dans ce régime de croissance métamorphique, et qu'aucune inflexion de la courbe $\sigma_c \cdot h_c(h_c)$ ne soit visible pendant une bonne partie de la croissance du matériau contraint. Cette phase sans génération de dislocations est ensuite suivie d'une phase de génération massive de *TD2s* à partir de la surface dans le cas de matériaux épitaxiés qui ne contiennent qu'une faible concentration de défauts ponctuels. Divers mécanismes sont avancés pour expliquer cette transition "soudaine", et sont très bien récapitulées dans la thèse de E. Lefebvre [14]. Cette transition est très probablement le "régime de relaxation rapide" observable lors du suivi in-situ de conurbation. Les segments *TD2s/MD2s* vont alors glisser vers l'interface couche/substrat puis relaxer la contrainte par l'élongation des segments *TD2s* vers les bords du substrat, se transformant en *MD2s* pures. Du fait des interactions *MDs/TDs* ou *MDs/MDs* (cf **Fig. 2.V.5.c** de la **Partie II du Chapitre 2**) qui sont fortement probables car toutes les dislocations *TD2s/TM2s* formées en surface se propagent vers l'interface et les dislocations *TD1s* vers la surface, la relaxation sera partielle et beaucoup de dislocations seront présentes dans les couches supérieures. Ce phénomène, décrit en particulier par D.J. Dunstan et al. en 1991 pour de l'*InGaAs* sur du *GaAs* [16] contribue au durcissement du matériau (*work hardening*).

Afin de limiter les interactions *TDs/MDs* et *MDs/MDs*, la contrainte peut être augmentée de façon incrémentale dans l'épaisseur de la couche en croissance, soit par des paliers successifs de couches de plus en plus contraintes, soit en appliquant un gradient de contraintes permettant la génération séquentielle de *TD2s/TM2s*. Ces solutions sont facilement applicables par l'utilisation d'alliage où l'amplitude contrainte varie avec sa composition. Un tampon graduel est schématisé sur la **Fig. 4.I.2.b**. L'utilisation de ces tampons métamorphiques permet d'atteindre des taux de relaxation plus importants et donc des densités de *TDs* faibles.

Le modèle de Tersoff [17] [18] permet d'expliquer les différentes phases de relaxation de la contrainte dans le tampon graduel : une première phase de croissance pseudomorphique, une seconde phase de relaxation plastique des premiers paliers par glissement "facilité" des *TD1s* propagées depuis le substrat, d'une troisième phase de nucléation de dislocations *TD2s/MD2s*. Leur formation interviendra aux épaisseurs pour lesquelles la contrainte critique permettant leur formation sera atteinte, donc à des paliers d'épaisseur successifs. A chaque palier, leur densité sera plus faible que pour un alliage à composition fixe car la composition de l'alliage augmente progressivement et la relaxation est répartie en plusieurs paliers. Les *TD2s* sont aisément évacuées vers les bords de substrat, et les *MD2s* s'étendent

complètement parallèlement à l'interface. Enfin, la quatrième phase commence quand le paramètre de maille visé est atteint : on peut alors faire la croissance de la couche active qui est métamorphique par rapport au substrat mais pseudomorphique par rapport à la dernière couche du tampon graduel. Si le tampon métamorphique a été parfaitement optimisé, la couche active lui sera parfaitement accordée et la croissance se déroulera hors contrainte.

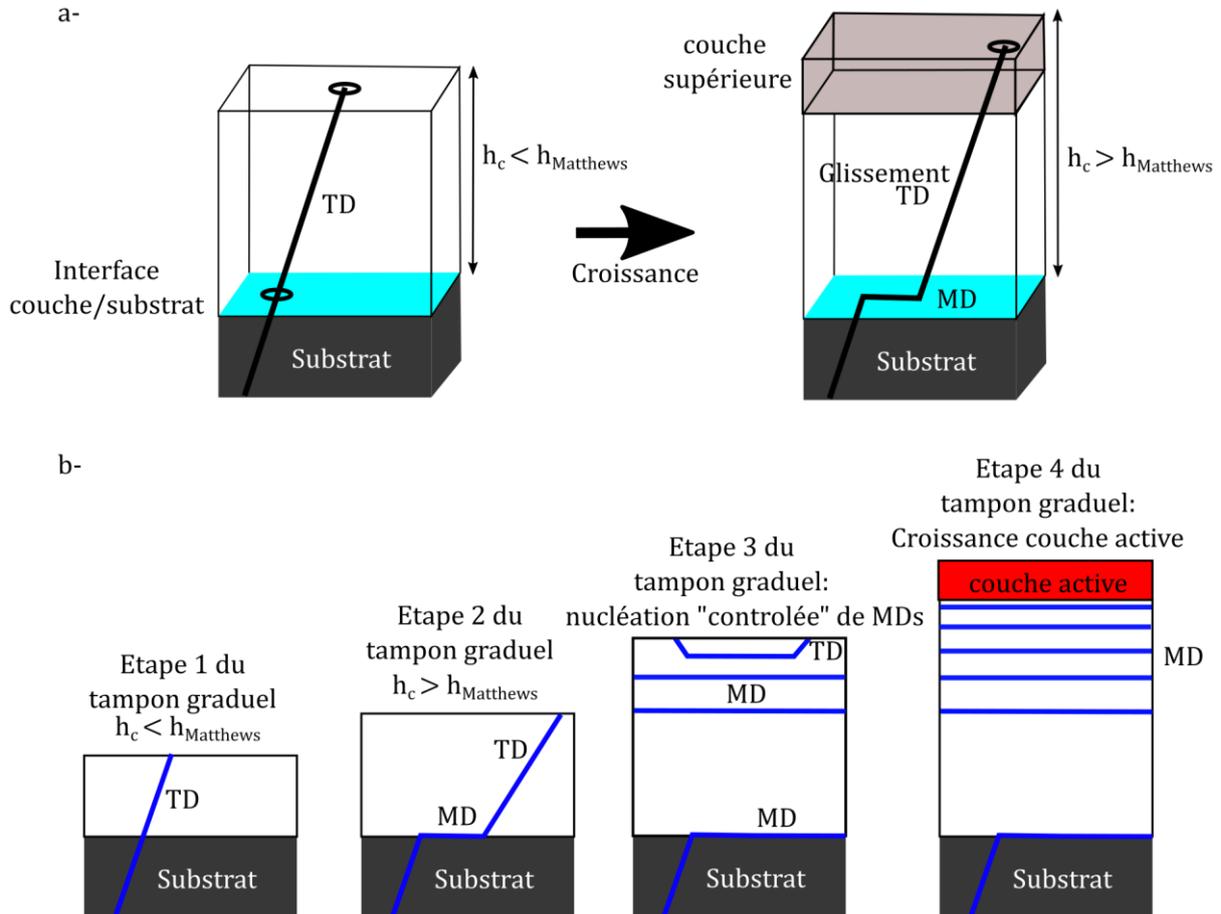


Fig. 4.1.2.a Illustration de la phase de glissement des TDs et de l'apparition de MDs à l'interface couche contrainte / substrat **b.** Illustrations des différentes phases de la croissance d'un tampon graduel selon le modèle de Tersoff.

1.3.b. La structure, les matériaux et le suivi in-situ du tampon graduel

Nos tampons sont constitués d'alliages III-V. La contrainte y est donc générée graduellement sous la forme d'une « rampe » de composition. Cce sont les caractéristiques de cette rampe (*gradient, point de départ, point d'arrivée, forme*) qui vont en partie jouer sur le taux de relaxation et la densité de TDs, et qu'il conviendra d'optimiser. En outre, le choix des matériaux et des conditions de croissance joue aussi un rôle essentiel sur la qualité du tampon graduel.

Prenons le cas d'un tampon graduel en InGaAs. La rampe de contrainte y est contrôlée par sa concentration en In. Il semble acquis dans la littérature que la rampe de contrainte doit présenter, indépendamment du matériau, une marche initiale d'environ 5% en désaccord de maille. Ceci est notamment le cas pour les tampons graduels en InGaAs [14], en InAlAs [19], en InGaP (tampons par paliers) [20] et AlGaAsSb (tampon par paliers) [21].

Ceci permet d'atteindre plus rapidement la contrainte nécessaire à l'amorcement du glissement des dislocations, et procure un gain d'épaisseur appréciable pour le tampon. On trouve néanmoins des exemples de tampon, notamment en GaInP [22], qui ne présentent pas ce type de début de rampe avec des caractéristiques très appréciables en termes de rugosité de surface, densité de TDs et réduction du *crosshatch* (morphologie caractéristique des couches relaxées qui se traduit par des hachures croisées dans les directions $\langle 110 \rangle$).

Une rampe en composition est imposée par la suite. Son gradient influence principalement la rugosité et les blocages entre les dislocations, et donc détermine les taux de relaxation et densité de TDs finaux. Il est généralement choisi linéaire, et dépend du matériau ainsi que des conditions de croissance. Nous présentons ci-après les tampons graduels types rencontrés de la littérature.

En fin de rampe, un décrochement ou « *step inverse* » permet de prendre en compte le fait que la relaxation n'est pas totale dans le tampon graduel. Le décrochement permet donc d'améliorer le taux de relaxation de la couche métamorphique active, comme par exemple dans le cas de tampons graduels en InAlAs fabriqués par Y. Cordier et al. [23] ; son emploi est applicable pour tout type de matériaux. En pratique, le désaccord de maille (en supposant un taux de 100% de relaxation) visé en fin de rampe est plus grand que celui qui devrait être visé pour accorder la couche active. A partir de l'estimation du taux de relaxation effectif, le paramètre de maille de la couche en surface du tampon métamorphique est choisi de manière qu'il soit celui de la couche active qui pourra alors croître hors contrainte. L'objectif en fin de tampon métamorphique est de parvenir à une contrainte résiduelle nulle ou, au minimum, faiblement compressive. Il est en effet nécessaire d'éviter la mise en tension de la couche active car les croissances en tension favorisent les fautes d'empilement et, surtout, peuvent conduire à la formation de craquelures dans les couches épaisses. Ceci est notamment montré par M.J. Mori et al. [24] pour le cas de tampons graduels en compression et en tension à base de GaAsP et de (Al)InGaP sur substrat GaAs ou GaP. Une rampe typique dans un tampon graduel InGaAs est illustrée sur la **Fig. 4.1.3**.

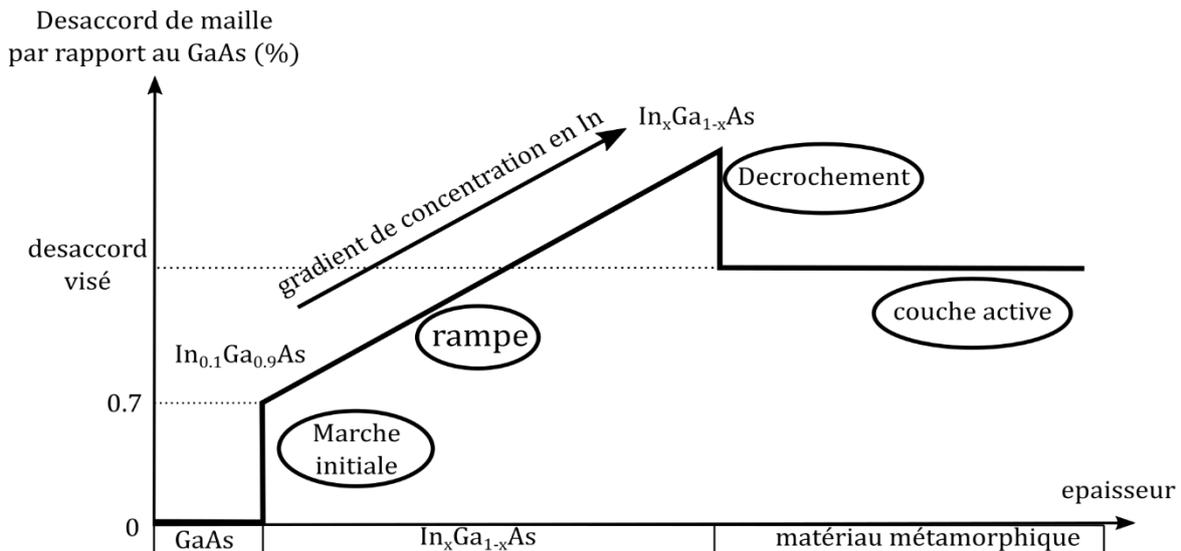


Fig. 4.1.3 Rampe typique désaccord de maille en fonction de l'épaisseur d'un tampon InGaAs sur substrat GaAs, qui présente une marche initiale, une rampe InGaAs avec un gradient de concentration et donc un incrément de contrainte et un décrochement en fin de

rampe permettant de faire la croissance d'une couche active métamorphique totalement relaxée.

Considérons maintenant l'aspect matériaux et croissance du tampon graduel. En EJM, il est plus facile de réaliser un gradient de concentration avec les éléments III qu'avec les éléments V. Sur substrat GaAs, on trouve donc majoritairement des tampons graduels ternaires en InGaAs, en InAlAs ou quaternaire en AlInGaAs. Des études assez complètes de tampons fabriqués par EJM sur substrat GaAs à partir de ces matériaux pour la réalisation de transistors bipolaires à hétérojonction (TBH) ou de HEMT (*High Electron Mobility Transistor*) sont rapportées dans les thèses de E. Lefebvre [14] et de J.M. Chauveau [25]. Le paramètre de maille visé est celui de l'InP, et nous retiendrons entre autres les points suivants :

- La croissance du tampon se fait à basse température ($\sim 400^\circ\text{C}$), ce qui permet de diminuer la rugosité et d'équilibrer le *crosshatch*. Ceci est notamment montré par Harmand et al. [26] pour l'étude d'hétérostructures InAlAs/InGaAs métamorphiques fabriquées à différentes température de croissance.
- Le ratio Al:Ga dans le quaternaire est important. La mobilité des adatoms III joue en effet un rôle clé dans la génération de dislocations sur le front de croissance. Les adatoms Al ont une mobilité plus faible que les adatoms In. A 400°C , ces derniers sont encore « mobiles ». Les adatoms « Ga » ont une mobilité intermédiaire. Substituer une partie de l'Al par du Ga permet donc d'avoir une plus grande proportion d'adatoms mobiles sur le front de croissance, ce qui diminue la rugosité de surface et limite donc la génération de dislocations à partir de marches en surface. Il est donc intéressant de travailler avec le quaternaire AlInGaAs ou l'InGaAs plutôt que le ternaire InAlAs.
- Le gradient typique de rampe dans la thèse de E. Lefebvre est de l'ordre de $\sim 50\%$ In / μm , avec une vitesse de croissance en début de rampe environ de $0.5 \mu\text{m/h}$.

Les point précédents sont valables pour les tampons graduels à base d'(Al)In(Ga)As fabriqués par EJM. En EPVOM, et en particulier pour les applications photovoltaïques, le matériau (Al)InGaP est préféré, principalement à cause de son grand gap. Toutefois, l'aspect général de la rampe avec une marche initiale et un décrochement reste le même que pour l'AlInGaAs.

Notons qu'il existe d'autres manières de faire des tampons. Dans le cas de l'AlGaAsSb, il est par exemple possible de faire des plans superposés dans lesquels les dislocations sont « confinées » par l'épitaxie d'un super-réseau AlGaAsSb/AlGaAs [27]. Il est aussi possible de faire des tampons « uniformes » très épais ($\sim 10 \mu\text{m}$) à partir d'un matériau qui a un directement le désaccord de maille visé. Comme nous n'avons pas utilisé ce type de tampons dans ce travail de thèse, nous ne rentrerons pas dans le détail de ces structures.

Intéressons-nous maintenant au suivi in-situ de courbure pendant la croissance des tampons graduels. A notre connaissance, le premier cas rapporté est l'épitaxie par EJM de tampons graduels et de tampons par paliers InAlAs sur substrat GaAs par C. Lynch et al. [19]. La technique a ensuite été largement utilisée par le groupe de R.R King, R.M. France, S. Kurtz, J.F. Geisz et al. au NREL dès 2007 pour développer en EVPOM des MJSCs GaInP/GaAs/ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ métamorphiques en utilisant un tampon par palier en InGaP [28]

[22] [20]. Il apparaît dans tous ces exemples que le suivi in-situ de courbure permet de s'assurer de la relaxation effective du tampon graduel et de son efficacité (taux de relaxation élevé dans les couches) ; cette dernière est généralement liée à la rapidité de mise en œuvre de la relaxation. Il permet de plus de vérifier que la croissance subséquente de la couche active se fait avec un incrément $\sigma_c h_c$ quasiment nul (ou au moins très légèrement négatif, signe d'une couche faiblement contrainte en compression). Il s'agit d'onc d'un outil particulièrement utile pour la croissance de ces structures, et la méthode de mesure développée au LAAS, encore plus précise que les systèmes commerciaux actuels, devrait permettre de réaliser d'excellents tampons graduels.

1.3.c. Applications pour les MJSCs

Les tampons graduels sont utilisés pour de nombreuses applications. Ils permettent de remplacer les substrats InP, plus coûteux que les substrats GaAs pour réaliser des TBH, HEMT ou des diodes lasers à 1.3 μm [29]. Ils sont aussi largement utilisés pour l'intégration III-V sur Si, avec par exemple des tampons graduels sur GaAsP sur Si pour atteindre le paramètre de maille du GaAs [30]. Pour les MJSCs sur substrat GaAs, un tampon InGaP a été employé pour intégrer l'absorbeur métamorphique à 1 eV à base d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (désaccord de maille de $\sim 2\%$) par un tampon InGaP [28]. Une quatrième sous-cellule métamorphique en $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ à 0.7 eV peut même être rajoutée à la structure [31] [5], ce qui a conduit à l'obtention de rendements allant jusqu'à $\sim 45\%$ à 1000-soleils en 2016 [32] [33]. L'avantage de l'utilisation de matériaux métamorphiques dans les MJSCs est bien entendu d'offrir la possibilité de s'affranchir de la limitation du désaccord de maille par rapport au substrat, ce qui permet une flexibilité au niveau des combinaisons de gap très intéressante pour les MJSCs sous concentration. La croissance des MJSCs se fait alors de manière inversée, en commençant par les sous-cellules grand gap (InGaP) et en finissant par la sous-cellule métamorphique InGaAs. La structure est reportée sur un substrat (éventuellement flexible), puis le substrat GaAs est enlevé. Ceci est illustré sur la **Fig. 4.1.4**.

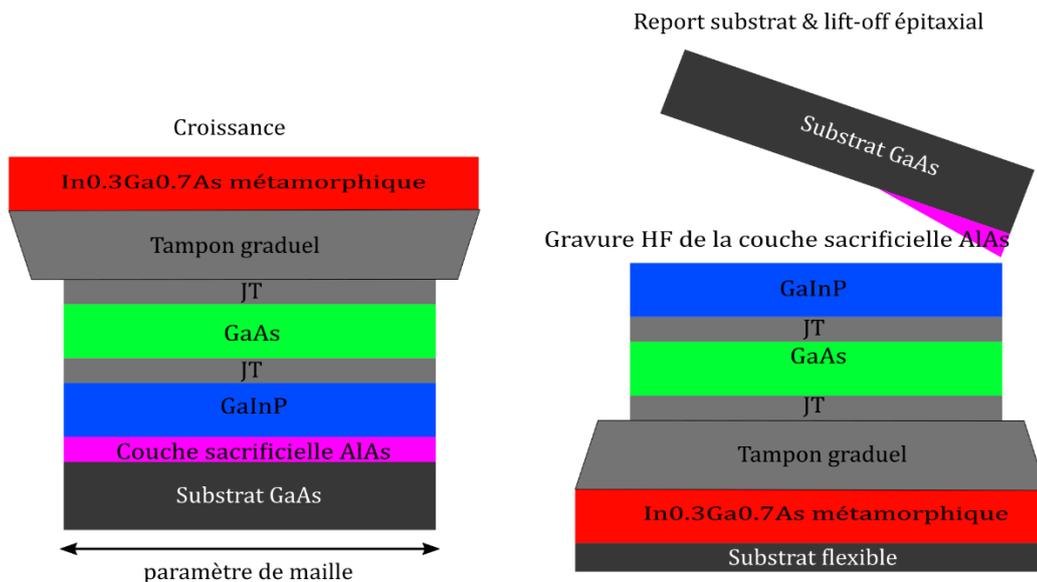


Fig. 4.1.4 Illustration des principales étapes de fabrication de MJSCs métamorphique, avec d'abord une croissance épitaxiale inversée permettant l'incorporation d'une sous-cellule métamorphique à 1 eV par l'utilisation d'un tampon graduel, puis un report des couches sur un substrat et un retrait du substrat GaAs par lift-off épitaxial.

Par exemple, un lift-off épitaxial par le biais d'une couche sacrificielle AlAs [34] [35] permet de récupérer le substrat GaAs pour le réutiliser et de gagner du poids pour la cellule solaire, ce qui est fort appréciable pour les applications spatiales. Ainsi, l'exploitation d'absorbeurs métamorphiques dans les MJSCs n'est certes pas facile à mettre en place que ce soit en épitaxie ou en termes de procédés technologiques, mais présente des avantages indéniables. Nous y reviendrons pour l'intégration d'absorbeurs métamorphique GaAsBi et (In)GaAsN(Sb)(Bi) dans la **Partie V** de ce chapitre.

1.4 Conclusion

Un examen de la littérature montre que la plupart des H-JTs pour les MJSCs sur substrat GaAs sont fabriquées avec des matériaux « grands gaps » AlGaAs et GaInP, dans le but de réduire l'absorption du composant. Le seul exemple rapporté de H-JTs de type II GaAsSb/InGaAs pour les MJSCs sur substrat GaAs est une structure métamorphique utilisée pour servir d'interconnexion entre deux sous-cellules « petits gaps ». Il apparaît en effet peu pertinent d'utiliser une H-JT de type II GaAsSb/InGaAs dans une MJSC comme interconnexion entre les sous-cellules GaInP/GaAs et/ou GaAs/ « matériau 1 eV » : l'emploi de matériaux « petit gaps » et désaccordés en maille sur GaAs risque de dégrader les propriétés structurales et optiques du composant.

Si on se concentre uniquement sur les performances électriques, il apparaît que les composants « tunnel » (H-JTs, TFETs) basés sur l'hétérostructure de type II ou III Ga(As)Sb/(Ga)InAs obtiennent des performances records, que ce soit sur substrat GaSb, InP et même GaAs. Ainsi, à notre connaissance, le J_{pic} maximal rapporté ($>12\text{kA/cm}^2$) pour les JT sur substrat GaAs est détenu par une H-JT pseudomorphique GaAsSb/InGaAs [13]. Un de nos objectifs majeurs a été de fabriquer ce type de H-JTs avec de très bonnes performances électriques et ce, en vue d'une incorporation dans une MJSC. Il s'agit donc de limiter la dégradation des propriétés structurales et optiques du composant inhérente à l'utilisation des ternaires GaAsSb/InGaAs. Notons qu'il existe d'autres moyens que l'augmentation du dopage, la diminution du gap des matériaux et/ou l'utilisation d'une hétérostructure de type II pour augmenter la probabilité d'effet tunnel interbande dans une JT : on peut par exemple directement agir sur la zone active du composant, avec des techniques qui seront présentées plus en détail dans la **Partie IV** de ce chapitre.

Enfin, il apparaît que l'utilisation de tampons graduels peut être très pertinente pour la fabrication de MJSCs 3-jonctions voir 4-jonctions, puisque ceux-ci permettent l'incorporation d'absorbeurs métamorphiques à 1 eV et 0.7 eV dans une MJSC GaAs. Le travail de thèse de E. Lefebvre réalisé à l'IEMN montre que ces tampons graduels peuvent être fabriqués par EJM en AlGaInAs, avec une rampe caractéristique présentant une marche, un gradient de concentration en In et un décrochement. La température de croissance est plutôt basse ($\sim 400^\circ\text{C}$), le ratio Al:Ga autour de 10 :90 et la vitesse de croissance de $\sim 0.5 \mu\text{m/h}$. Ces conditions d'épitaxie sont en fait assez proches des conditions « optimisées » utilisées au chapitre précédent, qui seront à nouveau utilisées pour la fabrication des H-JTs de type II.

Partie II. Epitaxie des échantillons de H-JTs de type II

Le travail de fabrication par EJM des échantillons H-JTs de type II autour du système (Al)GaAsSb / (Al)InGaAs est présenté dans cette seconde partie. En complément de la structure de la **Fig. 3.II.1.b**, où le p++ GaAs:C / n++ GaAs:Si est simplement substitué par p++ GaAsSb:C / n++ InGaAs:Si, deux nouveaux types de structure ont été développées :

- Les doubles H-JTs n++ GaAs:Si / n++ InGaAs:Si / p++ GaAsSb:C / p++ GaAs:C
- les H-JTs n++ AlGaInAs:Si / p++ AlGaAsSb:C fabriquées sous la forme d'un tampon graduel, et qui seront appelées H-JTs-TG

Les concentrations en In et Sb et les vitesses de croissance ont été préalablement calibrées par l'analyse DRX de super-réseaux, et les dopages de ces alliages sont supposés être similaires au GaAs comme les concentrations en Sb et In dans nos échantillons y sont faibles (<12%).

Comme il s'agit de matériaux désaccordés en paramètre de maille par rapport au GaAs, les phénomènes de contraintes sont particulièrement importants et vont parfois conditionner les épaisseurs des matériaux selon le critère d'épaisseur de Matthews et Blakeslee. Le contrôle in-situ des contraintes pendant l'épitaxie de ces échantillons est donc particulièrement pertinent, et est aussi présenté.

II.1 H-JTs GaAsSb / InGaAs

II.1.a. Structure des échantillons

Une série de quatre échantillons a été fabriquée selon la structure des JTs GaAs du chapitre précédent où la jonction p++ GaAs:C / n++ GaAs:Si est simplement remplacée par l'hétérojonction p++ GaAsSb:C / n++ InGaAs:Si, comme présenté sur la **Fig. 4.II.2.a**. Ces échantillons sont identiques en niveaux de dopage au JTs GaAs « optimisées » JT-OPT-A et -B, qui serviront donc de référence en termes de performance électrique. Les variations sur la série d'échantillons concernent l'épaisseur et les compositions en Sb et In. Ces dernières sont choisies égales dans chaque échantillon (%Sb=%In) : on peut en effet considérer que les paramètres de maille pour les ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ sont sensiblement égaux pour une valeur de $x < 0.2$.

Deux concentrations Sb/In sont utilisées : 5% et 12%. Pour chaque concentration Sb/In, deux échantillons différents en épaisseurs sont fabriqués : des H-JTs « fines » et « épaisses ». L'effet de l'épaisseur sur les propriétés électriques et structurales sera ainsi vérifié. Le critère pour fixer les épaisseurs des H-JTs « fines » est l'épaisseur critique de Matthews et Blakeslee, introduite en **Partie V du Chapitre 2**. Au-delà de cette épaisseur, des dislocations peuvent être créées pendant la croissance pseudomorphique du matériau en compression. Cette valeur limite dépend des concentrations Sb/In, cf **Fig. 4.II.1.b**. Les H-JTs « fines » sont donc conçues pour avoir de bonnes propriétés structurales.

Pour les H-JTs « épaisses », l'épaisseur est fixée à 50 nm / 50 nm : elle est alors largement au-dessus de la limite de Matthews ; le contrôle in-situ de courbure de

l'échantillon indique effectivement une relaxation de la couche contrainte pour une des structures. Les couches sont alors de très mauvaise qualité cristalline.

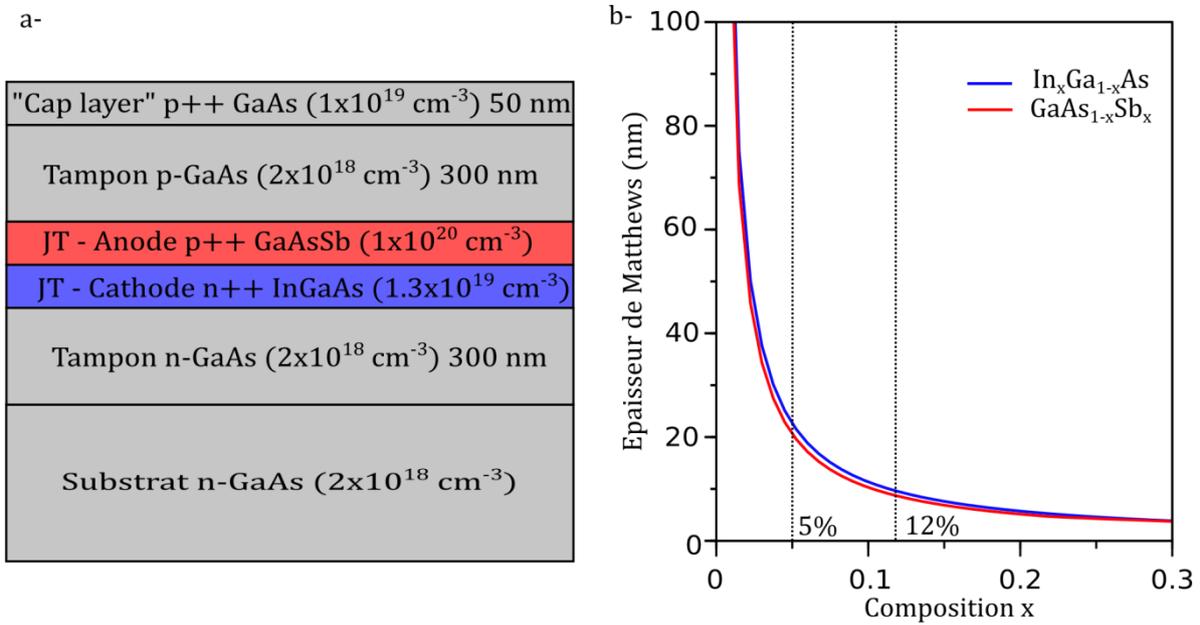


Fig. 4.II.1.a Structure retenue pour les échantillons de H-JTs GaAsSb/InGaAs, qui est similaire à celle des JTs GaAs du chapitre précédent sauf pour la cathode et l'anode qui sont respectivement remplacées par les ternaires InGaAs et GaAsSb .**b** Epaisseurs de Matthews (en fonction de la composition) pour le ternaire InGaAs (en bleu) et GaAsSb (en rouge) sur substrat GaAs.

- H-JTs p++ GaAs_{0.95}Sb_{0.05} / n++ In_{0.05}Ga_{0.95}As « fines » et « épaisses » :

Ces deux échantillons seront désignés par les références JT-In5GaAsSb5-FINE et – EPAISSE. L'épaisseur critique de Matthews est de ~20 nm pour des concentrations In/Sb de 5% : l'anode et la cathode de l'échantillon JT-In5GaAsSb5-FINE ont donc des épaisseurs de 10/10 nm. Les courbes de suivi de courbure in-situ correspondantes sont présentées sur la **Fig. 4.II.2.a**.

- H-JTs p++ GaAs_{0.88}Sb_{0.12} / n++ In_{0.12}Ga_{0.88}As « fines » et « épaisses » :

Ces deux échantillons seront désignés par les références JT-In12GaAsSb12-FINE et – EPAISSE. L'anode et la cathode de l'échantillon JT-In12GaAsSb12-FINE ont chacune une épaisseur 7 nm, l'épaisseur critique de Matthews étant de ~14 nm pour des concentrations In/Sb de 12%. Les courbes de suivi de contraintes in-situ correspondantes sont présentées sur la **Fig. 4.II.2.b**, en rouge pour JT-In12GaAsSb12-FINE et en bleu pour JT-In12GaAsSb12-EPAISSE.

II.1.b. Analyse du suivi de courbure in-situ

Afin de vérifier l'effet de l'épaisseur des couches contraintes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (avec $x=0.05$ et 0.12) sur la qualité structurale de la JT, la mesure du suivi-situ de courbure pendant la croissance EJM est appliquée. Les courbes correspondantes sont présentées sur la **Fig. 4.II.2**. La température a un effet sur la mesure de courbure, en changeant la

différence de paramètre de maille des matériaux (et donc le désaccord de maille) et par conséquent la contrainte dans les couches. Comme le "tampon" GaAs est fabriqué à plus haute température (620°C) que la H-JT (470°C), les courbes originelles de suivi in-situ de courbure présentent une rupture de pente due au changement de température lors du passage du "tampon" à la H-JT (ce n'était pas le cas pour les structures dont le suivi in-situ a été présenté en exemple dans la **Partie II du Chapitre 2**, qui ont été fabriquées à une température constante). Les courbes $\sigma_c \cdot h_c (h_c)$ de la **Fig. 4.II.2** ont donc été retraitées, afin d'enlever ce saut en courbure. Un très léger décalage artificiel est de plus introduit entre les deux mesures afin de visualiser au mieux les courbes.

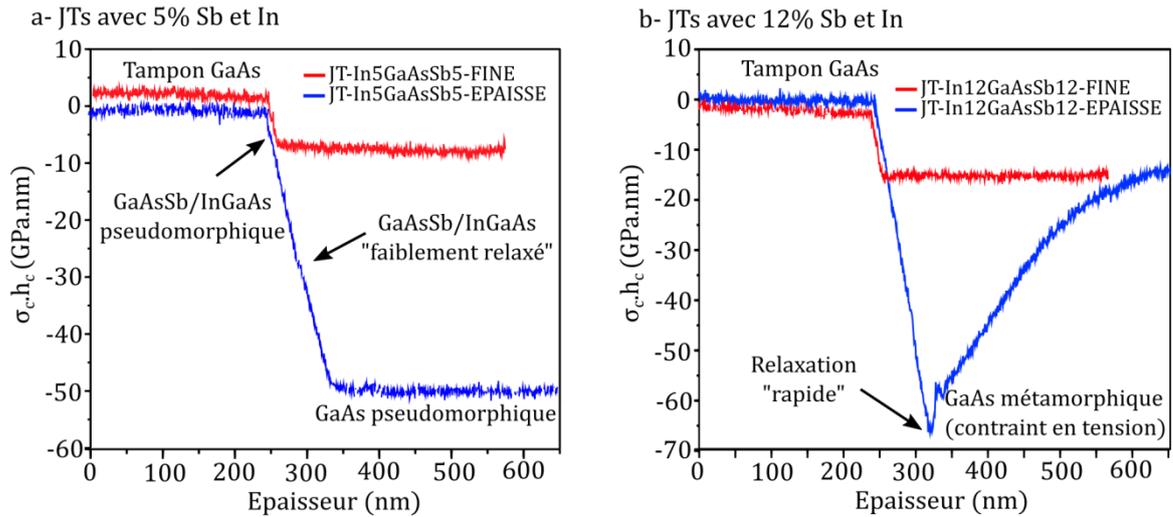


Fig. 4.II.2.a Mesures de courbure in-situ de l'échantillon JT-In5GaAsSb5-FINE (en rouge) et JT-In5GaAsSb5-EPAISSE (en bleu). **b** Mesures de courbure in-situ de l'échantillon JT-In12GaAsSb12-FINE (en rouge) et JT-In12GaAsSb12-EPAISSE (en bleu).

Dans le cas des deux JTs fines et de l'échantillon JT-In5GaAsSb5-EPAISSE, la relaxation des couches contraintes InGaAs et GaAsSb n'est pas visible sur la courbe, avec une contrainte incrémentale linéaire en fonction de l'épaisseur. Ainsi, la croissance du "tampon" de GaAs successif aux couches InGaAs/GaAsSb est pseudomorphique et n'apporte pas de contraintes supplémentaires à la structure, et la courbe de suivi de contrainte est donc plate dans cette région.

Pour la JT-In12GaAsSb12-EPAISSE, on atteint le régime de relaxation des couches InGaAs/GaAsSb marqué par une rupture de pente abrupte, comme indiqué sur la **Fig. 4.II.2.b**. La contrainte introduite dans la structure par la croissance de 50 nm de $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ suivi de 50 nm de $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ est alors trop importante, et donne l'énergie nécessaire pour amorcer cette relaxation. La croissance du tampon GaAs successif à la H-JT induit donc une contrainte en tension sur la structure, généralement signe d'une qualité cristalline très fortement dégradée [24]. On constate que la relaxation est intervenue pour une valeur $\sigma_c \cdot h_c$ de -65 GPa.nm. Pour l'échantillon JT-In5GaAsSb5-EPAISSE, les couches contraintes ont introduit une valeur de $\sigma_c \cdot h_c$ de -50 GPa.nm. La JT-In5GaAsSb5-EPAISSE était donc probablement très proche de devenir métamorphique "hautement relaxée".

On constate que les pentes pour la croissance des ternaires InGaAs et GaAsSb se superposent bien pour chaque concentration In/Sb, ce qui est signe d'un bon contrôle en composition. La pente des courbes %12 In/Sb (**Fig. 4.II.2.b**) est plus importante que celle

des courbes 5% In/Sb (**Fig. 4.II.2.b**), ce qui était attendu puisque la contrainte incrémentale est d'autant plus importante que la différence de paramètre de maille GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ou GaAs/ $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ est élevée, donc quand x augmente. Nous reviendrons sur ces structures dans la **Partie III** de ce chapitre pour l'étude de leurs propriétés électriques.

II.2 Double H-JTs p++ (GaAs/GaAsSb) / n++ (InGaAs/GaAs) pseudomorphiques

Le travail autour des H-JTs GaAsSb/InGaAs a conduit à proposer deux structures des JTs GaAs dans lesquelles sont insérés des puits quantiques n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ ou n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ / p++ $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, respectivement selon les structures de la **Fig. 4.II.3.a** et **.b**. Ces échantillons, qu'on peut aussi considérer comme des « doubles JTs » (car une fine H-JT GaAsSb/InGaAs est incorporée dans une JT GaAs) sont référencés par 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs et 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs respectivement. Les dopages de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs sont similaires à JT-STD-B, tandis que les dopages de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs sont similaires aux échantillons JT-OPT-A et – B. Ces deux JTs GaAs serviront donc de référence pour les performances des composants. Les épaisseurs de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs sont 50/12/50 nm, et celle de 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs sont de 50/6/4/50 nm. Ces épaisseurs sont choisies pour être inférieures à l'épaisseur critique de Matthews (~14nm), mais aussi à partir de simulations de l'effet tunnel interbande présentées en **Partie IV**. Les motivations pour le choix de ces structures et les résultats correspondants sont présentées en **Partie IV**.

a-

Cap layer p++ GaAs ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 50nm
Tampon p-GaAs ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 300 nm
JT - Anode p++ GaAs ($5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 50nm
JT - Cathode n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ ($1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 12 nm
JT- Cathode n++ GaAs ($5.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 50 nm
Tampon n-GaAs ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 300nm
Substrat n-GaAs ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)

b-

Cap layer p++ GaAs ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 50nm
Tampon p-GaAs ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 300 nm
JT - Anode p++ GaAs ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 50nm
JT - Anode p++ $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 4 nm
JT - Cathode n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ ($1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 6 nm
JT- Cathode n++ GaAs ($1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 50 nm
Tampon n-GaAs ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 300nm
Substrat n-GaAs ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)

Fig. 4.II.3.a Structure de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs, où un puits quantique n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ est inséré dans la JT GaAs JT-STD-B .**b** Structure de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs, où un puits quantique de type II n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ / p++ $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ est inséré dans la JT GaAs JT-OPT-B.

II.3 H-JTs p++ AlGaAsSb / n++ AlInGaAs métamorphiques

A partir de l'ensemble de nos travaux sur les JTs et les matériaux à 1eV (qui seront présentés au **Chapitre 5**), nous avons développé un concept original de H-JTs de type II AlGaAsSb/AlInGaAs fabriquées sous la forme d'un tampon graduel métamorphique. La géométrie de ces structures et les épitaxies correspondantes sont très spécifiques, et seront

donc présentés de façon complète dans la **Partie V**. Les références de ces échantillons avec une description rapide de leur structure sont données ci-dessous :

- JT-AllnGaAsSb-RELAXEE : Il s'agit d'une H-JT AllnGaAs/AlGaAsSb (50 nm/50 nm) avec 15% Sb/In et 15% Al où les couches contraintes ont atteint le régime de relaxation « rapide », visible au suivi-in situ de contrainte. Une couche tampon $Al_{0.1}Ga_{0.9}As_{0.9}Sb_{0.1}$ métamorphique (désaccord de maille de $\sim 0.7\%$) est rajoutée au-dessus des couches relaxées
- JT-TG-AllnGaAsSb/MS- InGaAs : Il s'agit d'une H-JT AllnGaAs/AlGaAsSb sous la forme d'un tampon graduel (H-JT-TG) susceptible de permettre la croissance de couches métamorphiques « actives » de bonne qualité structurale. Les concentrations ne sont donc pas uniformes. Une cellule solaire métamorphique $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ (désaccord de maille de $\sim 0.7\%$) est fabriquée au-dessus du tampon graduel. La structure détaillée sera donnée en **Partie V**.

En complément de ces structures, une cellule métamorphique à base de nitrure dilué (GaAsSbN) à 1 eV aussi été fabriquée sur une H-JT-TG.

II.4 Conclusion

Huit échantillons de H-JTs basés sur l'hétérostructure de type II (Al)GaAsSb/(Al)GaInAs ont été fabriqués.

Une première série de quatre échantillons sont des H-JTs GaAsSb/InGaAs qui ont une structure similaire aux JTs GaAs du chapitre précédent où de l'Antimoine et de l'Indium ont été respectivement incorporés dans l'anode et la cathode de la JT, et ce de façon symétrique (%Sb=%In). Deux concentrations de 5% et 12 % en Sb/In sont testées et, pour chaque concentration, deux épaisseurs sont utilisées. Le suivi in-situ de courbure révèle une croissance pseudomorphique pour les H-JTs GaAsSb/InGaAs fines (14 à 20 nm). Au contraire, les couches contraintes de la H-JT $GaAs_{0.88}Sb_{0.12}/In_{0.12}Ga_{0.88}As$ épaisse (100nm) ont été fortement relaxées impliquant une croissance métamorphique en tension du tampon GaAs épitaxié à leur suite. Bien que la cristallinité du composant s'en trouve fortement dégradée, ses propriétés électriques ont été mesurées.

A partir de l'étude des H-JTs GaAsSb/InGaAs, des nouvelles structures de H-JTs de type II ont été développées : des H-JTs GaAs à puits quantiques InGaAs et InGaAs/GaAsSb (aussi désignées sous la dénomination « doubles JTs ») ainsi que des H-JTs AlGaAsSb/AlGaInAs sous la forme de tampons graduels. La conception de ces structures est détaillée dans les **Parties IV** et **V**. L'ensemble des H-JTs de type II sont récapitulées dans le **Tableau 4.II.1** ci-dessous.

Chapitre 4. Hétérojonctions tunnel de type II sur substrat GaAs

Echantillons	Cathode (épaisseur)	Anode (épaisseur)	JT GaAs (référence)
JT-In5GaAsSb5-FINE	$\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ (10nm)	$\text{GaAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (10 nm)	JT-OPT-A
JT-In5GaAsSb5-EPAISSE	$\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ (50nm)	$\text{GaAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (50 nm)	JT-OPT-B
JT-In12GaAsSb12-FINE	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ (7nm)	$\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ (7 nm)	JT-OPT-A
JT-In12GaAsSb12-EPAISSE	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ (50nm)	$\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ (50 nm)	JT-OPT-B
2JT-GaAs/InGaAs/GaAs	$\text{GaAs}/\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ (50/12 nm)	GaAs (50 nm)	JT-STD-B
2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs	$\text{GaAs}/\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ (50/6 nm)	$\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}/\text{GaAs}$ (4/50 nm)	JT-OPT-B
JT-AlInGaAsSb-RELAXEE	$\text{Al}_{0.15}\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (50 nm)	$\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$	N.I
JT-TG-AlInGaAsSb/MSC-InGaAs	AllnGaAs (cf Partie V)	AlGaAsSb (cf Partie V)	N.I

Tableau 4.II.1: Récapitulatif des JTs de type II fabriquées à partir de (Al)GaAsSb et de (Al)GaInAs dans cette thèse. La JT GaAs de référence en termes de dopage/épaisseur et donc performance est aussi indiquée.

Les composants de mesure (des diodes circulaires de 30 μm à 800 μm de diamètre) ont été fabriqués selon les procédés technologiques préalablement décrits (**Partie II du Chapitre 3**).

Partie III. Le compromis entre qualité structurale et confinement quantique dans les H-JTs GaAsSb/InGaAs

Cette partie est centrée sur l'étude des H-JTs GaAsSb/InGaAs dont les structures sont détaillées dans la **Partie II** précédente. L'objectif est de concevoir une H-JT ayant des performances électriques supérieures aux JTs GaAs présentées au **Chapitre 3** et ce, sans dégrader les propriétés cristallines de la MJSC dans laquelle elle sera incorporée. Les propriétés optiques du composant seront traitées dans la **Partie IV** suivante. Le critère sur la qualité structurale de la H-JT de type II est que l'épaisseur des couches contraintes soit inférieure à l'épaisseur critique de Matthews pour que le composant ne contienne pas de dislocations de désaccord. Du point de vue des performances électriques, le critère retenu est une amélioration sensible de la densité de courant pic par rapport à l'homojonction tunnel GaAs de référence pour laquelle les niveaux de dopage et épaisseur sont similaires.

Ainsi, l'étude présentée ici porte sur les propriétés structurales et électriques de six échantillons. Il s'agit de quatre échantillons de JTs GaAsSb/InGaAs et des deux échantillons de JTs GaAs de références.

- JT-OPT-A : JT GaAs ($p_{++} 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ / $n_{++} 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 30 nm d'épaisseur
- JT-OPT-B : JT GaAs ($p_{++} 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ / $n_{++} 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 100 nm d'épaisseur
- JT-In5GaAsSb5-FINE : JT InGaAs/GaAsSb (5% In/Sb) ($p_{++} 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ / $n_{++} 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 20 nm d'épaisseur
- JT-In5GaAsSb5-EPAISSE : JT InGaAs/GaAsSb (5% In/Sb) ($p_{++} 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ / $n_{++} 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 100 nm d'épaisseur
- JT-In12GaAsSb12-FINE : JT InGaAs/GaAsSb (12% In/Sb) ($p_{++} 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ / $n_{++} 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 14 nm d'épaisseur
- JT-In12GaAsSb12-EPAISSE : JT InGaAs/GaAsSb (12% In/Sb) ($p_{++} 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ / $n_{++} 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 100 nm d'épaisseur

Tous ces échantillons ont été fabriqués sous les mêmes conditions de dopage, et permettent donc d'étudier indépendamment l'impact de la composition et de l'épaisseur sur les performances électriques et la qualité structurale du composant.

III.1 Propriétés structurales et électriques des JTs GaAsSb/InGaAs

Pour l'échantillon JT-In5GaAsSb5-EPAISSE, le suivi in-situ de courbure de la **Fig. 4.II.2.a** indique une croissance en régime pseudomorphique des couches contraintes, donc la qualité cristalline ne doit pas être dégradée. Au contraire, le suivi in-situ de courbure de la JT-In12GaAsSb12-EPAISSE présenté sur la **Fig. 4.II.2.b** indique que se produit la relaxation de la contrainte de ses couches, et donc que leur qualité cristalline doit très fortement être dégradée. La relaxation ne devrait pas intervenir dans les JTs InGaAs/GaAsSb possédant des couches contraintes mais très fines. A l'exception de d'un composant, les H-JTs que nous avons fabriquées peuvent être incorporées dans une MJSC sans en dégrader les propriétés structurales.

Au niveau des performances électriques des composants, l'examen de la littérature présenté dans la **Partie I** ainsi que la simulation semi-classique d'une JT de type II présentée dans la conclusion du **Chapitre 3** incitaient à l'optimisme et ce, pour tous les échantillons de H-JTs GaAsSb/InGaAs. La simulation semi-classique indiquait une possible amélioration de + 1200% de la densité de courant pic. Les résultats des mesures électriques *J-V* des JTs de cette étude sont présentées sur la **Fig. 4.III.1.a** pour les composants à 5% In/Sb et sur la **Fig. 4.III.1.b** pour les composants à 12% In/Sb. Sur chaque figure, les courbes *J-V* des JTs GaAs de référence JT-OPT-A et JT-OPT-B sont aussi tracées.

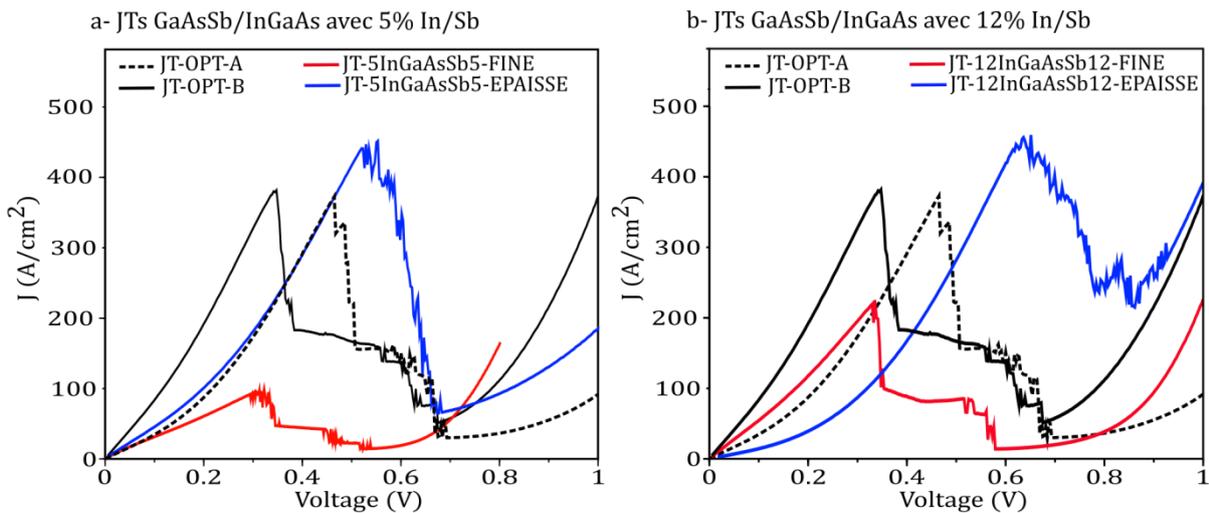


Fig. 4.III.1.a Mesures *J-V* des échantillons JT-5InGaAsSb5-FINE (en rouge) et – EPAISSE (en bleu), ainsi que des JT-OPT-A GaAs (courbe noire en pointillés) et JT-OPT-B GaAs (courbe noire) .**b** Mesures *J-V* des échantillons JT-12InGaAsSb12-FINE (en rouge) et – EPAISSE (en bleu), ainsi que des JT-OPT-A (courbe noire en pointillés) et JT-OPT-B (courbe noire).

Les résultats obtenus en termes de densités de courant pic sont synthétisés dans le **Tableau 4.III.1**. L'écart de la densité de courant pic par rapport à celle de la JT GaAs de référence est aussi précisé dans ce tableau, afin de juger de l'amélioration ou de la détérioration des performances électriques apportée par l'incorporation d'In et Sb dans la JT.

Echantillons	J_{pic} (A/cm ²)	Performance relative de la JT GaAsSb/InGaAs par rapport à la JT GaAs (%)
JT-OPT-A	370	N.I
JT-OPT-B	380	N.I
JT-In5GaAsSb5-FINE	90	-76 %
JT-In5GaAsSb5-EPAISSE	450	+22 %
JT-In12GaAsSb12-FINE	210	-45%
JT-In12GaAsSb12-EPAISSE	470	+24%

Tableau 4.II.1: Récapitulatif des densités de courant pic mesurées sur les échantillons étudiés dans cette section. Les performances relatives des JTs GaAsSb/InGaAs par rapport à leur JT GaAs de référence sont aussi précisées.

Les densités de courant pic des JTs GaAsSb/InGaAs sont bien loin des résultats escomptés. Une amélioration au plus de +23 % des performances électriques des composants est observée sur les H-JTs GaAsSb/InGaAs épaisses, bien loin de l'amélioration de + 1200 % du J_{pic} prédit par la simulation semi-classique. Pour les H-JTs GaAsSb/InGaAs, les résultats des mesures électriques sont même moins bons que ceux des JTs GaAs avec une dégradation des performances électriques allant jusqu'à -76% pour l'échantillon JT-In5GaAsSb5-FINE: l'utilisation de l'hétérostructure de type II sous la forme de H-JTs « fines » a contre toute attente dégradé les performances électriques des composants. Une hypothèse sur le mécanisme supposé être à l'origine de cette dégradation est avancée dans la section suivante.

III.2 Discussion

Diverses hypothèses peuvent expliquer le comportement inattendu observé sur les performances électriques des H-JTs GaAsSb/InGaAs. La dégradation du courant pic avec l'incorporation d'antimoine et d'indium peut provenir d'une difficulté à doper les ternaires InGaAs/GaAsSb aussi fortement que le GaAs. Toutefois, cette seule hypothèse n'explique pas pourquoi les H-JTs GaAsSb/InGaAs de faible épaisseur souffrent d'une dégradation des performances électriques, alors que les H-JTs GaAsSb/InGaAs « épaisses » ont des densités de courant pic supérieures aux JTs GaAs de référence. Les H-JTs GaAsSb/InGaAs « épaisses » contiennent a priori beaucoup de défauts cristallins. En conséquence, une éventuelle difficulté à doper fortement les matériaux GaAsSb et InGaAs peut être compensée par un effet tunnel assisté par les défauts plus prononcé dans ces structures de type II « épaisses ». Nous avons montré au **Chapitre 3** précédent que l'effet tunnel assisté par les défauts n'est pas un mécanisme prédominant pour les JTs GaAs mais il peut jouer un rôle plus important dans des JTs à contraintes relaxées.

Les mesures électriques montrent une claire dépendance de la densité de courant tunnel avec l'épaisseur de la JT, paramètre qui n'est pas pris en compte dans le calcul du potentiel simplifié pour les simulations semi-classiques et quantiques des JTs GaAs présentées au

Chapitre 3. La JT GaAs était en effet supposée être « isolée » du reste de la structure, et seule la zone active où se produit le mécanisme d'effet tunnel était représentée dans la modélisation. Nous avons évoqué dans la section **IV.1 du Chapitre 3** que la différence de dopage aux homojonctions GaAs tampon n / cathode n++ et tampon p / anode p++ induisait une courbure de bande susceptible de limiter l'injection et l'extraction des charges dans la zone active de la JT. Les simulations quantiques et les résultats expérimentaux nous avaient indiqué que ce n'est pas le cas.

Dans les H-JTs GaAsSb/InGaAs, cet effet est cependant plus prononcé du fait du décalage de bande aux hétérojonctions n-GaAs / n++ InGaAs et p-GaAs / p++ GaAsSb, comme représenté sur les diagrammes de bandes schématisés de la **Fig. 4.III.2** pour une H-JT GaAsSb/InGaAs « fine » avec les couches tampons GaAs **(a)** et une H-JT GaAsSb/InGaAs « épaisse » **(b)**.

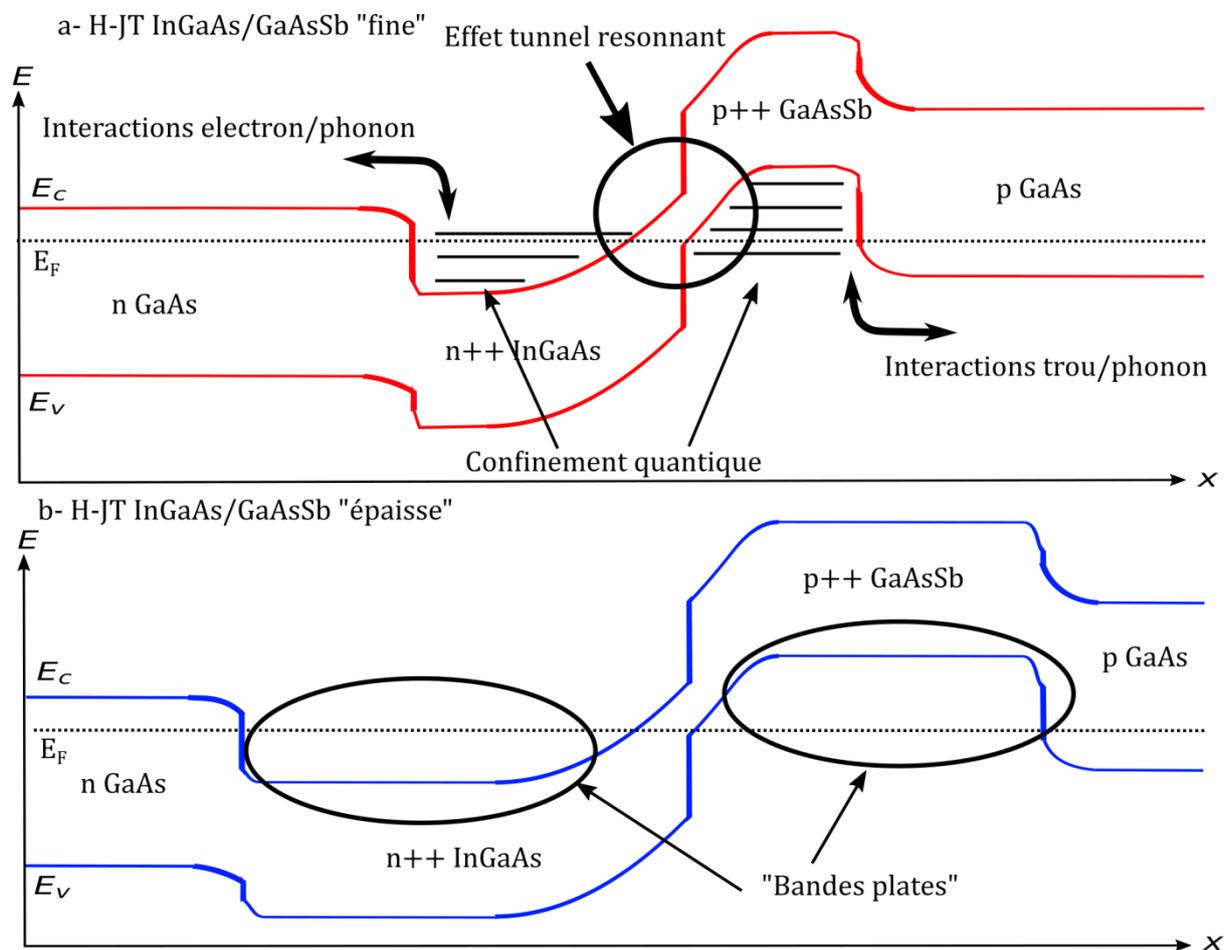


Fig. 4.III.2.a Représentation schématique du diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique d'une JT GaAsSb/InGaAs fine avec les tampons GaAs, qui met en évidence le confinement quantique induit des deux côtés de la zone active par les faibles épaisseurs et les décalages de bandes des couches InGaAs et GaAsSb. **b** Représentation schématique du diagramme de bande d'une JT GaAsSb/InGaAs épaisse.

La combinaison des épaisseurs faibles, du décalage de bande aux hétérojonctions GaAs/InGaAs et GaAs/GaAsSb et de la forte différence de dopage entre la JT et les couches tampons induit une rupture de potentiel marquée très proche de la zone active de la JT. Il peut en résulter plusieurs phénomènes. Tout d'abord, du fait de la discrétisation des états de

chaque côté de la JT, l'effet tunnel interbande élastique ne peut se produire que sous la forme d'un effet tunnel résonnant, c'est à dire quand deux états dans la BC et la BV sont « alignés » en énergie comme représenté sur la **Fig. 4.III.2.a**. La densité de courant tunnel est par conséquent réduite : la formule de Duke (Eq. 2.II.23) qui permet de la calculer s'exprime comme un produit des DOS « libres » et « occupés » de chaque côté de la JT et de la probabilité d'effet tunnel. La probabilité d'effet tunnel est certes fortement augmentée par l'utilisation de l'hétérostructure de type II, mais cet effet est contrebalancé par la réduction de la DOS. De plus, l'injection et l'extraction des charges dans la zone active de la JT devraient être rendues plus difficiles : il faut en effet de fortes interactions électron-trou/phonon sur une très petite distance pour que les charges atteignent un état à partir duquel l'effet tunnel interbande direct et résonnant peut se produire. Comme indiqué sur la **Fig. 4.III.3.b**, quand l'épaisseur des JTs GaAsSb/InGaAs augmente, le confinement quantique et donc la discrétisation des états de chaque côté de la JT sont de moins en moins marqués. De plus, les interactions électron-trou/phonon peuvent se produire sur une plus grande distance et donc avec une probabilité plus élevée. Les mécanismes limitant l'effet tunnel et l'injection/extraction des charges dans la JT sont donc moins marqués, et l'augmentation de la probabilité de l'effet tunnel par l'hétérostructure de type II est alors visible.

Nous proposons que le confinement quantique soit le mécanisme limitant des performances électriques des H-JTs GaAsSb/InGaAs. Cette hypothèse est en cours de vérification grâce aux simulations quantiques. Un article présentant les résultats expérimentaux ainsi que leurs explications théoriques au regard des simulations quantiques est en cours de rédaction.

III.3 Conclusion

Il apparaît donc que le confinement quantique dans les H-JTs GaAsSb/InGaAs « fines » est très probablement la cause de la dégradation électrique de ces composants par rapport aux homojonctions tunnel GaAs ce qui sera confirmé par les simulations réalisées par nos partenaires. Une augmentation de l'épaisseur de la H-JT GaAsSb/InGaAs permet de réduire ce confinement et d'augmenter la probabilité d'interaction charge/phonon nécessaire à l'injection et l'extraction des charges dans la zone active du composant. Cependant, même dans ces conditions, l'augmentation de la densité de courant tunnel grâce à l'hétérostructure de type II par rapport à celle de l'homojonction GaAs est très loin des résultats attendus.

Du point de vue de l'incorporation de la H-JT de type II dans une MJSC, les résultats expérimentaux sont mêmes catastrophiques : les H-JTs GaAsSb/InGaAs « fines » ont certes une qualité structurale suffisante pour ne pas dégrader la cristallinité de la cellule solaire, mais ont des performances électriques très fortement dégradées. Les H-JTs GaAsSb/InGaAs « épaisses » présentent une légère amélioration des performances électriques mais ne peuvent pas être incorporées dans une MJSC en raison de leur cristallinité très fortement dégradée.

Un compromis sur l'épaisseur peut éventuellement permettre de trouver un équilibre entre le confinement quantique et la qualité structurale du composant. Toutefois, des dislocations seraient nécessairement nucléées dans le composant (dont l'épaisseur serait supérieure à l'épaisseur critique de relaxation) pour un gain sur les performances électriques quasiment négligeable. Il n'y a donc aucun intérêt à chercher ce compromis confinement

quantique/qualité structurale : la structure de type II est plus compliquée à fabriquer qu'une simple JT GaAs pour des performances électriques éventuellement très légèrement supérieure mais des propriétés structurales moins bonnes. De plus, bien que nous ayons volontairement laissé de côté pour l'instant la problématique des propriétés optiques de la JT, l'emploi des matériaux de plus petit gaps GaAsSb et InGaAs rend la JT de type II plus absorbante que la JT GaAs ce qui n'est pas compensé par un gain en performances électriques.

Cette étude est toutefois riche en enseignement sur le comportement des JTs de type II, que ce soit du point de vue théorique et expérimental :

- Il apparaît que la modélisation de ces composants est très différente de celles des JTs GaAs : l'approximation de la JT « isolée » du reste de la structure n'est plus valide et les interactions charge/phonon doivent être considérées (« l'approximation balistique n'est plus valide »). Le mécanisme limitant le courant n'est plus l'effet tunnel interbande, mais plutôt l'extraction et l'injection des charges dans la zone active.
- Afin de diminuer, voire même supprimer l'effet du confinement quantique dans la H-JT de type II, une structure alternative doit être développée, ce qui est présenté dans la **Partie IV** suivante avec l'étude des JTs GaAs incorporant des puits quantiques InGaAs et InGaAs/GaAsSb. L'effet positif de l'hétérostructure de type II est alors visible.
- Les performances électriques de l'échantillon JT-In₁₂GaAsSb₁₂-EPAISSE restent bonnes, malgré la relaxation des couches mise en évidence par le suivi in-situ de courbure. La très forte dégradation des propriétés structurales du composant ne semble absolument pas limiter le mécanisme d'effet tunnel interbande. Bien que nous ayons montré la prédominance de l'effet tunnel interbande par rapport au TAT au **Chapitre 3** pour des JTs GaAs, nous ne pouvons pas exclure que le TAT soit le mécanisme de transport prédominant dans cette structure de type II contenant une forte densité de dislocations. Néanmoins, par comparaison avec les courbes *J-V* des composants non-relaxés, celui semble principalement augmenter le courant en excès dans la région II du composant, et apparemment pas ou faiblement la densité de courant pic. Ce résultat, qui correspond à celui prévu par le modèle TAT présenté au chapitre précédent, va donc dans le sens d'une prédominance du mécanisme d'effet tunnel interbande dans la région I de la courbe *J-V*, avec l'effet TAT qui n'influence que la région II de la courbe *J-V*. Nous y reviendrons dans la **Partie V**. Dans tous les cas, le résultat expérimental est très prometteur, et nous avons décidé de l'exploiter afin de développer les H-JTs sous forme de tampon graduel AlGaInAs/AlGaAsSb, ce qui est présenté dans la **Partie V**.

Partie IV. Double H-JTs p++ (GaAs/GaAsSb) / n++ (InGaAs/GaAs) pseudomorphiques

L'objectif de la partie précédente de développer une H-JT très performante électriquement sans dégrader la qualité structurale de la MJSC à partir de l'hétérostructure de type II GaAsSb/InGaAs n'a pas pu être atteint en utilisant une structure similaire à celle d'une JT GaAs. Une structure alternative doit donc être développée, et nous nous sommes dirigés vers des structures de JTs GaAs incorporant des puits quantiques InGaAs et InGaAs/GaAsSb.

Dans cette partie, nous justifierons le choix de ces structures, proposées à partir des simulations quantiques de nos collaborateurs, et exposerons les performances électriques de ces composants et leurs propriétés structurales. Nous discuterons ensuite le compromis entre performances électriques / propriétés optiques en vue de l'intégration de ces structures dans la MJSC GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV ». Ce compromis, ignoré dans le manuscrit jusqu'à présent, est étudié théoriquement à partir des mesures expérimentales des composants. L'influence du recuit thermique des composants sur ce compromis sera notamment présentée. Enfin, une discussion est proposée autour du travail réalisé sur l'hétérostructure tunnel de type II pour des H-JTs pseudomorphiques et de sa pertinence pour la thématique des MJSCs.

IV.1 Les JTs GaAs à puits quantiques InGaAs et les « doubles H-JTs »

IV.1.a. Principe et design des structures

Une conclusion majeure de l'étude réalisée en **Partie III** était la nécessité de développer une nouvelle structure de H-JTs permettant de supprimer l'effet néfaste du confinement quantique sur les performances électriques. Tout en visant cette suppression, nous avons aussi recherché à ce que l'incorporation de l'hétérostructure de type II dans la JTs GaAs n'agisse que sur la réduction de la taille de la barrière à travers laquelle se produit l'effet tunnel interbande, sans modifier l'environnement autour cette même zone active. D'une certaine manière, il s'agit d'un changement de paradigme par rapport au développement des H-JTs GaAsSb/InGaAs exposé dans la partie précédente : l'hétérostructure tunnel de type II ne doit plus être responsable de l'effet tunnel interbande mais doit permettre plutôt de favoriser ce mécanisme.

L'incorporation de nanostructures dans la zone active de JTs comme catalyseurs de l'effet tunnel interbande n'est pas une nouvelle approche, et diverses techniques sont rapportées dans la littérature avec des résultats parfois spectaculaires sur la densité de courant tunnel : inclusion de boîtes quantiques InAs [36] et de nanoparticules d'ErAs [37] dans les JTs GaAs, de puits quantiques dans des JTs InAlGaAs sur InP [38] et incorporation d'une fine couche de 3 nm de GaAs à l'interface d'une JT AlGaAs/GaInP [39].

Dans notre cas, nous avons choisi d'incorporer des puits quantiques InGaAs et InGaAs/GaAsSb dans la zone active d'une JT GaAs. La cathode de la JT est alors une hétérojonction n++ GaAs / n++ InGaAs dans les deux cas et l'anode est p++ GaAs dans le premier cas, ou l'hétérojonction p++ GaAs / p++ GaAsSb dans le second cas. L'effet de ces

inclusions est représenté schématiquement en bleu sur les diagrammes de bande des **Fig. 4.IV.1.a** et **Fig. 4.IV.1.b** dans les cas respectifs d'un puits simple InGaAs et de deux puits adjacents InGaAs et GaAsSb. Le diagramme de bande de l'homojonction GaAs est aussi représenté en noir sur ces deux figures.

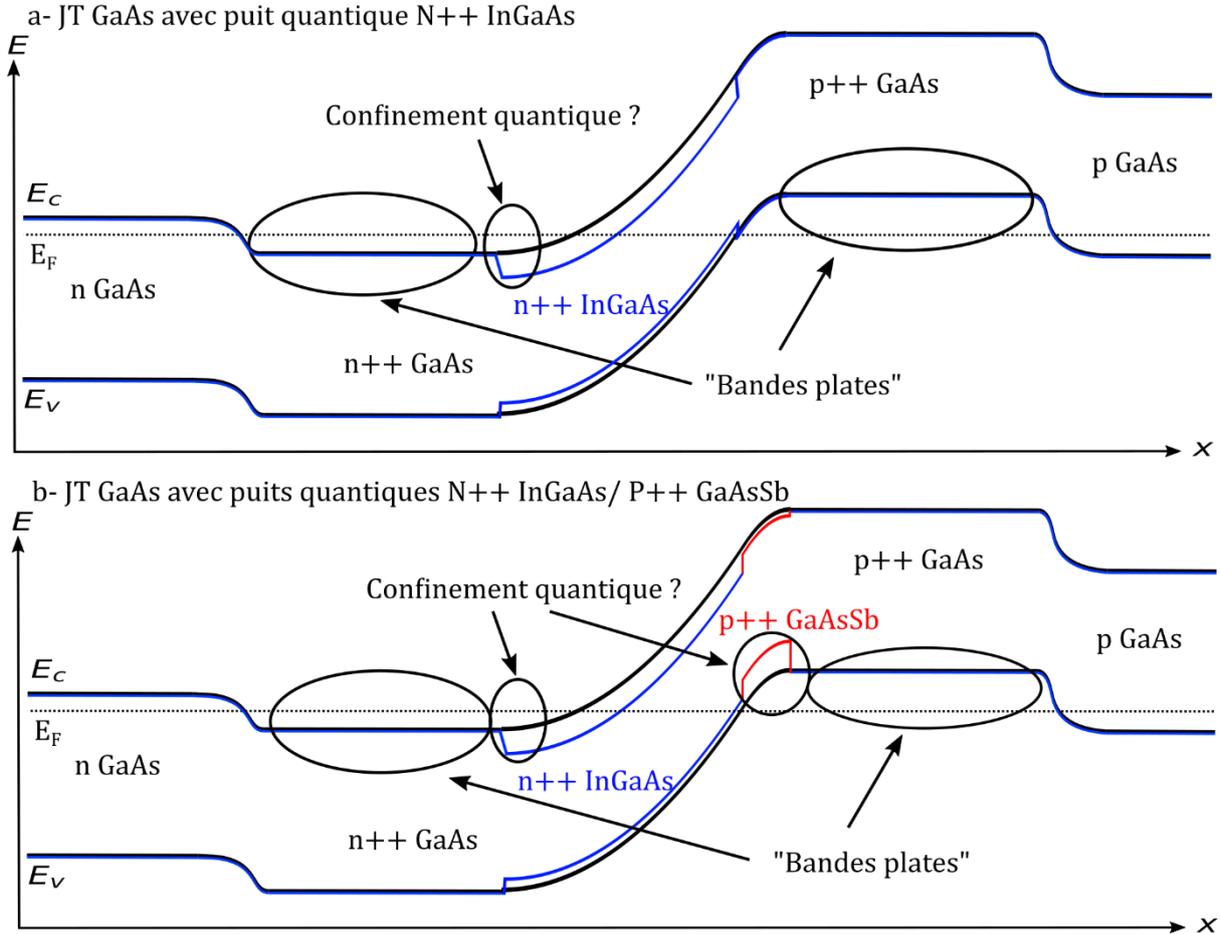


Fig. 4.IV.1.a Représentation schématique du diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique d'une JT GaAs dans laquelle est incorporée un puits n++ InGaAs (en bleu) et d'une JT GaAs simple (en noir) .**b** Représentation schématique du diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique d'une JT GaAs dans laquelle est incorporée deux puits adjacents n++ InGaAs (en bleu) et p++ GaAsSb (en rouge) comparé au diagramme de bande de la JT GaAs simple (en noir).

Il apparait clairement d'après les schémas de la **Fig. 4.IV.1.a** et **Fig. 4.IV.1.b** que pour que les puits dans ces JTs aient un impact uniquement sur la zone active de la JT GaAs, leur épaisseur doit être inférieure ou égale à l'extension de la zone de déplétion du côté n++ et p++ de la JT polarisée à une tension proche de V_{pic} , ce qui s'écrit sous la forme :

$$t_{InGaAs} \leq W_n (V_{pic}) \quad (\text{Eq. 4.IV.1})$$

$$t_{GaAsSb} \leq W_p (V_{pic}) \quad (\text{Eq. 4.IV.2})$$

t_{GaAsSb} et t_{InGaAs} sont les épaisseurs des ternaires InGaAs et GaAsSb, et $W_p(V_{pic})$ et $W_n(V_{pic})$ sont les extensions de la zone de déplétion pour une tension V_{pic} , définies dans la **Partie IV du Chapitre 3**.

Même sous ces conditions d'épaisseurs, persiste un risque de confinement quantique aux interfaces n++ GaAs / n++ InGaAs et p++ GaAs / p++ GaAsSb, comme indiqué sur la **Fig. 4.IV.1**. Les DOS de chaque côté de la JT avec puits quantique(s) sont néanmoins très similaires à celles de la JT GaAs, mais la probabilité d'effet tunnel interbande direct entre les états de ces DOS est très fortement augmentée par la réduction de la barrière liée à l'inclusion des puits. Les mécanismes d'injection et d'extraction des charges dans la zone active de la JT sont a priori les mêmes que pour la JT GaAs, et nous avons montré qu'ils ne sont pas limitants. Toutes les conditions semblent donc réunies pour tirer de ces structures tous les bénéfices de l'hétérostructure de type II sans être limité par des problématiques de confinements quantiques.

Comme présenté dans la **Partie II** de ce chapitre, deux échantillons de « doubles JTs » ont été fabriqués :

- L'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs où un puits quantique n++ $In_{0.12}Ga_{0.88}As$ ($1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) est incorporé dans une JT GaAs « faiblement dopée » (JT-STD-B). Le but de ce composant est de démontrer une « preuve de concept » de l'effet bénéfique des puits quantiques dans les JTs GaAs. A partir du potentiel « simplifié » de la JT GaAs JT-STD-B (cf **Partie IV du Chapitre 2**) et des équations (Eq. 4.IV.1), on constate que l'épaisseur du puits InGaAs doit être inférieure à ~18 nm. Pour l'épitaxie du composant, nous avons choisi une épaisseur de 12 nm afin de prendre une marge de sécurité pour éviter le confinement quantique, et surtout pour être en dessous de l'épaisseur critique de relaxation (Matthews : ~14 nm pour le ternaire $In_{0.12}Ga_{0.88}As$ sur GaAs).
- L'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs où deux puits quantiques adjacents n++ $In_{0.12}Ga_{0.88}As$ ($1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et p++ $GaAs_{0.88}Sb_{0.12}$ ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) sont incorporés dans une JT GaAs « fortement dopée » (JT-OPT-B). La simulation indique une épaisseur inférieure à ~12 nm pour l'InGaAs et inférieure à ~2 nm pour le GaAsSb. Nous avons choisi une épaisseur de 6 nm pour l'InGaAs. Le GaAsSb a une épaisseur légèrement trop importante de ~4 nm suite à une erreur lors de la fabrication de l'échantillon. Cette erreur devrait être sans conséquence : le confinement quantique n'est plus un mécanisme limitant et l'épaisseur totale des matériaux contraints est de 10 nm, ce qui est inférieur au critère de Matthews.

Les épaisseurs des ternaires InGaAs et GaAsSb utilisées dans ces composants sont donc fines et inférieures au critère de Matthews. Les propriétés structurales ne sont donc pas un problème et l'absorption optique de la H-JT est limitée. Ces H-JTs répondent donc au cahier des charges des JTs pour les MJSCs. Si on regarde attentivement la structure de la H-JT GaAsSb/InGaAs de Suzuki et al. [13] qui atteint un J_{pic} record de 12 kA/cm², il apparaît que la H-JT de type II est fine et est entourée de couches de GaAs dopé n à $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et p++ à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les concentrations sont de 16% In et de 12% Sb, et donc plus importantes que dans notre cas. Les simulations semi-classiques montrent qu'une jonction pn GaAs dopée n $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ / p++ à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est en fait une JT, certes de très faibles performances ($J_{pic} = 3.9 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$). Ainsi, il est probable que Suzuki et al. aient fabriqué sans le viser une « double JT » (GaAs/InGaAs)/(GaAsSb/GaAs), ce qui explique qu'ils n'ont pas

été limités par les problèmes de confinements quantiques rapportés dans la **Partie III**. Les mesures électriques des composants sont présentées dans la section suivante.

IV.1.b. Mesures électriques des composants

Les résultats des mesures électriques J - V des composants 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs et 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs sont présentées respectivement sur les **Fig. 4.IV.2.a** et **Fig. 4.IV.2.b**. Sur ces figures, les courbes J - V des JTs GaAs de référence JT-STD-B et JT-OPT-B sont aussi représentées.

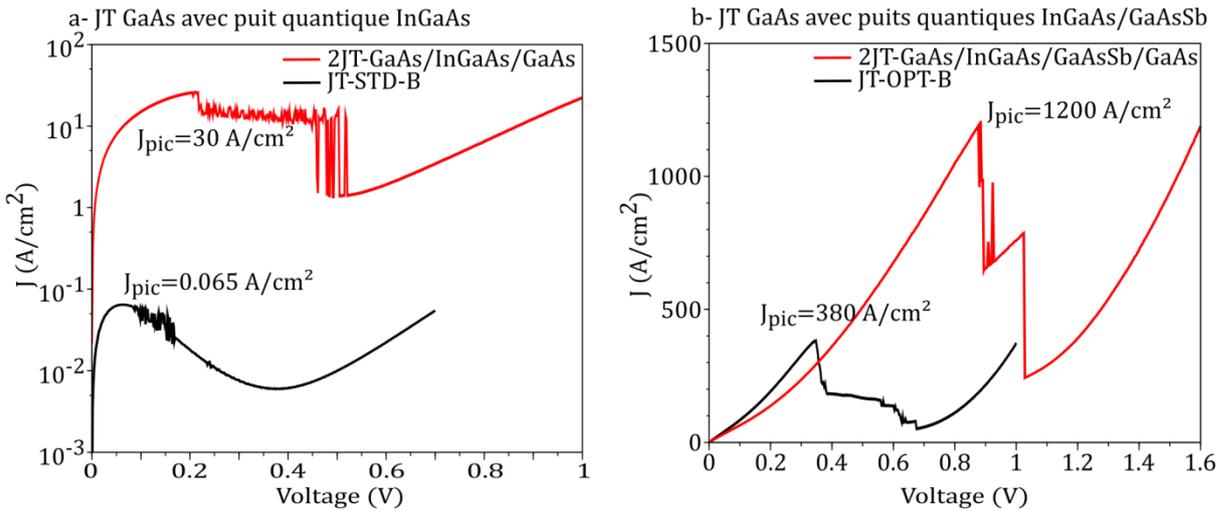


Fig. 4.IV.2.a Mesures J - V des échantillons 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs (en rouge) ainsi que de la JT GaAs de référence JT-STD-B (en noir). L'échelle logarithmique est utilisée pour une meilleure visualisation. **.b** Mesures J - V des échantillons 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs (en rouge) et de la JT GaAs de référence JT-OPT-B (en noir)

Les densités de courants pic de ces échantillons ainsi que l'amélioration apportée par l'inclusion de puits quantiques sont récapitulées dans le **Tableau 4.IV.1**.

Echantillons	J_{pic} (A/cm ²)	Performance relative de la JT GaAsSb/InGaAs par rapport à la JT GaAs (%)
JT-STD-B	0.065	N.I
2JT-GaAs/InGaAs/GaAs	30	+46000 %
JT-OPT-B	380	N.I
2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs	1200	+215 %

Tableau 4.IV.1: Récapitulatif des densités de courant pic mesurées sur les échantillons étudiés dans cette section. Les performances relatives des JTs avec puits quantiques par rapport à leur JT GaAs de référence sont aussi précisées.

Il apparait que l'inclusion de puits quantiques dans la zone active de la JT GaAs a une influence très importante sur la densité de courant tunnel. L'effet est très marqué sur la JT GaAs « faiblement dopée », avec une augmentation de +46000 % du J_{pic} pour l'échantillon

2JT-GaAs/InGaAs/GaAs. Un J_{pic} élevé de 1200 A/cm² est atteint par l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs, soit une augmentation de +225% par rapport à l'homojonction GaAs de référence. L'effet catalyseur de l'inclusion des puits quantiques sur le mécanisme d'effet tunnel interbande permet donc d'obtenir d'excellentes performances électriques des JTs.

IV.1.c. Influence du recuit thermique sur la densité de courant tunnel

Les « doubles H-JTs » (GaAs/InGaAs)/(GaAsSb/InGaAs) apparaissent donc comme d'excellents candidats pour être incorporées dans une MJSC. Il reste tout de même à vérifier que leurs performances électriques ne se dégradent pas lors du recuit éventuellement effectué pendant la croissance EJM subséquente des sous-cellules GaAs et GaInP, comme il a été rapporté dans la littérature [41], [42] et [3]. Les températures de croissance EJM typiques utilisées par S. Lu et al. [40] pour la fabrication de cellules solaires en GaAs et en GaInP sont respectivement de 580°C et de 470°C. La croissance de la sous-cellule GaAs est donc susceptible d'apporter un budget thermique suffisant pour dégrader la « double H-JT ». Pour reproduire l'épitaxie de cette couche, nous avons réalisé un recuit thermique à 600°C (une marge de sécurité de 20°C étant ainsi prise) pendant 1h sous flux d'Arsenic dans le bâti MBE 32 pour les échantillons JT-OPT-B et 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs.

Les mesures J-V avant/après recuit de l'échantillon JT-OPT-B sont présentées respectivement en rouge et en bleu sur la Fig. 4.IV.3.a, et les mesures J-V avant/après recuit de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs sont présentées respectivement en rouge et en bleu sur la Fig. 4.IV.3.b. Les densités de courants pic de ces échantillons ainsi que la dégradation en % du J_{pic} due au recuit sont récapitulées dans le Tableau 4.IV.1.

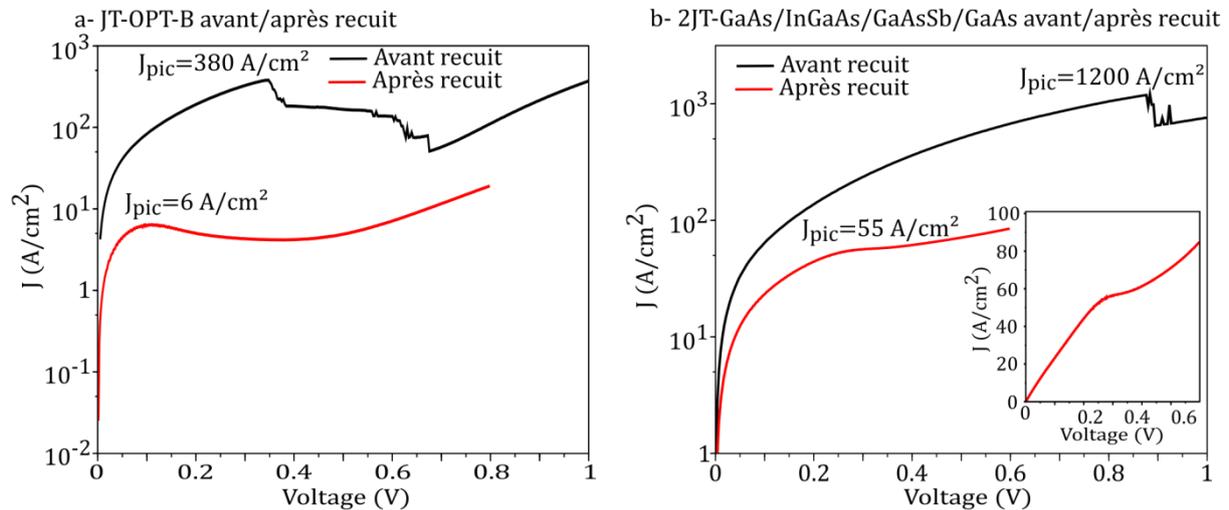


Fig. 4.IV.3.a Mesures J-V des échantillons JT-OPT-B avant recuit (en noir) et après recuit (en rouge). **.b** Mesures J-V des échantillons 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs avant recuit (en noir) et après recuit (en rouge). Un insert est rajouté pour visualiser la courbe J-V de l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs après recuit.

Echantillons	J_{pic} (A/cm ²)	Dégradation relative de performance
JT-OPT-B Avant recuit	380	N.I
JT-OPTB Après recuit	6	-98 %
2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs Avant recuit	1200	N.I
2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs Après recuit	55	-95 %

Tableau 4.IV.2: Récapitulatif des densités de courant pic mesurées avant/après recuit sur les échantillons JT-OPT-B et 2JT-GaAs/InGaAs/GaAs. La dégradation relative de la densité de courant pic par le recuit est aussi indiquée.

Les performances électriques de la JT GaAs et de la « double H-JT » sont effectivement très fortement dégradées par le recuit. La dégradation de – 98% du J_{pic} (de 380 A/cm² à seulement 6 A/cm²) pour la JT-OPT-B la rend inutilisable pour la MJSC GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV » fonctionnant à 1000-soleils. La dégradation du J_{pic} pour l'échantillon 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs est aussi spectaculaire, mais avec un J_{pic} de 55 A/cm², la structure reste utilisable dans la MJSC GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV » fonctionnant à 1000-soleils.

On a remarqué que l'allure des courbes J - V change après le recuit comme il est montré dans l'insert sur la **Fig. 4.IV.3.b**. La densité de courant dans la région II semble bien plus élevée que pour des composants non-recuits. Comme évoqué dans les **Partie II du Chapitre 2** et **Partie IV du Chapitre 3**, le transport de charge dans cette région est principalement lié à un effet de TAT indirect. On peut donc supposer que le recuit induit un changement de qualité des matériaux, avec peut être une densité de niveaux profonds dans le gap plus élevée. La dégradation des performances électriques peut être due à une diffusion des dopants, du carbone et du silicium comme il est rapporté respectivement par J.H Oh et al. [41] pour des JTs GaAs fabriquées par MOMBE et par Ahmed et al. [42] pour leur JTs GaAs dopées Si fabriquées par EJM à très basse température (400°C). De la même manière, une dégradation de ~50% des performances électriques de JTs (Al)GaAs dopées Te et fabriquées par MOVPE est reportée par Garcia et al. [3]. Dans ces deux derniers articles, l'hypothèse avancée comme cause de dégradation des performances électriques des JTs est plutôt une « guérison » du matériau (densité de niveaux profonds dans le gap moins importante), est donc un rôle du TAT moins important. Comme nous avons montré au **Chapitre 3** que les mécanismes TAT ne sont pas prédominants dans les JTs, l'hypothèse d'une diffusion de dopants apparaît plus probable. En effet, nous avons noté que la concentration de dopants silicium incorporés est supérieure au niveau n mesuré par effet Hall. Dans ces conditions, l'excédent de dopants (interstitiels ou antisites) est susceptible de diffuser dans l'anode de la jonction tunnel et de compenser son dopage p. Des mesures SIMS des profils de dopants doivent être prochainement réalisées afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse.

IV.1.d. Conclusion

L'inclusion de puits quantiques InGaAs et InGaAs/GaAsSb dans les JTs GaAs permet de catalyser le mécanisme d'effet tunnel interbande tout en limitant, voire supprimant l'effet indésirable du confinement quantique. Ainsi, une JT GaAs incorporant un puits quantique de type II p++ GaAs_{0.88}Sb_{0.12} / n++ In_{0.12}Ga_{0.88}As, que l'on peut aussi se représenter comme une JT GaAs incorporant une fine H-JT GaAsSb/InGaAs, a atteint une densité de courant pic très élevée de 1200 A/cm², soit une amélioration de +215% des performances électriques par rapport à l'homojonction tunnel GaAs. Ce composant présente de plus l'avantage d'avoir une épaisseur de matériaux contraints (10 nm) inférieure à l'épaisseur critique de Matthews. Ses propriétés structurales sont donc très bonnes, et son absorption optique est faible. Une telle JT apparaît donc comme une bonne candidate pour être incorporée dans une MJSC, et le compromis entre performances électriques et propriétés optiques est étudiée dans la section suivante.

Ceci est de plus confirmé par le comportement après recuit du composant. A l'issue de ce recuit « imitant » la croissance des sous-cellules supérieures pour une MJSC, les performances électriques du composant sont fortement dégradées mais demeurent suffisantes pour envisager une incorporation dans une MJSC GaInP/GaAs/ « matériau à 1 eV » fonctionnant à 1000-soleils. Ceci n'est pas le cas pour la JT GaAs de référence, dont la densité de courant pic n'est plus suffisante après recuit.

IV.2 Le compromis propriétés optiques / performances électriques en vue de l'intégration dans une MJSC

Dans le travail rapporté pour l'instant dans ce manuscrit, nous n'avons pas encore considéré les pertes optiques dans la MJSC dues à l'absorption optique de la JT. Ceci nous a permis de nous concentrer uniquement sur les performances électriques du composant, et de développer une architecture (« double H-JT ») très faiblement résistive qui ne dégrade pas les propriétés structurales du composant. Des matériaux de plus petit gap sont cependant incorporés dans la JT, ce qui la rend plus absorbante que la JT GaAs de référence. L'objectif de cette section est de déterminer si le gain en performances électriques de la « double H-JT » parvient à compenser les pertes par absorption optique, et donc si l'incorporation de ce composant dans la MJSC est bénéfique par rapport à la simple JT GaAs JT-OPT-B (qui a aussi de très bonnes performances électriques). Le comportement des JTs après recuit permet d'apporter un premier élément de réponse, puisque la dégradation des performances électrique de la JT GaAs JT-OPT-B la rend inutilisable pour la MJSC, au contraire de la JT avec puits quantiques InGaAs/GaAsSb. L'effet du recuit est dans cette section laissé de côté, et nous y reviendrons dans la section **IV.3**. Nous considérons donc ici les performances électriques des composants non recuits.

IV.2.a. Procédure de modélisation

L'influence optique et électrique des JTs dans la MJSC GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV » à 1000 soleils est considéré théoriquement avec les équations de Shockley-Queisser adaptées pour les MJSCs à 1-soleil, selon ce qui a été présenté dans la **Partie IV du Chapitre 2**. Les deux JTs de la structure sont supposées être les mêmes. En fonction de l'absorbance plus ou moins importante des JTs, le gap de la sous-cellule inférieure peut être ajusté pour obtenir l'accord de courant. Dans cette étude, pour comparer plus simplement l'influence

optique des JTs, nous considérons que le gap de la sou-cellule inférieure est fixé à 1 eV, et donc il arrivera que l'accord de courant dans la MJSC soit impossible.

L'objectif de l'étude est de comparer qualitativement l'influence optique et électrique de la JT GaAs et de la « double H-JT » (GaAs/GInGaAs)/(GaAsSb/GaAs) lorsqu'elles sont incorporées dans la MJSC. De nombreuses approximations sont prises en compte dans le modèle :

- De la même manière que dans la **Partie IV du Chapitre 2**, nous considérons que la concentration du flux solaire n'influe que sur la densité de courant de fonctionnement. Il s'agit d'une approximation « grossière », puisque la concentration influe directement sur la limite de Shockley-Queisser en augmentant le V_{OC} des sous-cellules [43]. Nous ne donnerons donc que la chute de tension à 1000-soleils, et non l'efficacité de la cellule à 1000 soleils.
- La résistivité de la « double H-JT » au point de fonctionnement (15.5 A/cm²) de la MJSC GaInP/GaAs/ « matériau à 1 eV » à 1000-soleils est extrapolée à partir d'une courbe simulée de JT GaAs de densité de courant pic équivalent (on considère donc que l'inclusion des puits quantiques n'a aucun effet sur la tension du composant par rapport à une JT GaAs). Les résistivités simulées des deux JTs sont représentées sur la **Fig. 4.IV.4.a**.
- Les indices optiques des matériaux sont interpolés pour le $In_{0.12}Ga_{0.88}As$ et le $GaAs_{0.88}Sb_{0.12}$ à partir des indices optiques mesurés du GaSb, du InAs et du GaAs donnés par Palik [44], comme indiqué sur la **Fig. 4.IV.4.b**. Cette approximation nous permet de calculer les indices réels et imaginaires sur une large gamme spectrale que ne couvrent pas les modèles théoriques. De plus, les valeurs d'indices interpolées s'avère être très proches des indices des alliages calculés par le modèle d'Fromowitz [45]. Pour le coefficient d'extinction k , le calcul avec contrainte est beaucoup plus compliqué et dépend de nombreux paramètres empiriques : nous avons donc fait le choix de ne pas en tenir compte. Pour le InGaP, les indices optiques sont donnés par Schubert et al. [46].
- L'absorption par les porteurs libres dans les matériaux fortement dopés est négligée. Celle-ci peut pourtant être importante, importante, avec un effet d'élargissement de l'absorption en dessous du gap (Queue d'Urbach), comme il est montré par Casey et al. [47]. Elle est pourtant délicate à modéliser, en particulier son évolution sur toute la gamme du spectre solaire. En première approximation, nous avons donc choisi de négliger l'effet du dopage sur l'absorption des matériaux.
- L'effet du confinement quantique sur l'absorption au sein de la H-JT est négligé. S'il est en effet possible de le considérer relativement facilement sur une hétérostructure de type II non dopée GaAs/GaAsSb/InGaAs/GaAs, le problème est beaucoup plus délicat pour la « double H-JT » très fortement dopée p++ et n++, où un potentiel est appliqué et où les charges traversent par effet tunnel les barrières. Les états confinés étant discrets, nous considérons donc qu'ils ont une influence négligeable sur l'absorption globale de la « double H-JT » sur l'ensemble du spectre solaire par rapport à l'absorption « globale » du composant.

- La réflectance de la « double H-JT » est négligée. Nous considérons que les contrastes d'indice entre les couches ternaires et le GaAs ne sont pas suffisants pour qu'elle soit importante.

Ainsi, nous utilisons un modèle prenant en compte l'indice et l'absorption des matériaux massifs composant l'empilement, et ce en considérant de nombreuses approximations, mais les impacts électriques et optiques avec différentes JTs sur le fonctionnement de la MJSC à 1000-soleils peuvent être analysés respectivement qualitativement à partir de la chute de tension à 1000-soleils $V_{JT\ 1000\text{-soleils}}$ et de l'efficacité à 1-soleil $efficacité_{1\text{-soleil}}$, qui sont des valeurs exactes. Les résultats de la simulation pour la MJSC sans les JTs ont été déjà présentés dans la **Partie IV du Chapitre 2**, et le composant atteint une efficacité à 1-soleil de 49.2% et une densité de courant à 1000-soleils de 15.5 A/cm².

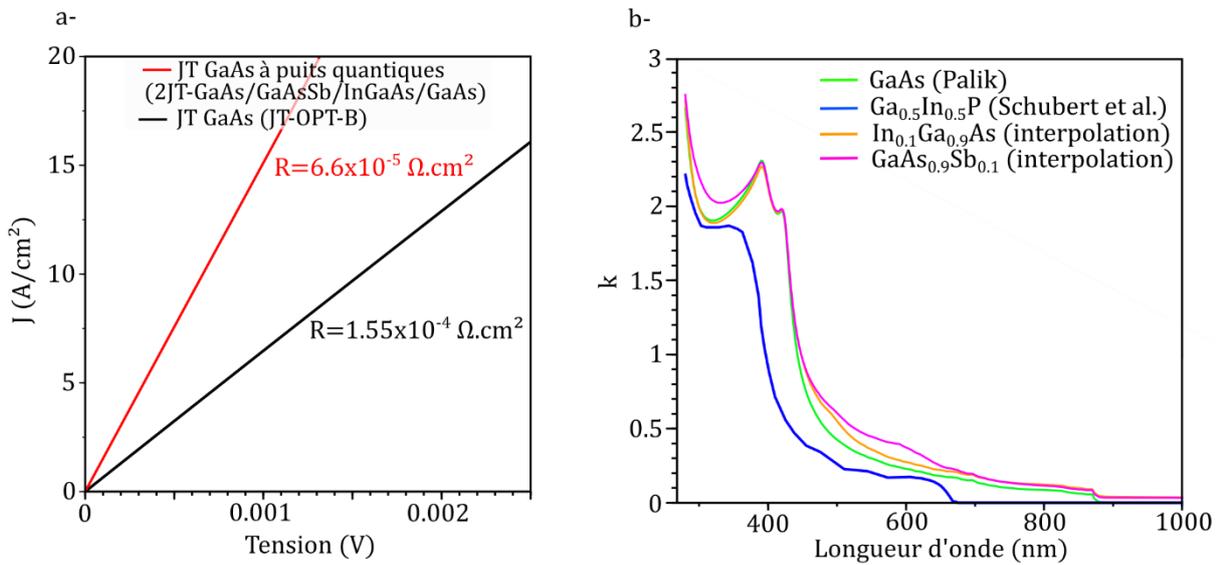


Fig. 4.IV.4.a Simulation semi-classique de la courbe J - V des échantillons JT-OPT-B (en noir) et 2JT-GaAs/InGaAs/GaAsSb/GaAs (en rouge) permettant de déterminer la résistivité intrinsèque des composants. **b** Coefficients d'extinction k utilisés dans la simulation pour le GaAs (en vert), le GaInP (en bleu), le In_{0.1}Ga_{0.9}As (en mauve) et le GaAs_{0.9}Sb_{0.1} (en orange).

IV.2.b. Simulation avec les JTs GaAs et les « doubles H-JTs »

Contrairement aux simulations présentées dans la **Partie III du Chapitre 2**, les pertes électriques dues à l'incorporation de deux JTs similaires dans la MJSC sont maintenant considérées. Le cas de la MJSC avec deux JTs GaAs (JT-OPT-B de 100 nm d'épaisseur) est présenté sur la **Fig. 4.IV.5** et le cas avec deux « doubles H-JTs » (2JT-GaAs/GaAsSb/InGaAs/GaAs) est présenté sur la **Fig. 4.IV.6**. Les parties « exploitées » du spectre solaire par les sous-cellules et les deux JTs sont représentées sur le spectre solaire sur les **Fig. 4.IV.5.a** et **Fig. 4.IV.6.a**. Les caractéristiques J - V de chaque sous-cellule quand l'accord de courant est trouvé ainsi que la chute de tension $V_{JT-1000\text{soleils}}$ à 1000-soleils due aux deux JTs sont indiquées sur les **Fig. 4.IV.5.b** et **Fig. 4.IV.6.b**. Une synthèse comparative des résultats de simulation est présentée dans le **Tableau 4.IV.3**.

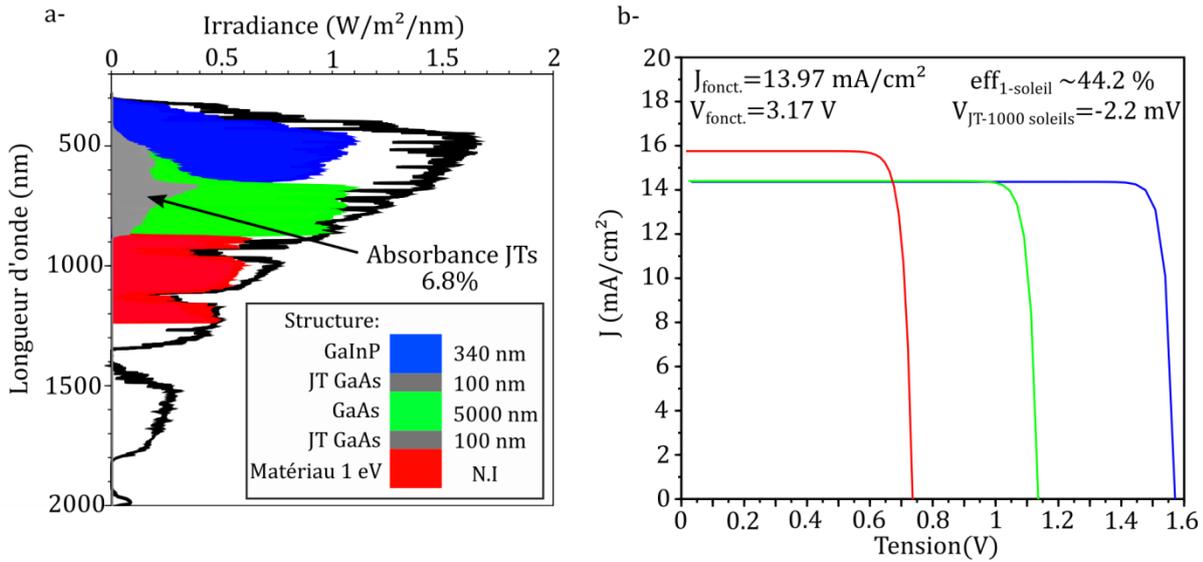


Fig. 4.IV.5.a Parties exploitées du spectre solaire par la sous-cellule GaInP (bleu), la sous-cellule GaAs (vert), les deux JT GaAs (gris) et la sous-cellule à 1 eV (rouge). La structure optimisée en épaisseurs pour avoir un accord de courant entre les sous-cellules GaAs et GaInP est présentée dans l'insert. **.b** Caractéristiques J-V correspondantes de chaque sous-cellule. La densité de courant et la tension de fonctionnement ainsi que l'efficacité à 1-soleil sont indiquées, de même que la chute de tension à 1000 soleils liée aux deux JT GaAs.

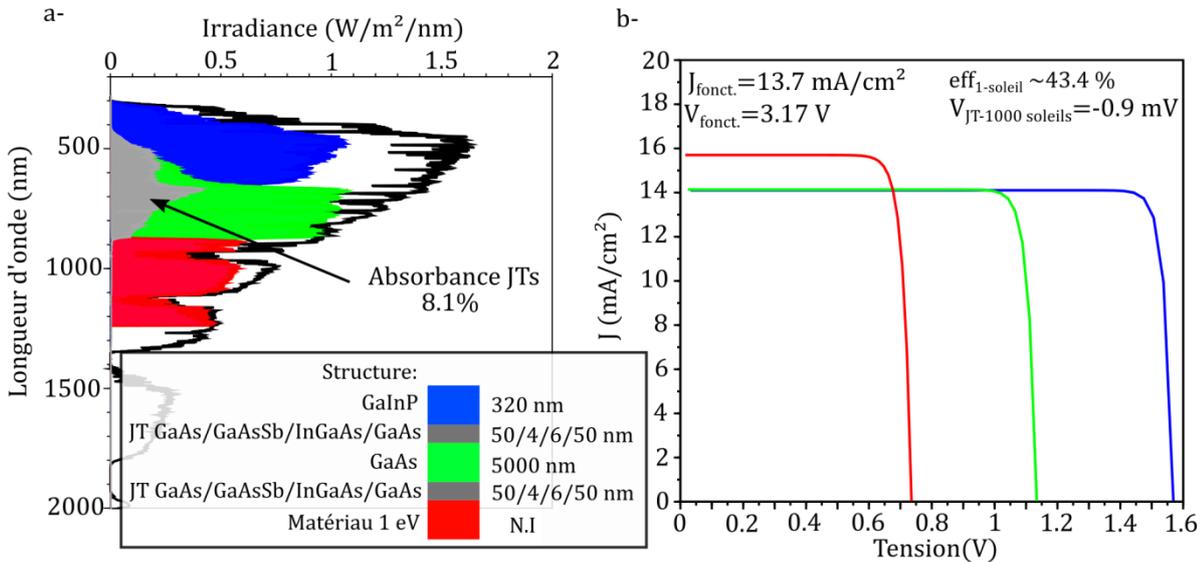


Fig. 4.IV.4.a Parties exploitées du spectre solaire par la sous-cellule GaInP (bleu), la sous-cellule GaAs (vert), les deux « doubles H-JTs » (gris) et la sous-cellule à 1 eV (rouge). La structure optimisée en épaisseurs pour avoir un accord de courant entre les sous-cellules GaAs et GaInP est présentée dans l'insert. **.b** Caractéristiques J-V correspondantes de chaque sous-cellule. La densité de courant et la tension de fonctionnement ainsi que l'efficacité à 1-soleil sont indiquées, de même que la chute de tension à 1000 soleils liée aux deux « doubles H-JTs ».

Structure	Absorbance JTs (%)	Chute de tension (mV)	Efficacité à 1-soleil (%)
MJSC sans JT	0	0	49.2
MJSC avec JT GaAs	6.8	-2.2	44.2
MJSC avec « double JTs »	8.1	-0.9	43.4

Tableau 4.IV.3: Synthèse des valeurs remarquables des simulations présentées dans cette section.

Quelle que soit la nature de la JT, l'absorbance liée aux JTs est très importante et limite donc la densité de courant de fonctionnement de la cellule : l'épaisseur de la sous-cellule GaInP doit être diminuée pour compenser la perte de photons transmis à la sous-cellule GaAs. L'absorbance (8.1%) liée aux « doubles H-JTs » est nettement plus élevée que celle des JTs GaAs (6.8%), ce qui induit une différence de -0.8% d'efficacité entre les deux MJSC à 1-soleil. A cause de l'augmentation d'efficacité de la MJSC sous concentration, la différence d'efficacité entre les deux MJSCs à 1000-soleils sera probablement encore supérieure à 0.8%.

Bien que la chute de tension à 1000-soleils due aux JTs est plus faible pour les « doubles H-JTs » (-0.9 mV) que pour les deux JTs GaAs (-2.2 mV), il est évident que cette diminution de la chute de tension ne parviendra pas à compenser les pertes optiques plus importantes dues aux matériaux ternaires de plus petit gap.

De manière générale, il apparaît que ces deux JTs sont réellement "neutres électriquement", puisqu'elles induisent des chutes de tension négligeables par rapport à la tension de fonctionnement du composant. Elles ne sont absolument pas neutres optiquement, principalement à cause de leurs épaisseurs de GaAs importantes de 100 nm. Il aurait donc été préférable de chercher à améliorer les performances optiques de la JT GaAs plutôt que ses performances électriques. Heureusement, l'étude de l'échantillon JT-OPT-A (JT GaAs similaire à JT-OPT-B mais de 30 nm d'épaisseur) a montré que l'épaisseur de la JT GaAs peut être diminuée pour la rendre moins absorbante. Enfin, rappelons qu'il s'agit ici des échantillons non recuits, et le compromis propriétés optiques/performances électriques est très différent pour les JTs avec recuit. L'importance des propriétés optiques de la JT ainsi que l'influence du recuit est discuté dans la section suivante.

IV.3 Discussion et conclusion

Inclure dans la zone active d'une JT GaAs un simple puits quantique n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ ou une hétérostructure de type II n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ et p++ $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ permet d'augmenter considérablement les performances électriques du composant sans dégrader ses propriétés structurales. Ainsi, l'incorporation d'une hétérostructure de type II 6 nm - n++ $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}:\text{Si}$ / 4 nm - p++ $\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}:\text{C}$ dans l'échantillon JT-OPT-B ($J_{pic} = 380 \text{ A/cm}^2$) a permis d'obtenir un J_{pic} élevé de 1200 A/cm^2 . Ce composant est donc susceptible d'être intégré dans la MJSC GaInP/GaAs/"matériau 1 eV" fonctionnant à 1000-soleils.

Il est fort probable que ces performances électriques puissent être améliorées en optimisant la structure du composant. En particulier, nous avons choisi les épaisseurs des puits n++ InGaAs et p++ GaAsSb avec des critères « semi-empiriques » (cf section **IV.1**), et une optimisation de ces épaisseurs peut potentiellement avoir une influence favorable sur le mécanisme d'effet tunnel interbande. Pour vérifier ce point, le modèle quantique de l'*IM2NP* est particulièrement bien adapté, comme ils l'ont montré en 2017 pour une optimisation de H-JTs GaN/InGaN/GaN [48]. Nous avons donc prolongé cette collaboration initiée sur les JTs GaAs pour l'étude et l'optimisation de ces structures, et des premiers résultats sont attendus prochainement.

En dépit de cette amélioration des performances électriques, l'absorbance de la « double H-JT » est plus importante et son incorporation n'est pas bénéfique à l'efficacité globale de la MJSC. Ceci souligne l'importance de la transparence optique de la JT : les JTs de fortes épaisseurs en GaAs (100 nm) font chuter l'efficacité de la cellule de 49.2% à 44.2%. Les résultats de l'échantillon JT-OPT-A exposés au **Chapitre 3** indiquent que l'épaisseur de la JT GaAs peut être diminuée sans affecter les performances électriques du composant. Avec le modèle utilisé en section **IV.2** et une JT GaAs type JT-OPT-A de 30 nm d'épaisseur, l'absorbance globale des JTs est de seulement 1.8% et l'efficacité de la MJSC à 1-soleil est de 48.2 %. Comme nous l'avons présenté dans l'état de l'art en section **I.1** de ce chapitre, la transparence de la JT peut être encore optimisée en utilisant le ternaire AlGaAs à la place du GaAs, étude qui est en cours.

Toutefois, l'augmentation de J_{pic} obtenue avec l'hétérostructure de type II devient appréciable lorsque les composants sont soumis à un recuit à 600°C d'une durée de 1h reproduisant la croissance EJM subséquente des sous-cellules GaAs et GaInP. En effet, ce recuit dégrade fortement leurs performances électriques, et la simple JT GaAs n'est même plus utilisable pour l'application souhaitée. Dans ce cas-là, le compromis propriétés optiques/performances électriques est bénéfique à l'incorporation de l'hétérostructure de type II.

Il est donc assez difficile de conclure sur la pertinence des « doubles H-JTs » pour les MJSCs, en particulier parce que la problématique du recuit est davantage reliée aux étapes de fabrication de l'ensemble de la cellule solaire plutôt qu'aux simples performances électriques et aux propriétés optiques et structurales de la JT. Nous reviendrons sur ce point en conclusion générale de ce chapitre.

Partie V. Tampon graduel incluant la H-JT de type II : un nouveau concept pour l'intégration d'absorbeurs à 1eV dans la MJSC

Un des résultats marquants de l'étude des H-JTs GaAsSb/InGaAs exposée dans la **Partie III** était les bonnes performances électriques de l'échantillon JT-In₁₂GaAsSb₁₂-EPAISSE, qui atteint un J_{pic} de 480 A/cm² en dépit de la relaxation des couches contraintes, et donc de ses propriétés structurales très fortement dégradées. L'influence des dislocations sur les performances électriques de JTs GaAs a été étudiée par K. Shervin et al. [49]. Dans cet article où un tampon métamorphique de InGaAs est épitaxié sous la JT GaAs qui contient donc une densité de dislocations élevée (jusqu'à $\sim 1 \times 10^9$ cm⁻²), les performances électriques du composant sont (très) légèrement améliorées par l'introduction d'une densité modérée de dislocations ($\sim 2 \times 10^8$ cm⁻²) mais sont très fortement dégradées lorsque la densité de dislocations est élevée ($\sim 1 \times 10^9$ cm⁻²).

Le mécanisme d'effet tunnel assisté par les défauts est avancé par ces auteurs pour expliquer la très légère augmentation du J_{pic} (de 3.5 à 5.5 A/cm²) par l'introduction d'une densité modérée de dislocations. En utilisant une simulation du composant qui combine le modèle d'effet tunnel interbande de Kane et le modèle d'effet tunnel assisté par les défauts de Chynoweth et al. [50] (modèle qui a un comportement très proche du modèle TAT de Hurkx déjà présenté en **Partie II du Chapitre 3**), K. Shervin et al. montrent en effet que le J_{pic} peut être légèrement augmenté par l'effet tunnel assisté par les défauts qui influe principalement sur la densité de courant en excès dans la région II de la courbe J - V du composant. Ce résultat n'est pas du tout incompatible avec les résultats du **Chapitre 3** qui indiquent que l'effet tunnel interbande est prédominant dans les JTs GaAs (sans dislocations) : il apparaît au contraire que l'effet tunnel interbande est bien prédominant dans les JTs GaAs avec et sans dislocations, mais que l'effet tunnel assisté par les défauts peut venir en complément pour légèrement augmenter le courant pic. Cela indique que les dislocations n'affectent pas le mécanisme d'effet tunnel interbande, ce qui est d'ailleurs observé pour le composant JT-In₁₂GaAsSb₁₂-EPAISSE.

Dans cette partie, nous nous proposons d'exploiter ce résultat en vue d'intégrer un absorbeur métamorphique GaAsBi à 1 eV par l'utilisation d'une structure de H-JT de type II relaxée sous la forme d'un tampon graduel (H-JT-TG). Au regard de l'état de l'art présenté en **Partie I** de ce chapitre, l'intérêt de ce concept, la conception de la structure en AlGaAsSb/AlGaInAs seront présentés dans une première section et les mesures du suivi in-situ de courbure pendant l'épitaxie de la structure sont exposées et discutées. La seconde partie est centrée sur les premières caractérisations des propriétés structurales de ces H-JT-TG, et une discussion/conclusion est proposée en troisième partie.

V.1 Présentation du concept, conception et épitaxie de la structure

V.1.a. Intérêt d'incorporer la JT dans le tampon graduel

Un état de l'art sur les tampons graduels pour les MJSCs a été présenté en **Partie I** de ce chapitre. Sur substrat GaAs, ils sont en général utilisés pour intégrer un absorbeur métamorphique à 1 eV à base d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, qui présente un désaccord de maille important de 2% avec le GaAs. Le tampon graduel est alors fabriqué à base de InGaP, qui présente l'avantage d'être transparent optiquement pour le spectre solaire transmis par la sous-cellule GaAs vers la sous-cellule InGaAs. A cause du désaccord de maille important de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ par rapport au GaAs, le tampon graduel InGaP doit être relativement épais (~2 à 3 μm) afin d'atteindre le paramètre de maille de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ tout en « confinant » les dislocations. Il est donc fortement dopé afin de ne pas induire de pertes résistives dans la MJSC.

Comme il a été mentionné précédemment, le $\text{GaAs}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}$ est un matériau prometteur pour servir d'absorbeur à 1 eV, puisqu'il présente un désaccord de maille de seulement ~0.7% avec le GaAs. Le tampon graduel permettant l'incorporation d'une sous-cellule solaire métamorphique $\text{GaAs}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}$ peut donc être bien moins épais et sera de composition plus riche en Ga que celui utilisé pour atteindre le paramètre de maille de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Sa résistivité électrique ainsi que la densité de dislocations nucléées (le désaccord de maille étant plus faible) seront donc diminuées, et la fabrication du tampon graduel est bien plus aisée. Nous pouvons qualifier ce type de tampon graduel comme étant à « faible » désaccord de maille par opposition aux tampons InGaP usuellement utilisés dans les MJSCs. En utilisant un tampon $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ de seulement 240 nm d'épaisseur, R. Nakao et al. [29] ont réussi en 2017 à fabriquer des diodes laser de bonnes performances en $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (désaccord de maille de ~0.7%) émettant à 1.3 μm . Ceci démontre donc la possibilité de réduire significativement les épaisseurs pour ces tampons graduels à « faible » désaccord de maille.

Nous proposons ici de remplacer le matériau usuel de tampon InGaP ou AlInGaAs par une hétérostructure tunnel p++ AlGaAsSb / n++ AlGaInAs, où l'ajout d'Aluminium permet d'augmenter le gap des matériaux et donc de diminuer l'absorption de la structure. La H-JT formée par l'interface entre les deux matériaux quaternaires permettrait a priori de fortement diminuer la résistivité du tampon graduel, voire même de rendre le tampon "neutre électriquement".

V.1.b. La conception, l'épitaxie des structures et les mesures électriques

Deux composants de H-JT AlGaAsSb/AlGaInAs conçus pour incorporer des couches actives métamorphiques à 0.7% de désaccord de maille ont ainsi été fabriqués et sont présentés dans cette partie. Les structures des deux échantillons sont différentes, ce qui permet principalement de montrer l'influence du tampon graduel sur la qualité structurale des couches actives. Les conceptions des structures, les épitaxies (suivi in-situ de courbure) et la mesure électrique J - V d'un composant sont présentées dans cette section.

➤ **H-JT-AllnGaAsSb-RELAXEE**

La structure du premier échantillon est une simple H-JT $n++ \text{Al}_{0.175}\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.675}\text{As:Si} / p++ \text{Al}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}:\text{C}$ (échantillon JT-AllnGaAsSb-RELAXEE présenté dans la **Partie II** de ce chapitre, les concentrations exposées sont celles visées), où les épaisseurs de AllnGaAs et de AlGaAsSb sont suffisamment importantes (50 nm /50nm) pour avoir une relaxation visible par le suivi in-situ de courbure. Les compositions visées des matériaux sont choisies pour que leurs gaps soient de ~ 1.4 eV, et donc que le composant soit transparent optiquement à l'interface des sous-cellules GaAs/"matériau 1 eV". Une couche de $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ métamorphique de type p est fabriquée au-dessus, pour avoir un désaccord de maille de 0.7% par rapport au substrat, ce qui correspondrait au désaccord de maille d'une cellule solaire métamorphique en $\text{GaAs}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}$. La structure est présentée sur la **Fig. 4.V.1**, où le désaccord de maille des matériaux constituant en fonction de l'épaisseur est aussi exposé. L'intérêt de cette structure est de vérifier si les performances électriques de la H-JT AlGaInAs/AlGaAsSb "relaxée" sont aussi bonnes que celles des H-JTs GaInAs/GaAsSb. De plus, il s'agit de vérifier si la couche métamorphique $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ est de bonne qualité structurale, ce qui indiquerait qu'il est possible de faire des couches actives directement sur des couches de composition fixe relaxées à "faible désaccord de maille" plutôt que de passer par un tampon graduel, usuellement utilisé pour des désaccords de maille importants.

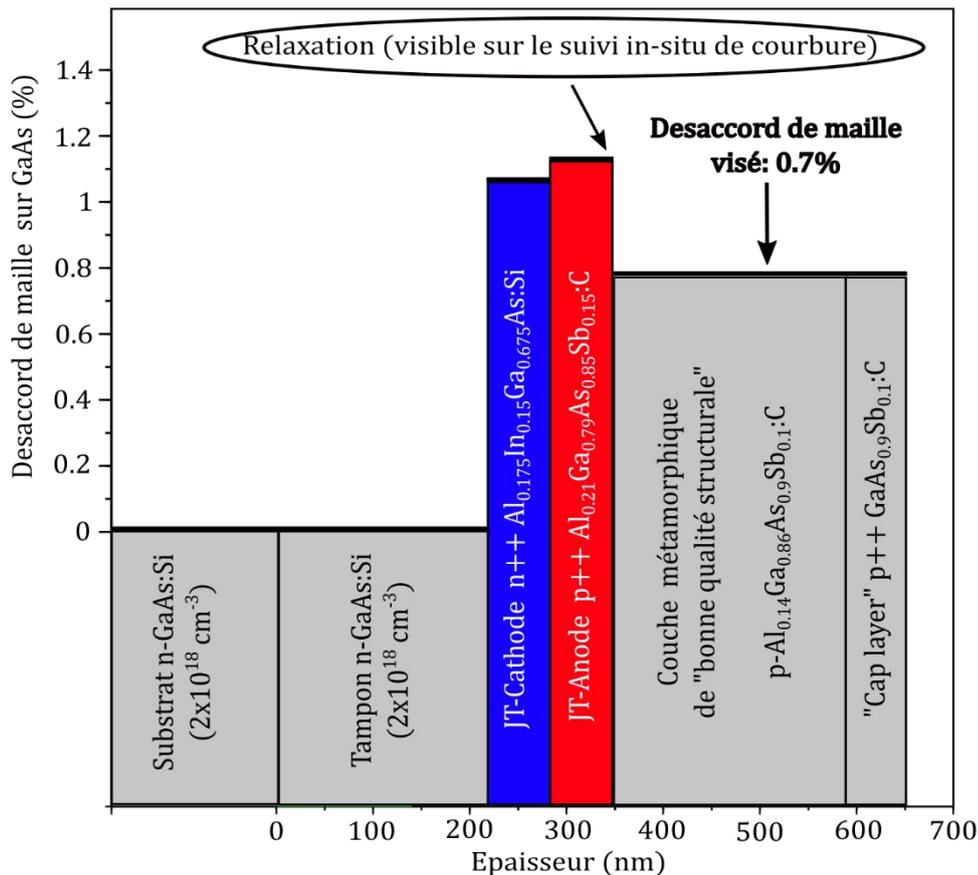


Fig. 4.V.1 Structure et désaccord de maille en fonction de l'épaisseur de l'échantillon JT-AllnGaAsSb-RELAXEE.

La courbe de suivi in-situ de courbure est présentée sur la **Fig. 4.V.2.a**, et la courbe J - V mesurée sur des diodes de 30 μm de diamètre est présentée sur la **Fig. 4.V.2.b**.

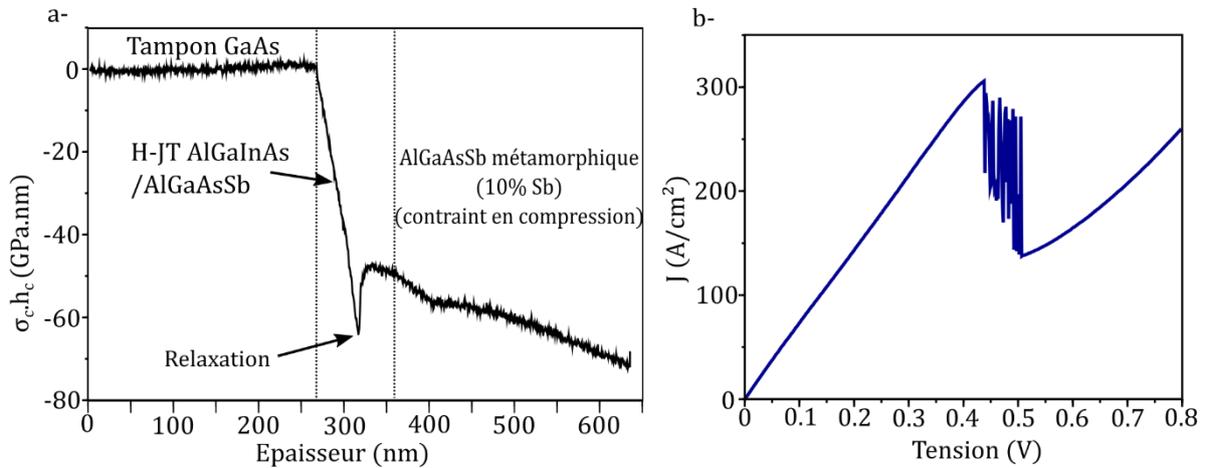


Fig. 4.V.2.a Courbe de suivi in-situ de courbure de l'échantillon JT-AlInGaAsSb-RELAXEE. **b** Mesure J - V de la jonction tunnel JT-AlInGaAsSb-RELAXEE.

Le suivi in-situ de courbure permet de s'assurer de la relaxation de la H-JT AlInGaAs/AlGaAsSb, comme il est clairement visible sur la **Fig. 4.V.2**. Contrairement à l'échantillon JT-12InGaAsSb12-EPAISSE présenté dans les **Parties II** et **III**, où le tampon GaAs supérieur était contraint en tension sur les couches relaxées, on constate comme attendu une inversion de la pente pour la couche supérieure en AlGaAsSb à 0.7% de désaccord de maille. Elle n'est pas tout à fait nulle, mais légèrement négative ce qui signifie que la couche est contrainte en compression. Cela signifie que le taux de relaxation de la H-JT relaxée n'est pas encore suffisamment important pour permettre la croissance de cette couche de manière totalement relaxée.

Les mesures électriques avec un J_{pic} de ~ 300 A/cm² confirment le très bon comportement électrique observé dans la **Partie III** des composants de H-JTs de type II "épais" et relaxés, en dépit des dégradations de la qualité cristalline. On constate par ailleurs un fort courant en excès dans la région II du composant, ce qui rejoint les observations de K. Shervin et al. [48] rapportées en introduction de cette partie.

➤ **H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-C-InGaAs**

Le second composant étudié dans cette partie est la H-JT sous forme de tampon graduel, ce qui permet l'intégration d'une cellule solaire métamorphique en $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-C-InGaAs). Pour la conception de la rampe de contrainte, nous nous sommes inspirés de l'état de l'art présenté dans la **Partie I** de ce chapitre. La conception de cette structure est présentée ci-après. L'état de l'art présenté dans la **Partie I** a permis de dégager quelques "idées" de conception à prendre en compte pour la fabrication du tampon graduel. Nous rappelons que nous visons un désaccord de $\sim 0.7\%$ pour le $\text{GaAs}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}$, ce qui correspond à peu près au désaccord de maille des ternaires $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ et $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$.

Plusieurs choix sont possibles pour la structure du tampon, et la structure que nous présentons ici constitue un premier essai qui devra être amélioré. De nombreuses caractéristiques de la structure ont donc été fixées arbitrairement, mais nous avons essayé de nous rattacher au mieux aux études disponibles dans la littérature. Ainsi, nous avons

choisi de faire la rampe uniquement en AlGaInAs car l'étude de E. Lefebvre [14] constitue un excellent point de départ pour cette structure. Le ratio d'Al:Ga est calculé selon la composition en In pour que le gap soit juste supérieur à 1.42 eV, et donc pour que le tampon graduel soit transparent optiquement à la partie du spectre solaire transmis par la sous-cellule GaAs vers la sous-cellule métamorphique à 1 eV.

De manière générale, le ratio Al:Ga est proche de 10:90, la température de croissance est de 420°C et la vitesse de croissance de ~0.5 µm/h. Ces deux derniers points permettent donc d'obtenir de forts niveaux de dopage n++ dans le GaAs (cf **Partie II du Chapitre 3**) ; nous avons admis qu'il en serait de même dans l'AlInGaAs dont la composition en aluminium est faible (<20%). Les conditions de croissance et la structure de la rampe graduelle en AlInGaAs sont donc très proches de celles décrites dans l'état de l'art des tampons graduels exposé dans la **Partie I** de ce chapitre. Le détail de la structure et le désaccord de maille des alliages constituants par rapport au GaAs en fonction de l'épaisseur sont représentés sur la **Fig. 4.V.3**.

Le désaccord de maille en début de rampe est de ~0.7% (ce qui correspond à l'alliage quaternaire $\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ avec un ratio Al:Ga de 13:87). Le gradient de concentration dans la rampe est de ~40 %In/µm et nous arrêtons manuellement l'augmentation de la concentration en In lorsque le décrochement caractéristique de la mise en œuvre de la relaxation est visible sur le suivi in-situ de courbure (cf **Partie V du Chapitre 2**). D'après le suivi in-situ de courbure, présenté sur la **Fig. 4.V.4**, l'épaisseur de AlGaInAs jusqu'à la relaxation est de ~200 nm, ce qui correspond à un alliage avec ~18% d'In, soit le quaternaire $\text{Al}_{0.21}\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.61}\text{As}$ (ratio Al:Ga de 25:75). En haut de rampe, la couche de $\text{Al}_{0.21}\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.61}\text{As}$ est prolongée sur environ ~100 nm après que la relaxation apparaisse ne plus se produire (inversion de la pente de la contrainte). La couche entière de AlGaInAs est dopée n++, et constitue donc la cathode de la JT de ~300 nm d'épaisseur. Le "décrochement" est en p++ $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}\text{:C}$, et fait donc aussi office d'anode de la JT.

La cellule solaire métamorphique à 0.7% de désaccord de maille en $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ est ensuite fabriquée au-dessus du tampon graduel/jonction tunnel. Nous avons choisi les épaisseurs de manière très arbitraire, en nous basant sur une structure de cellule solaire GaAs qui sera présenté au **Chapitre 5** suivant, le but de la structure étant avant tout de vérifier l'effet du tampon graduel en analysant la qualité structurale des couches supérieures qui constituent le haut de la cellule solaire. Les concentrations et les épaisseurs visées sont p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ (100 nm) pour la BSF, p- $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (2500 nm) pour la base, l'émetteur en n- $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (200 nm) pour l'émetteur, n- $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{As}$ pour la "window" et n++ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ pour le "cap layer". La structure et le désaccord de maille en fonction de l'épaisseur sont donnés sur la **Fig. 4.V.3**, tandis que la courbe de suivi in-situ de courbure est exposée sur la **Fig. 4.V.4**.

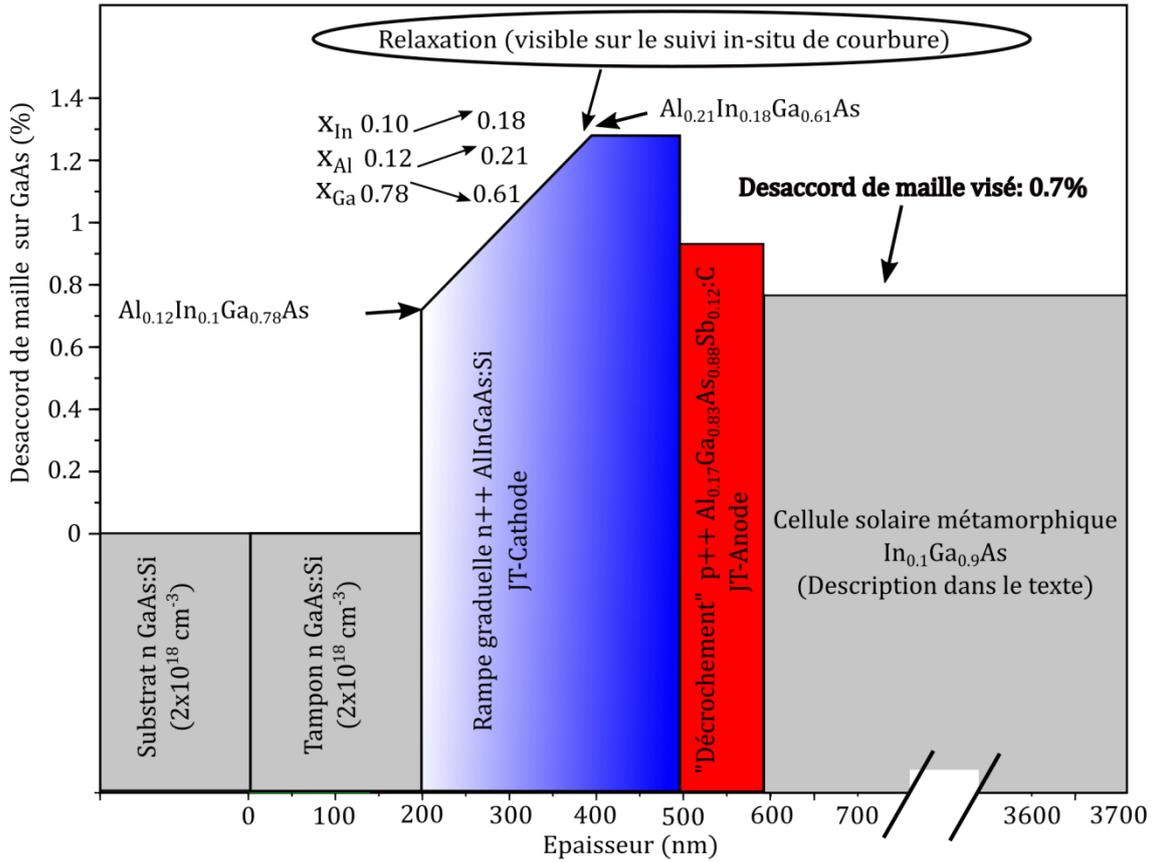


Fig. 4.V.3 Structure et désaccord de maille en fonction de l'épaisseur de l'échantillon Courbe de suivi in-situ de courbure de l'échantillon JT-AllnGaAsSb-RELAXEE.

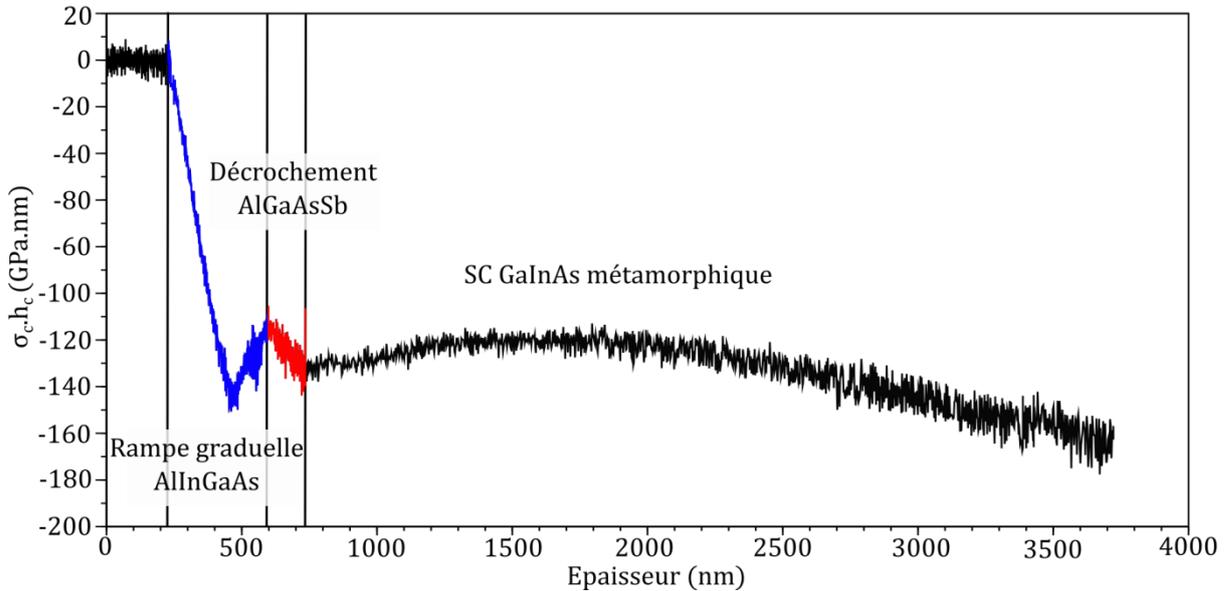


Fig. 4.V.4 Courbe de suivi in-situ de courbure de l'échantillon JT Courbe de suivi in-situ de courbure de l'échantillon JT-AllnGaAsSb-RELAXEE.

Par comparaison avec la courbe de suivi in-situ de l'échantillon précédent (Fig. 4.V.2.a), l'effet de la rampe graduelle est clairement observable sur la Fig. 4.V.4, puisqu'elle permet

d'incorporer la cellule solaire métamorphique quasiment sans rajouter de contraintes dans l'échantillon. Le début de la croissance de la cellule solaire se fait même en tension, ce qui signifie que le paramètre atteint grâce à la rampe et au décrochement était trop important. Nous avons donc corrigé ce « défaut » pendant la croissance en augmentant légèrement la composition en In dans la cellule solaire. Ceci se traduit par une inversion de la pente de la courbe à ~1800 nm d'épaisseur. Malgré cette légère erreur sur le paramètre de maille obtenue en fin de rampe, le suivi in-situ de courbure du tampon graduel a été efficace pour contrôler la qualité structurale des couches métamorphiques. Ceci a été confirmé par leur analyse par TEM présentée dans la section suivante.

V.2 Caractérisations structurales TEM des composants "relaxés"

Afin de comparer la qualité structurale des couches « actives » des deux structures, des analyses TEM en coupe transversale ont été réalisées. Les lames TEM sont préparées au LAAS par B. Reig et C. Cornille, et les caractérisations sont effectuées au Centre de MicroCaractérisation Raymond Castaing (Toulouse) par F. Cristiano et C. Cornille.

➤ H-JT-AlInGaAsSb-RELAXEE

Les images TEM en champ sombre et en champ clair de l'échantillon H-JT-AlInGaAsSb-RELAXEE sont respectivement présentées sur les **Fig. 4.V.5.a** et **.b**. Des analyses EDX de la structure permettent d'identifier les différences couches et de mesurer leurs épaisseurs, comme il est présenté sur les **Fig. 4.V.6.a** (Image de référence), **.b** (détection en In) et **.c** (détection en Sb). Une discussion autour de ces images est donnée après les deux figures.

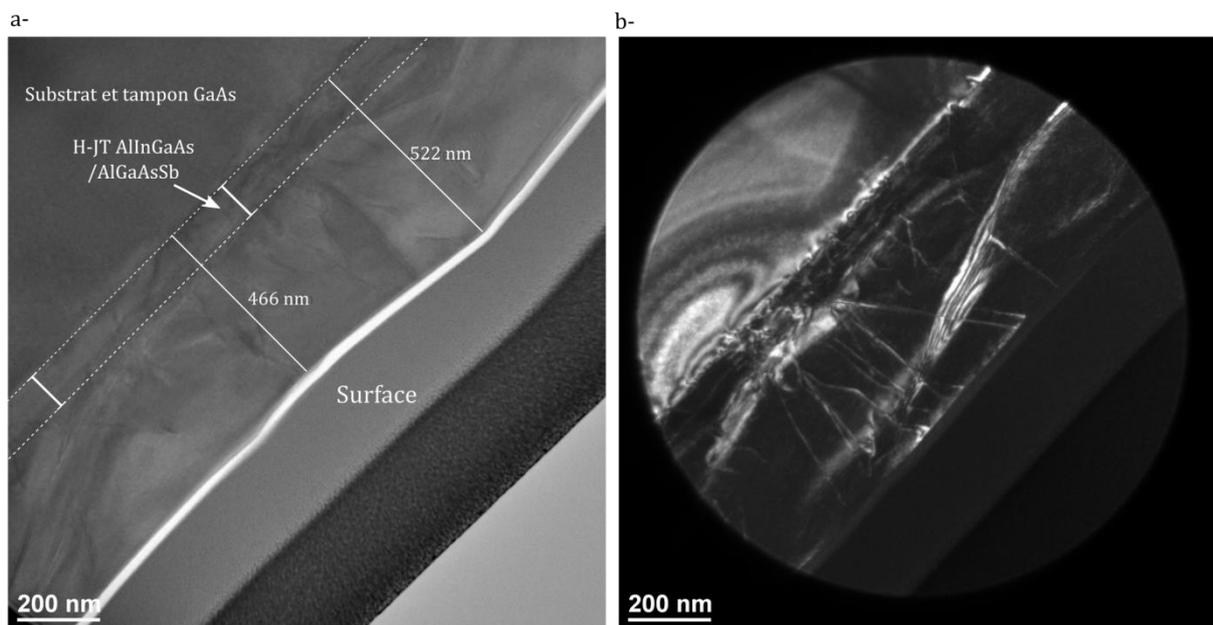


Fig. 4.V.5.a coupe transversale de la H-JT-AlInGaAsSb-RELAXEE : Image TEM en en champ clair de l'échantillon. **.b** Image TEM en en champ sombre.

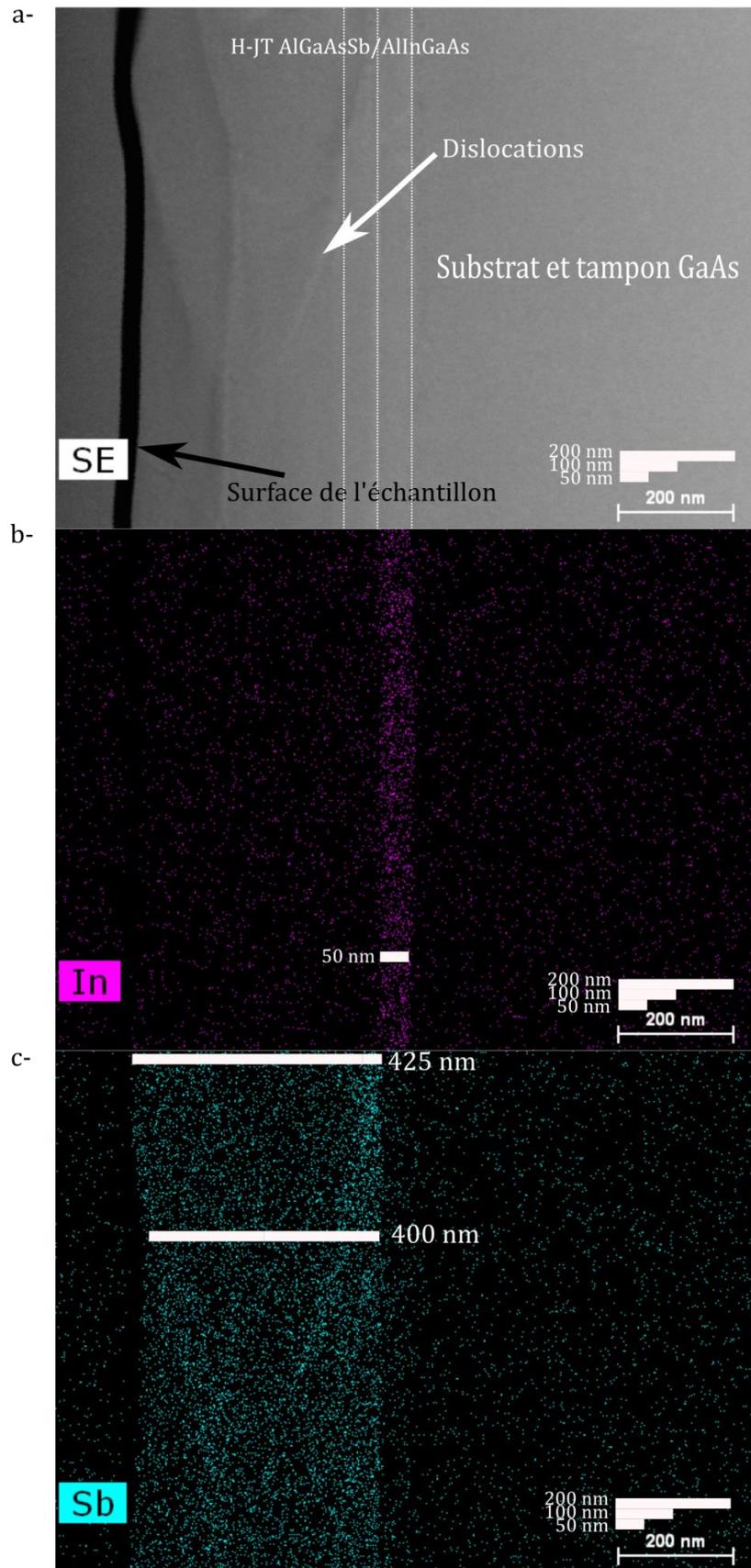
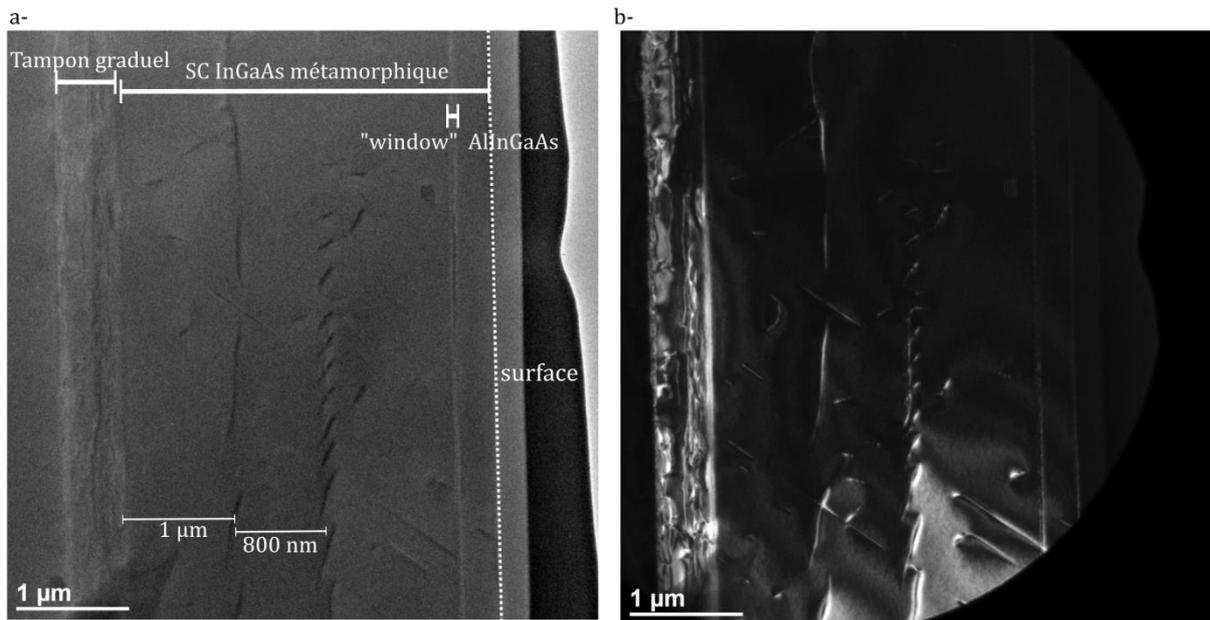


Fig. 4.V.6.a Image de référence pour les analyses EDX de l'échantillon H-JT-AlInGaAsSb-RELAXEE. **.b** profil EDX en In **c.** Profil EDX en Sb

Il apparaît d'après les images que la qualité structurale de l'ensemble de la structure est très fortement dégradée par la relaxation non contrôlée de la H-JT. Ceci est particulièrement visible en champ sombre (**Fig. 4.V.5.b**), où on peut observer de nombreuses dislocations traversantes (TDs) qui émergent de la H-JT pour se propager dans la couche métamorphique en $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$. Il est donc clairement impossible de faire une couche "active" de bonne qualité structurale sur ce type de structure de JT. On observe de plus une très forte rugosité en surface, avec une différence de ~ 60 nm entre les deux mesures indiquées sur la **Fig. 4.V.5.a**. Des mesures AFM complémentaires effectuées au LNE par A. Delvallée indiquent aussi une rugosité RMS (*Roughness Mean Square*) importante de 25.5 nm et une rugosité moyenne pic/vallée de ~ 107 nm. Cette "rugosité" apparente peut être due au "tilt" couche/substrat pendant la croissance de la couche relaxée, c'est à dire à une légère inclinaison de l'axe de croissance de la couche par rapport à celui du substrat. Ce mécanisme est souvent rapporté dans la littérature pour la croissance hétéroépitaxiale de couches simples [51] de tout type de tampon graduel et est apparemment amplifié pour les couches à base d'antimoniures [52]. Une cartographie DRX $\omega/2\theta$ (où ω varie autour de ω_{GaAs} (pic de diffraction du GaAs)) pour les réflexions (004) et (224) et selon les directions $\langle 110 \rangle$ (avec les deux azimuts $\pm [110]$ et $\pm [1\bar{1}0]$) permettrait d'étudier par transformation dans l'espace réciproque le "tilt" et la relaxation des couches. Cette étude est en cours de réalisation au LAAS, mais n'est pas présentée dans le manuscrit car non encore finalisée.

➤ **H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-SC-InGaAs**

Des images TEM en champ clair et champ sombre de l'ensemble de la structure H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-SC-InGaAs sont respectivement présentées sur les **Fig. 4.V.7.a** et **.b**. L'échelle est plus grande sur ces images que sur les précédentes à cause de l'épaisseur plus importante de la structure, ce qui complique la comparaison entre les deux structures. Sur les **Fig. 4.V.7.c** et **.d** sont donc ajoutées deux images en champ sombre avec un grandissement sur le tampon graduel afin d'avoir la avec la même échelle que les **Fig. 4.V.5.a** et **.b**, et donc pour permettre une comparaison directe entre les deux échantillons.



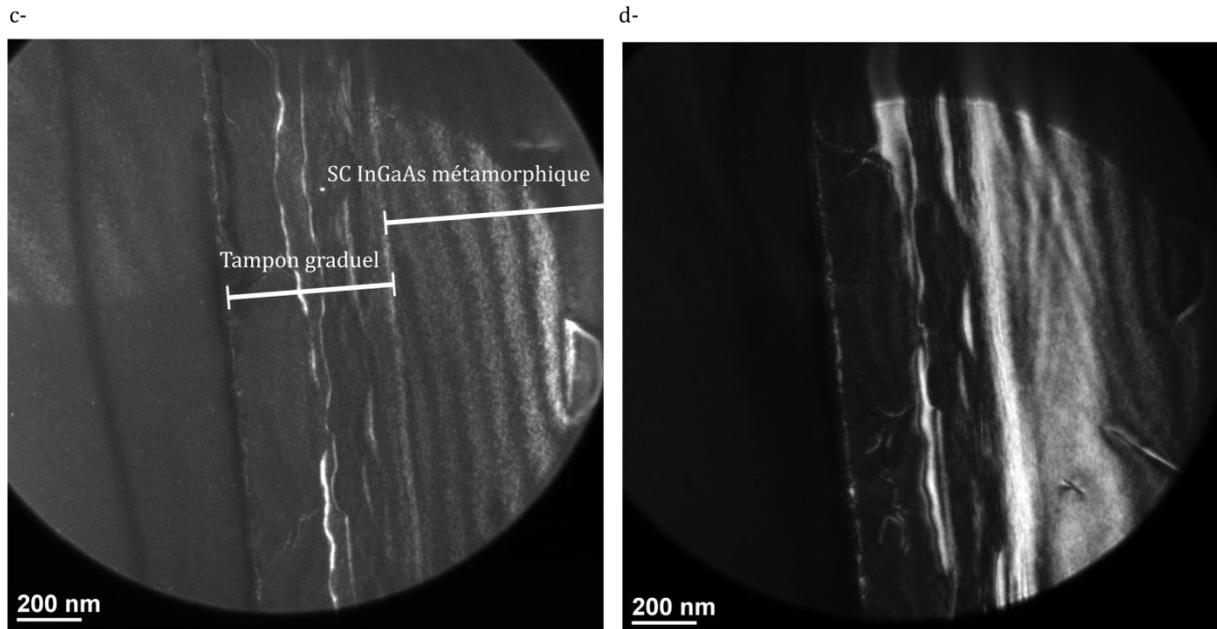


Fig. 4.V.7.a Coupe transversale de l'échantillon H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-SC-InGaAs : Image TEM en champ clair. **.b** Image TEM en champ sombre de l'échantillon H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-SC-InGaAs. **.c** Grandissement en champ sombre sur la zone du tampon graduel. **.d** Grandissement en champ sombre avec un contraste différent de l'image précédente sur la zone du tampon graduel.

La zone du tampon graduel présente bien plusieurs plans de dislocations de désadaptation (MDs), parallèle à l'interface couche/substrat, comme attendu pour ce type de structure. Quelques TDs émergent du tampon graduel et se propagent dans toute la structure, ce qui est clairement visible sur les **Fig. 4.V.7.a** et **.b**. La comparaison à la même échelle des **Fig. 4.V.5.a** et **.b** et **Fig. 4.V.7.c** et **.d** montre clairement la bien meilleure qualité structurale des couches "actives" de la structure H-JT-TG-AlGaAsSb/MS-SC-InGaAs, où moins de TDs sont présentes. Ceci est aussi visible sur la rugosité de l'échantillon, où les mesures AFM indiquent une rugosité RMS de 11 nm et une rugosité moyenne pic/vallée de 49 nm. Le tampon graduel a donc rempli son rôle pour améliorer les propriétés structurales des couches actives métamorphiques supérieures, mais celles-ci sont encore loin d'être suffisamment bonnes pour envisager de faire des cellules solaires métamorphiques fonctionnelles. En effet, en plus des TDs émergentes du tampon graduel, on constate deux plans de dislocations parallèles à la surface du tampon graduel et situés à environ 1 μm et 1.8 μm de celle-ci. L'origine de ces plans de dislocations est encore inconnue, mais la distance du premier par rapport à la surface du tampon semble correspondre à l'inversion de pente du suivi in-situ de courbure de la **Fig. 4.V.4**. L'hypothèse la plus probable est donc que ces plans de dislocations sont créés par les contraintes successives en tension puis compression de la cellule solaire métamorphique. Ceci souligne l'importance d'avoir un plateau du suivi in-situ de courbure afin de garantir une contrainte incrémentale nulle pour les couches "actives" métamorphiques épaisses, et donc d'optimiser la rampe de manière à obtenir le paramètre de maille visé en fin de rampe.

V.3 Conclusion

Le résultat des mesures électriques présenté dans cette partie confirme les bonnes performances électriques des composants de H-JTs relaxés en (Al)InGaAs/(Al)GaAsSb déjà observé dans la **Partie III**, avec des densités de courants pics de l'ordre de grandeur de la JT GaAs équivalente en termes de dopage et d'épaisseur. A notre connaissance, cette influence quasiment négligeable des dislocations sur le mécanisme d'effet tunnel interbande dans les JTs sur GaAs n'avait été montrée jusqu'ici que par K. Shervin et al [48] dont l'étude a été citée en introduction de ce chapitre. De nombreux points de similitude sont observés entre les résultats de cet article et notre étude, et en particulier le fait que les dislocations ne semblent agir sur la courbe J - V que dans la région II et non sur la densité de courant pic.

Les analyses TEM montrent clairement l'intérêt du tampon graduel H-JT-TG AllnGaAs/AlGaAsSb par rapport à une simple H-JT AlGaInAs/AlGaAsSb relaxée. La rampe graduelle en AllnGaAs et le décrochement en AlGaAsSb permet de limiter la nucléation de TDs et de les confiner dans le tampon graduel/JT où elles n'ont pas d'influence électrique. Au contraire, il apparaît peu intéressant de fabriquer une couche active directement sur une simple H-JT AlGaInAs/AlGaAsSb relaxée sans rampe graduelle et sans décrochement, car elle n'évite pas la présence d'une grande densité de TDs dans les couches actives. Ceci était attendu d'après l'état de l'art et ne présente bien sûr pas d'innovations en soit, mais la structure H-JT-TG réalisée dans cette étude a au moins le mérite de confirmer ce résultat dans le cas de couches tampons métamorphiques « à faible désaccord de maille ».

Ces résultats sur une première série de seulement deux échantillons « tests » sont donc globalement positifs, et démontrent la faisabilité du concept du point de vue électrique et structural. Néanmoins, un travail conséquent reste à être réalisé afin d'optimiser les éléments clés du tampon graduel (rampe, décrochement, marche initiale ...) et ses conditions de croissance (température, ratio Al:Ga, vitesse de croissance). De nombreuses possibilités sont envisageables pour améliorer la structure H-JT-TG. Par exemple, la polarité du composant peut être inversée pour faire une rampe en p++ AlGaAsSb et un décrochement en n++ AllnGaAs ce qui permettrait même d'insérer un super-réseau AlGaAs/AlGaAsSb connu pour être des tampons métamorphiques efficaces [27]. On peut aussi étudier l'impact des arrêts de croissance et/ou des recuits sur la relaxation, qui semble accélérer le processus d'après une étude de C. Lynch et al. [53]. L'étude de l'absorption optique du composant doit aussi être réalisée, mais nous disposons d'une large marge de manœuvre pour augmenter la concentration en Al dans les couches, le ratio Al:Ga étant globalement proche de 10:90 dans notre structure. Une discussion sur les conséquences de cette étude préliminaire pour la fabrication de MJSCs est proposée en conclusion générale du chapitre.

Conclusion générale du Chapitre 4

L'étude des H-JTs GaAsSb/InGaAs présentées dans ce chapitre a permis de dégager deux aspects fondamentaux sur ces structures :

1. Des épaisseurs trop faibles de l'anode et la cathode couplées au décalage de bandes de type I aux interfaces GaAs/InGaAs et GaAs/GaAsSb sont défavorables pour le mécanisme d'effet tunnel interbande, très probablement à cause d'un confinement quantique important des deux côtés de la zone active (hypothèse qui reste à être prouvée par des simulations quantiques). Ceci impose donc d'augmenter l'épaisseur de la H-JT, au risque de dégrader ses qualités structurales et sa transparence optique.
2. Des épaisseurs importantes de la H-JT dégradent fortement les qualités structurales des couches, mais les performances électriques du composant reste globalement les mêmes que celles de la JT GaAs de référence.

Ces deux résultats étaient plutôt inattendus au vue de l'état de l'art et de la simulation semi-classique préliminaire présentée en conclusion du **Chapitre 3**. Le point n°1 montre en tout cas qu'une nouvelle architecture de H-JT pseudomorphique doit être développée pour tirer parti des décalages de bande de l'hétérojonction de type II GaAsSb/InGaAs favorables au mécanisme d'effet tunnel interbande sans dégrader les propriétés structurales du composant. Nous avons donc proposé d'utiliser l'hétérojonction uniquement pour modifier la zone active des JTs GaAs, au lieu de remplacer l'ensemble de la JT GaAs par une H-JT InGaAs/GaAsSb. Ceci se traduit par une forte augmentation de +215% du J_{pic} de la JT (de 380 à 1200 A/cm²), tout en utilisant de faibles épaisseurs de matériaux contraints GaAsSb et InGaAs et donc en limitant la dégradation des propriétés structurales. Les faibles épaisseurs permettent de plus de limiter l'augmentation de l'absorption optique inhérente à l'utilisation des matériaux « petits gaps » GaAsSb et InGaAs. Une comparaison théorique du compromis électrique/optique entre de simples JT GaAs « optimisées » et notre nouvelle architecture de « doubles H-JTs » montre néanmoins que le gain en performance électrique ne parvient pas à compenser les pertes optiques plus importantes pour la « double H-JT ». Toutefois, ce gain en performances électriques devient intéressant quand les composants subissent un recuit imitant la croissance d'une sous-cellule GaAs, puisque seul le composant « double H-JT » présente alors un J_{pic} suffisamment important pour une utilisation dans une MJSC GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV » fonctionnant sous 1000-soleils. Il s'agit alors de discuter des conséquences de ces résultats pour la fabrication de MJSCs.

Pour une croissance EJM d'une MJSC InGaP/GaAs/ « matériau à 1 eV », il n'y a pas de possibilités d'éviter un recuit de la JT que ce soit en croissance directe ou en croissance inverse, comme illustré respectivement sur les **Fig 4.VI.1.a** et **.b**. En effet, dans les deux cas, c'est soit la JT à l'interface GaInP/GaAs soit la JT à l'interface GaAs/ « matériau 1 eV » qui subit le recuit, ce qui signifie notre architecture de « double H-JT » doit être utilisée plutôt qu'une simple JT GaAs « optimisée ». Cet aspect « fabrication de MJSC » justifie donc l'utilisation de l'hétérostructure de type II GaAsSb/InGaAs dans les JTs, en dépit de l'absorption optique plus importante des composants.

Toutefois, la température de croissance de la sous-cellule GaAs peut être diminuée afin de limiter la dégradation des performances électriques du composant. De plus, il n'est pas

du tout obligatoire de faire la croissance de la cellule uniquement en EJM : on peut par exemple faire la croissance des sous-cellules « grands gaps » GaInP/GaAs et des JTs par EPVOM afin de limiter la croissance EJM uniquement à la sous-cellule à 1 eV à base de nitrures dilués par exemple, qui sont de bien meilleure qualité en EJM qu'en EPVOM [54]. Cette approche, qui est exposée sur la Fig. 4.VI.1.c et qui a déjà été testée dans la littérature par A. Tukiainen et al. [55], est plus facilement compatible avec une production à grande échelle car une grande partie de la MJSC est fabriquée par EPVOM et permet de plus de faire toutes les JTs en EPVOM, et donc en utilisant le dopage Te et des H-JTs « grands gaps » AlGaAs/GaAs et/ou AlGaAs/GaInP. Pour cette approche de fabrication, on peut donc se passer des « doubles H-JTs ».

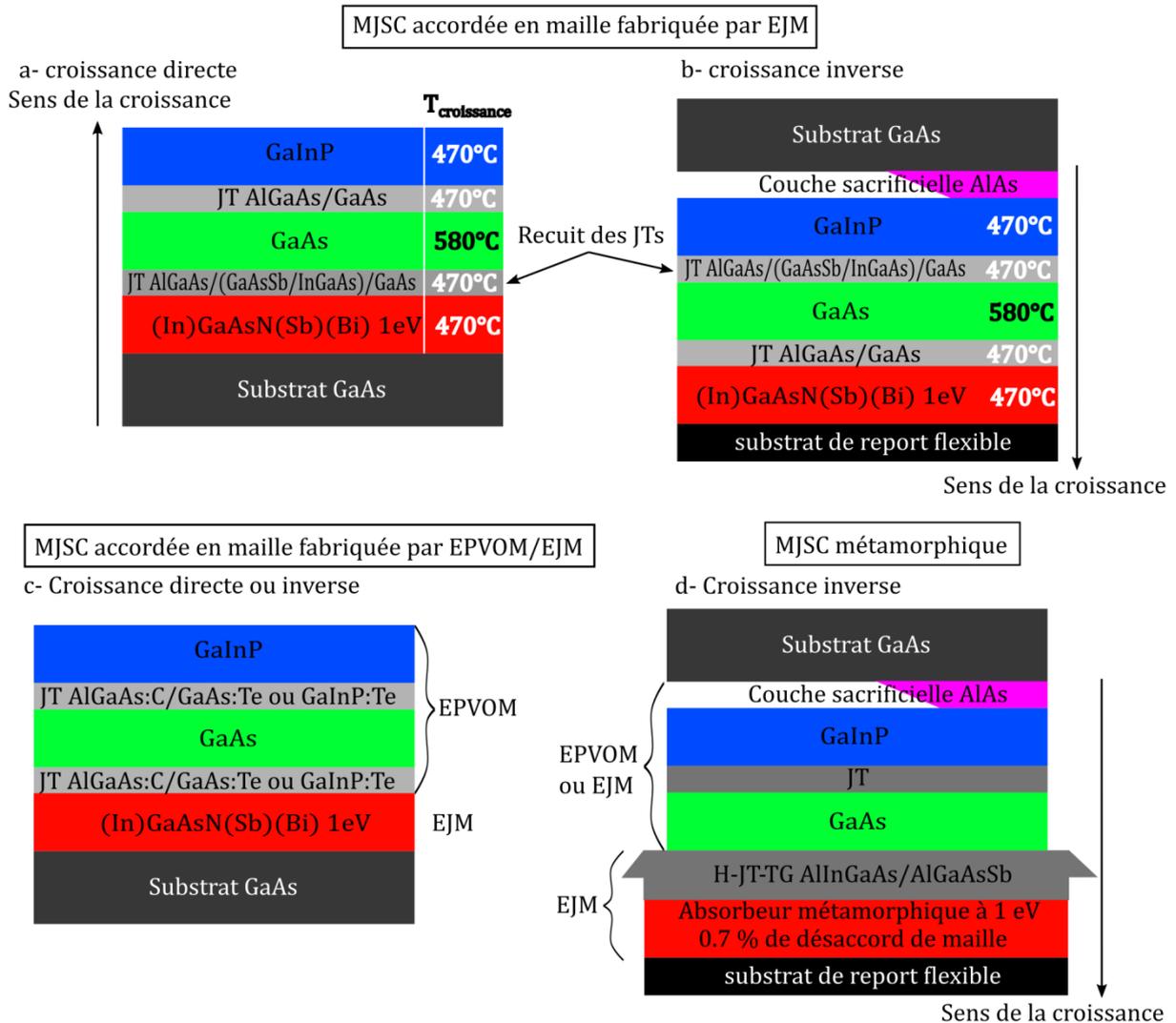


Fig. 4.VI.1.a Illustration de la croissance EJM directe d'une MJSC GaInP/GaAs/ « matériau 1 eV » accordée en maille sur GaAs. La JT qui sert d'interconnexion à l'interface « matériau 1 eV » / GaAs subit le recuit, et doit donc être une « double H-JT ». **b** Illustration de la croissance EJM inverse de la même structure, avec cette fois la JT à l'interface GaAs/GaInP qui est recuite, et doit donc être une « double H-JT ». **c** Illustration de la croissance combinée EPVOM et EJM pour la MJSC, qui permet d'utiliser les H-JTs « grand gaps » AlGaAs/GaAs ou AlGaAs/GaInP disponibles en MOVPE plutôt que les H-JTs accordées en maille sur GaAs développées dans ce travail de thèse. **d** Croissance inverse d'une cellule

métamorphique où la structure H-JT-TG est employée pour permettre l'incorporation de l'absorbeur métamorphique à 1 eV.

Indépendamment de l'approche retenue pour la fabrication des MJSCs, il apparaît qu'un effort important doit encore être fourni pour améliorer la transparence optique des JTs. Nous avons déjà montré que les épaisseurs des JTs GaAs peuvent être diminuées sans altérer les performances électriques des composants, et cette approche est susceptible d'être étendue aux « doubles H-JTs ». Nous avons aussi fabriqué des échantillons de JTs p++ AlGaAs / n++ GaAs et p++ (AlGaAs/GaAsSb) / n++ (InGaAs/GaAs) afin de limiter ces pertes optiques, et les composants sont en cours de fabrication.

Dans le cas de l'approche combinant EPVOM et EJM, le travail initié sur les H-JTs fabriquées sous la forme d'un tampon graduel à partir de l'observation n°2 sur les H-JTs InGaAs/GaAsSb est particulièrement pertinent. Ce concept permet en effet l'incorporation d'une sous-cellule métamorphique à faible désaccord de maille en GaAs_{0.93}Bi_{0.07}, matériau qui est en cours de développement au LAAS. Ceci est illustré sur la **Fig. 4.VI.1.d**, et il est par ailleurs amusant de constater que l'hétérostructure GaAsSb/InGaAs est ici employée principalement pour son désaccord de maille plutôt que pour son raccord de bandes de type II, ce qui est finalement aux antipodes de l'utilisation souhaitée au départ. Des premières structures ont été conçues, fabriquées et caractérisées par des mesures électriques et par TEM. Celles-ci confirment la faisabilité du concept, et permettent de définir une structure de H-JT-TG prometteuse, mais qui doit encore être considérablement optimisée. Un travail en amont de compréhension des mécanismes de croissance et de relaxation de ces structures métamorphiques doit aussi être effectué, en particulier à partir de la littérature et de cartographies DRX des réflexions (004) et (224) qui sont en cours de réalisation. Ce travail d'optimisation a malheureusement été interrompu par la nécessité d'une maintenance du bâti *Riber 412*, et nous avons donc choisi d'initier plutôt un travail sur les nitrures dilués et les cellules solaires pendant le temps de disponibilité du bâti restant. En effet, on peut aussi envisager de faire cette sous-cellule métamorphique à 1 eV en nitrure dilué, par exemple en In_{0.125}Ga_{0.875}As_{0.99}N_{0.01} ce qui permet d'incorporer peu d'azote dans le matériau par rapport à un nitrure dilué à 1 eV In_{0.65}Ga_{0.935}As_{0.975}N_{0.025} accordé en maille sur GaAs. Ce matériau est plus qu'une simple alternative au GaAsBi, puisque cela permet de diminuer la concentration d'azote à seulement 1% et donc de limiter la dégradation des temps de vies des porteurs minoritaires propre aux nitrures dilués [56]. Le travail préliminaire de développement de cellules solaires et de matériaux à 1 eV en nitrure dilué est présenté dans le **Chapitre 5** suivant. On peut tout de même noter les possibilités offertes par le nouveau système de suivi in-situ de courbure du LAAS dans les études rapportées dans ce chapitre, et ces possibilités ont été étendus dans le chapitre suivant.

Références du Chapitre 4

- [1] P. M. Mooney, "Deep donor levels (D_X centers) in III-V semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 3, pp. R1–R26, Feb. 1990.
- [2] D. Jung, C. A. Parker, J. Ramdani, and S. M. Bedair, "AlGaAs/GaN tunnel diode for cascade solar cell application," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 2090–2093, Aug. 1993.
- [3] I. García, I. Rey-Stolle, and C. Algora, "Performance analysis of AlGaAs/GaAs tunnel junctions for ultra-high concentration photovoltaics," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 4, p. 045101, Feb. 2012.
- [4] E. Barrigón, I. García, L. Barrutia, I. Rey-Stolle, and C. Algora, "Highly conductive p⁺⁺-AlGaAs/n⁺⁺-GaInP tunnel junctions for ultra-high concentrator solar cells: Highly conductive p⁺⁺-AlGaAs/n⁺⁺-GaInP tunnel junctions for ultra-high concentrator solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 4, pp. 399–404, Apr. 2014.
- [5] I. García *et al.*, "Metamorphic Ga_{0.76}In_{0.24}As/GaAs_{0.75}Sb_{0.25} tunnel junctions grown on GaAs substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 7, p. 074508, Aug. 2014.
- [6] O. M. Nayfeh, C. N. ChlÉirighChleirigh, J. L. Hoyt, and D. A. Antoniadis, "Measurement of Enhanced Gate-Controlled Band-to-Band Tunneling in Highly Strained Silicon-Germanium Diodes," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 29, no. 5, pp. 468–470, May 2008.
- [7] O. M. Nayfeh, C. N. Chleirigh, J. Hennessy, L. Gomez, J. L. Hoyt, and D. A. Antoniadis, "Design of Tunneling Field-Effect Transistors Using Strained-Silicon/Strained-Germanium Type-II Staggered Heterojunctions," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 29, no. 9, pp. 1074–1077, Sep. 2008.
- [8] B. Romanczyk *et al.*, "Benchmarking current density in staggered gap In_{0.53}Ga_{0.47}As/GaAs_{0.5}Sb_{0.5} heterojunction Esaki tunnel diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 21, p. 213504, 2013.
- [9] K. Vizbaras, M. Törpe, S. Arafin, and M.-C. Amann, "Ultra-low resistive GaSb/InAs tunnel junctions," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 7, p. 075021, Jul. 2011.
- [10] O. Dier, M. Sterkel, M. Grau, C. Lin, C. Lauer, and M.-C. Amann, "Tunnel junctions for ohmic intra-device contacts on GaSb-substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 12, p. 2388, 2004.
- [11] J. Knoch and J. Appenzeller, "Modeling of High-Performance p-Type III-V Heterojunction Tunnel FETs," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 4, pp. 305–307, Apr. 2010.
- [12] U. Seidel, B. E. Sağol, N. Szabó, K. Schwarzburg, and T. Hannappel, "InGaAs/GaAsSb-interface studies in a tunnel junction of a low band gap tandem solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 6723–6728, Aug. 2008.
- [13] N. Suzuki, T. Anan, H. Hatakeyama, and M. Tsuji, "Low resistance tunnel junctions with type-II heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, p. 231103, 2006.
- [14] E. Lefebvre, *Croissance métamorphique par Epitaxie par Jets Moléculaires et caractérisations physiques pour Transistor Bipolaire à Hétérojonction InP/InGaAs sur GaAs*. Thèse : Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I., 2005.
- [15] Z. J. Radzinski, B. L. Jiang, G. A. Rozgonyi, T. P. Humphreys, N. Hamaguchi, and S. M. Bedair, "Depth-dependent imaging of dislocations in heteroepitaxial layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2328–2333, Sep. 1988.
- [16] D. J. Dunstan, P. Kidd, L. K. Howard, and R. H. Dixon, "Plastic relaxation of InGaAs grown on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 26, pp. 3390–3392, Dec. 1991.
- [17] J. Tersoff, "Dislocations and strain relief in compositionally graded layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 7, pp. 693–695, Feb. 1993.
- [18] J. Tersoff, "Erratum: Dislocations and strain relief in compositionally graded layers [Appl. Phys. Lett. 62, 693 (1993)]," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 20, pp. 2748–2748, May 1994.

- [19] C. Lynch, R. Beresford, and E. Chason, "Real-time stress evolution during growth of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ metamorphic buffer layers," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 22, no. 3, p. 1539, 2004.
- [20] I. Garcia, R. M. France, J. F. Geisz, and J. Simon, "Thin, high quality GaInP compositionally graded buffer layers grown at high growth rates for metamorphic III–V solar cell applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 393, pp. 64–69, May 2014.
- [21] Y.-C. Xin *et al.*, "InAs quantum-dot GaAs-based lasers grown on AlGaAsSb metamorphic buffers," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 3, pp. 2133–2135, Aug. 2003.
- [22] R. M. France *et al.*, "Reduction of crosshatch roughness and threading dislocation density in metamorphic GaInP buffers and GaInAs solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 10, p. 103528, May 2012.
- [23] Y. Cordier, D. Ferre, J.-M. Chauveau, and J. Dipersio, "Surface morphology and strain relaxation of InAlAs buffer layers grown lattice mismatched on GaAs with inverse steps," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 166, no. 1–4, pp. 442–445, Oct. 2000.
- [24] M. J. Mori, S. T. Boles, and E. A. Fitzgerald, "Comparison of compressive and tensile relaxed composition-graded GaAsP and (Al)InGaP substrates," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 28, no. 2, pp. 182–188, Mar. 2010.
- [25] J. . Chauveau, *Influence des conditions de croissance sur la qualité structurale et la morphologie de surface de rampes à composition graduelle InAlAs sur GaAs: Application aux HEMTs métamorphiques*. Thèse : Université de Lille 1, 2001.
- [26] J. C. Harmand, T. Matsuno, and K. Inoue, "Lattice-Mismatched Growth and Transport Properties of InAlAs/InGaAs Heterostructures on GaAs Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. Part 2, No. 7, pp. L1101–L1103, Jul. 1989.
- [27] I. J. Fritz, L. R. Dawson, J. A. Olsen, and A. J. Howard, "Graded-composition buffer layers using digital AlGaAsSb alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 16, pp. 2320–2322, Oct. 1995.
- [28] J. F. Geisz *et al.*, "High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 2, p. 023502, Jul. 2007.
- [29] R. Nakao, M. Arai, W. Kobayashi, T. Yamamoto, and S. Matsuo, "1.3- μm InGaAs MQW Metamorphic Laser Diode Fabricated With Lattice Relaxation Control Based on In Situ Curvature Measurement," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 21, no. 6, pp. 201–207, Nov. 2015.
- [30] J. F. Geisz, J. M. Olson, M. J. Romero, C. s. Jiang, and A. G. Norman, "Lattice-mismatched GaAsP Solar Cells Grown on Silicon by OMVPE," 2006, pp. 772–775.
- [31] D. J. Friedman, J. F. Geisz, A. G. Norman, M. W. Wanlass, and S. R. Kurtz, "0.7-eV GaInAs Junction for a GaInP/GaAs/GaInAs(1eV)/GaInAs(0.7eV) Four-Junction Solar Cell," 2006, pp. 598–602.
- [32] R. M. France *et al.*, "Design Flexibility of Ultrahigh Efficiency Four-Junction Inverted Metamorphic Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 2, pp. 578–583, Mar. 2016.
- [33] I. Garcia *et al.*, "Metamorphic III–V Solar Cells: Recent Progress and Potential," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 1, pp. 366–373, Jan. 2016.
- [34] Geelen, "Epitaxial lift-off GaAs solar cell from a reusable GaAs substrate -." *Mater. Sci. Eng*, 1997.
- [35] W. Choi *et al.*, "A Repeatable Epitaxial Lift-Off Process from a Single GaAs Substrate for Low-Cost and High-Efficiency III-V Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, p. n/a-n/a, juin 2014.
- [36] K. W. Park *et al.*, "Improved performance of GaAs tunnel diode by embedding InAs quantum dot layer for tandem solar cells," *Appl. Phys. Express*, vol. 8, no. 6, p. 062302, Jun. 2015.
- [37] H. P. Nair, A. M. Crook, and S. R. Bank, "Enhanced conductivity of tunnel junctions employing semimetallic nanoparticles through variation in growth temperature and deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 22, p. 222104, May 2010.

- [38] M. P. Lumb *et al.*, “Double quantum-well tunnel junctions with high peak tunnel currents and low absorption for InP multi-junction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 21, p. 213907, May 2012.
- [39] J. P. Samberg *et al.*, “Effect of GaAs interfacial layer on the performance of high bandgap tunnel junctions for multijunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 10, p. 103503, 2013.
- [40] S. Lu *et al.*, “High-efficiency GaAs and GaInP solar cells grown by all solid-state molecular-beam-epitaxy,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 576, 2011.
- [41] J.-H. Oh, N. Hayakawa, and M. Konagai, “Carbon Diffusion Behavior in a GaAs Tunnel Junction with a Heavily Carbon Doped p^+ -Layer by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. Part 1, No. 10, pp. 6300–6301, Oct. 1997.
- [42] S. Ahmed, M. R. Melloch, E. S. Harmon, D. T. McInturff, and J. M. Woodall, “Use of nonstoichiometry to form GaAs tunnel junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 25, pp. 3667–3669, Dec. 1997.
- [43] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961.
- [44] E. D. Palik, Ed., *Handbook of optical constants of solids*. San Diego, Calif.: Acad. Press, 1998.
- [45] M. A. Afromowitz, “Refractive index of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$,” *Solid State Commun.*, vol. 15, no. 1, pp. 59–63, Jul. 1974.
- [46] M. Schubert, V. Gottschalch, C. M. Herzinger, H. Yao, P. G. Snyder, and J. A. Woollam, “Optical constants of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ lattice matched to GaAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 7, pp. 3416–3419, 1995.
- [47] H. C. Casey, D. D. Sell, and K. W. Wecht, “Concentration dependence of the absorption coefficient for n - and p -type GaAs between 1.3 and 1.6 eV,” *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, pp. 250–257, Jan. 1975.
- [48] N. Cavassilas, Y. Claveau, M. Bescond, and F. Michelini, “Quantum electronic transport in polarization-engineered GaN/InGaN/GaN tunnel junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 16, p. 161106, Apr. 2017.
- [49] K. Shervin, A. Mehrotra, and A. Freundlich, “Defect-induced performance enhancement in moderately dislocated (10^8cm^{-2}) GaAs tunnel diodes,” in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*, 2015, pp. 1–4.
- [50] A. G. Chynoweth, W. L. Feldmann, and R. A. Logan, “Excess tunnel current in silicon Esaki junctions,” *Phys. Rev.*, vol. 121, no. 3, p. 684, 1961.
- [51] J. E. Ayers, S. K. Gandhi, and L. J. Schowalter, “Crystallographic tilting of heteroepitaxial layers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 113, no. 3–4, pp. 430–440, 1991.
- [52] Y. Qiu, M. Li, G. Liu, B. Zhang, Y. Wang, and L. Zhao, “Investigation of crystallographic tilting in GaSb/GaAs heteroepitaxial structure by high-resolution X-ray diffraction,” *J. Cryst. Growth*, vol. 308, no. 2, pp. 325–329, Oct. 2007.
- [53] C. Lynch, E. Chason, R. Beresford, L. B. Freund, K. Tetz, and K. W. Schwarz, “Limits of strain relaxation in InGaAs/GaAs probed in real time by *in situ* wafer curvature measurement,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 073532, Oct. 2005.
- [54] A. J. Ptak, S. W. Johnston, S. Kurtz, D. J. Friedman, and W. K. Metzger, “A comparison of MBE-and MOCVD-grown GaInNAs,” *J. Cryst. Growth*, vol. 251, no. 1, pp. 392–398, 2003.
- [55] A. Tukiainen *et al.*, “High-efficiency GaInP/GaAs/GaInNAs solar cells grown by combined MBE-MOCVD technique: High-efficiency GaInP/GaAs/GaInNAs solar cells grown by combined MBE-MOCVD technique,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 24, no. 7, pp. 914–919, Jul. 2016.
- [56] S. R. Kurtz, J. F. Klem, A. A. Allerman, R. M. Sieg, C. H. Seager, and E. D. Jones, “Minority carrier diffusion and defects in InGaAsN grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 8, pp. 1379–1381, Feb. 2002.

Chapitre 5. Fabrication et caractérisation de matériaux à 1 eV et de cellules solaires GaAs

Le dernier chapitre de ce manuscrit est centré sur le travail de fabrication et de caractérisation de matériaux accordés en maille et métamorphiques à 1 eV et de leur intégration dans des cellules solaires. Un objectif majeur a été de développer au LAAS le procédé de fabrication de simples cellules solaires GaAs, décrit dans ce chapitre, ce qui est une étape indispensable avant de fabriquer des cellules solaires à 1 eV ou des MJSCs. Les nitrures dilués sont d'excellents candidats pour les absorbeurs à 1 eV principalement parce qu'ils sont accordés en maille sur GaAs. Nous montrerons dans ce contexte l'intérêt du suivi in-situ de courbure pour la croissance de ces matériaux quaternaires, pour lesquels le contrôle de la composition et donc de l'accord de maille est délicat. Enfin, nous avons étudié l'effet surfactant du Bi pendant la croissance de l'InGaAsN sur la morphologie et la PhotoLuminescence (PL) des couches et présenterons les résultats obtenus en fin de chapitre.

- Une première partie du chapitre est un état de l'art sur les nitrures dilués, orienté principalement pour les applications aux MJSCs. Comme je n'ai pas directement travaillé sur les bismures dilués, cette thématique n'est pas présentée dans ce manuscrit bien qu'elle soit au centre du développement de MJSCs au LAAS.
- Dans une seconde partie, nous présentons les différentes structures de cellules solaires monojonction réalisées et étudiées (en particulier les couches absorbantes à 1 eV). Le procédé de fabrication technologique des cellules solaires est également présenté.
- La dernière partie est centrée sur les caractérisations (effectuées à l'IRDEP par L. Lombez et E. Leite) de cellules solaires GaAs (les premières cellules III-V fabriquées au LAAS et sur les caractérisations des échantillons en alliages à nitrure dilué InGaAsN et InGaAsN(Bi)). En particulier, l'intérêt du suivi in-situ de courbure pour la croissance de nitrures dilués accordés en maille est présenté.

Les études rapportées dans ce chapitre peuvent donc être considérées comme un travail préliminaire pour le développement et la fabrication de cellules solaires et de l'absorbeur à 1 eV au LAAS, qui viennent compléter l'étude des JTs rapportée dans les chapitres précédents et le développement du GaAsBi effectué par C. Cornille, C. Fontaine et A. Arnoult au LAAS. Ainsi ces différentes études sont complémentaires, ce qui nous a permis de progresser dans notre compréhension globale et sur l'identification des points déterminants à explorer et des problèmes à résoudre pour développer des composants MJSCs performants et originaux.

Partie I. Les nitrures dilués sur GaAs

I.1 Le GaAsN et les matériaux quaternaires (In)GaAsN(Sb)

Les premiers alliages en GaAsN ont été fabriqués par EJM en 1994 par M. Kondow et al. [1]; le ternaire GaAsN ont été fabriqués avec environ 4% d'azote sur substrat GaAs en utilisant une source plasma Azote, et un très fort coefficient de courbure du gap (bowing parameter) de 18 eV est observé. En EPVOM, M. Weyers et al. [2] a réalisé la croissance de GaAsN avec ~1.5% d'azote ; une très importante réduction du gap par l'incorporation d'azote a été observée par photoluminescence. Cette réduction du gap est très intéressante pour les applications optoélectroniques en permettant d'accéder à la gamme télécom 1.3-1.55 μm , mais s'accompagne malheureusement d'une forte dégradation de la qualité du matériau avec l'augmentation de la composition en azote. Dès 1995, Kondow et al. [3] propose l'utilisation de nitrures dilués accordés en maille au GaAs en utilisant l'alliage quaternaire InGaAsN, ce qui permet de plus d'obtenir de faibles gaps tout en limitant la concentration en azote dans le matériau ainsi que les contraintes. Dès lors, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été conduites sur ces alliages pour expliquer ces propriétés exceptionnelles et pour développer les alliages et les composants optoélectroniques tels que des lasers. Le paramètre de maille du GaAsN peut être décrit avec une simple loi de Vegard et son gap s'exprime selon la formule (Eq. 5.1.1), où b est le paramètre de "bowing". Comme pour l'InGaAs, la diminution du gap avec l'incorporation d'azote dans le GaAs se fait principalement en diminuant le décalage de la bande de conduction sans que celui de la bande de valence soit affecté.

$$E_{g_{\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x}} = xE_{g_{\text{GaN}}} + (1-x)E_{g_{\text{GaAs}}} - bx(1-x) \quad (\text{Eq. 5.1.1})$$

Le gap du GaN $E_{g_{\text{GaN}}}$ est de 3.4 eV, et le paramètre de bowing peut s'exprimer semi-empiriquement en fonction de la concentration en azote selon la formule (Eq. 5.1.2), comme il est présenté par Tisch et al. [4] :

$$b(x) = 7.5 + 21.1 \exp\left(\frac{-100x}{0.26}\right) + 15.9 \exp\left(\frac{-100x}{3.3}\right) \quad (\text{Eq. 5.1.2})$$

Le diagramme du gap en fonction du paramètre de maille pour les alliages ternaires InGaAs, GaAsSb, GaAsBi et GaAsN ainsi que pour l'alliage quaternaire InGaAsN (et par extension le GaAsSbN) est représenté sur la **Fig. 5.1.1**. Pour le GaAsBi, nous avons utilisé les résultats de S. Francoeur et al. [5]. La composition de l'alliage quaternaire InGaAsN à 1 eV accordé en maille au GaAs est de ~6.5% en indium et ~2.29% en azote. Ainsi, en 1998, le premier article rapportant la photoluminescence vers ~1.3 μm de puits InGaAsN/GaAs fabriqués par EJM est publié par Xin et al. [6] , et des résultats similaires sont obtenus par MOCVD ou CBE [7] [8] cette même année.

Une étude théorique du gap de ses alliages accordés en maille sur GaAs et sur InP basée sur la méthode des pseudopotentiels est proposée en 1999 par L. Bellaïche [9]. Cette même année, W. Shan et al. [10] propose le modèle de "band anticrossing" permettant d'expliquer cette réduction importante du gap dans l'InGaAsN. Ce modèle a largement été

utilisé depuis, et en particulier au LAAS et au LPCNO pendant les travaux de H. Carrère [11] [12].

Dès 1999, les premiers alliages GaAsSbN de faibles gaps accordés en maille sur GaAs sont développés par EJM au LPN par G. Ungaro et al. [13]. Bien que les deux matériaux InGaAsN et GaAsSbN se comportent de manière très similaire en ce qui concerne le paramètre de maille et la diminution du gap, l'ajout de Sb et de N dans le GaAs permet de jouer respectivement sur les offsets de la bande de valence et de conduction. Bien que la croissance soit rendu particulièrement complexe par le contrôle de la composition de 3 éléments V, cela rend l'alliage GaAsSbN très prometteur pour les puits GaAsSbN/GaAs émettant à des longueurs d'onde proches de 1.55 μm (il est moins adapté pour les puits émettant à 1.3 μm , car le confinement dans la BC est moins marqué que pour l'InGaAsN). De plus, une étude de J.C. Harmand et al. de 2000 [14] montre que l'incorporation d'azote en EJM est favorisée dans le GaAsSbN par rapport au GaAsN ou à l'InGaAsN. La supériorité de l'alliage GaAsSbN sur l'InGaAsN est alors démontrée en 2001 par J. C Harmand et al. [15] sur l'émission de puits quantiques à 1.3 μm , avec une intensité PL bien supérieure pour le GaAsSbN que pour l'InGaAsN. Ces études du GaAsSbN sont synthétisées dans [16].

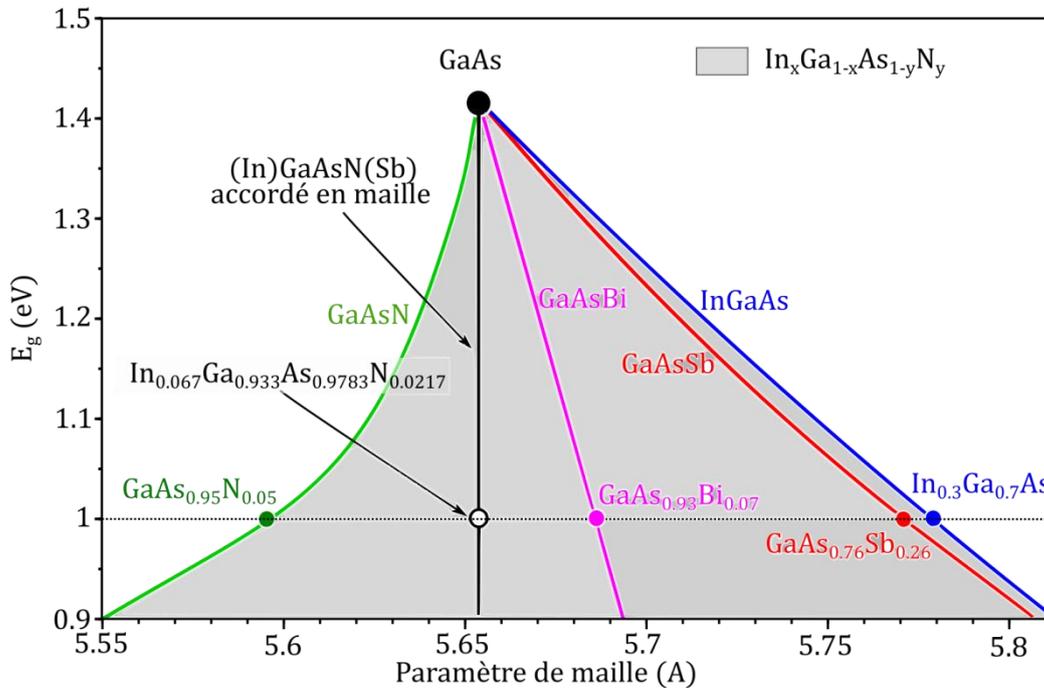


Fig. 5.1.1 Diagramme du gap en fonction du paramètre de maille pour les alliages ternaires InGaAs (en bleu), GaAsSb (en rouge), GaAsBi (en mauve) et GaAsN (en vert) ainsi que pour l'alliage quaternaire InGaAsN (zone grise) (et par extension pour le GaAsSbN, en enlevant la partie grisée entre la courbe rouge et la courbe bleue).

Les premiers composants optoélectroniques à base de nitrures dilués ont été ainsi fabriqués dès 1995 : il s'agit principalement de diodes lasers (Kondow et al. (1999) [17], Reinhardt et al. (2000) [18] par exemple) et de VCSELs (Ellmers et al. (1999) [19] par exemple).

En EJM à sources solides, les conditions habituelles de croissance de ces alliages sont une température de croissance relativement basse ([450-480°C]), une vitesse de croissance proche de 0.5 $\mu\text{m/h}$ et un ratio V/III élevé ([7-10]).

1.2 Cellules solaires MJSCs à base d'InGaAsN

Comme pour les applications télécoms, les nitrures dilués apparaissent comme des matériaux idéaux pour la réalisation de MJSCs sur GaAs, puisqu'ils ont un faible gap tout en étant accordés en maille au GaAs. Ainsi, dès 1998, les premières cellules solaires en InGaAsN de gap 1 eV sont rapportées dans la littérature par Friedman et al. [20]. Ces composants, fabriqués par EPVOM, présentent bien une photoréponse à 1 eV mais souffrent d'une très faible réponse spectrale (EQE External Quantum Efficiency), à cause des faibles durées de vie des porteurs minoritaires. En effet, malgré le potentiel des nitrures dilués et donc l'engouement autour de ce matériau, il apparaît vite que l'incorporation d'azote dans le GaAs s'accompagne d'une forte détérioration de ses propriétés optoélectroniques par la création de centres de recombinaisons (Kudrawiec et al. [21]), ce qui est visible en particulier par des caractérisations DLTS (Kwon et al. [22], Kaplar et al. [23]). Ces niveaux profonds ne sont pas tous identifiés, mais il a été montré la formation d'antisites AsGa [24], d'atomes N interstitiels [24] [25] [26], de doublet liant N-N [27], et de lacunes de Ga [28].

Ces niveaux profonds limitent les performances des composants télécoms, et ils sont peut-être même encore plus critiques pour les cellules solaires où des épaisseurs plus grandes (quelques microns) sont requises. Ainsi, Kurtz et al. [29] montrent en 2005 que les performances de cellules solaires InGaAsN fabriquées par EPVOM sont très fortement dégradées dès l'incorporation d'une très faible quantité d'azote (même en quantité suffisamment négligeable pour ne pas avoir d'effet significatif sur le gap du matériau).

L'utilisation des nitrures dilués dans les cellules solaires ne peut être donc possible que si la qualité du matériau est suffisamment améliorée. Pour cela, la technique des recuits (typiquement à une température de 700°C) est souvent employée, puisqu'elle permet une « guérison » partielle du matériau. Une comparaison de cellules solaires InGaAsN avant/après recuit est proposée en 2007 par Khan et al. [30], et montre clairement l'intérêt de cette procédure. Une autre technique d'amélioration de la qualité du matériau est l'hydrogénation pour passiver les défauts, principalement utilisée par Fukuda et al. [31], [32]. Enfin, la solution principalement retenue est d'incorporer de l'antimoine dans le InGaAsN, et donc de fabriquer des cellules solaires à base d'InGaAsSbN voir de GaAsSbN. Nous présentons un état de l'art de ces travaux dans la section suivante.

Retenons tout de même la sensibilité du matériau InGaAsN aux conditions de croissance EJM, et en particulier au rapport V/III : le travail de Langer et al. de 2015 [33] montre en effet une EQE optimale de cellules solaires InGaAsN pour un rapport V/III de ~ 7.5 , qui chute drastiquement quand on réduit le rapport à ~ 7 .

1.3 Cellules solaires MJSCs à base de (In)GaAsSbN

Comme évoqué précédemment, le GaAsSbN présente des propriétés très similaires à l'InGaAsN, mais avec une qualité de matériau et avec un taux d'incorporation d'azote supérieur. L'antimoine, bien qu'il s'incorpore dans le matériau, agit en effet comme un surfactant pendant la croissance, permettant de promouvoir la croissance 2D même si des

forts taux d'In et N sont utilisés, de diminuer la rugosité de surface et dans le cas de l'alliage quaternaire InGaAsSbN d'augmenter l'incorporation en In avant la séparation de phase.

La communauté des cellules solaires s'est donc tournée rapidement vers ces nitrures dilués à base d'antimoine, et des performances bien supérieures à celles des cellules solaires InGaAsN ont été rapidement obtenues. Ainsi, dès 2007, Jackrel et al. [34] rapporte la croissance de cellules solaires InGaAsSbN de performances suffisantes pour être incorporées en tant que sous-cellule à 1 eV dans une MJSC GaInP/GaAs/InGaAsSbN. Ceci est suivi en 2012 par un record du monde du photovoltaïque à 43.5% [35] détenu par Solar Junctions (dépassé depuis par les 46.1 % de Soitec/CEA/Fraunhofer, et par les 45.2% des cellules métamorphiques du NREL), qui démontre ainsi le potentiel de ces nitrures dilués pour les applications photovoltaïques.

1.4 L'effet surfactant du Bismuth

Les très bons résultats obtenus par les cellules solaires en (In)GaAsSbN sont en partie liés à l'effet surfactant de l'Antimoine pendant la croissance du matériau. D'autres surfactants existent, en particulier le Tellure et le Bismuth. L'effet surfactant du Te a été observé sur la croissance de boîtes quantiques InAs sur GaAs [36], et permet d'augmenter l'épaisseur critique à partir de laquelle elles se forment de 1.8 monocouches à ~6 monocouches. L'effet surfactant du Bi pendant la croissance de GaAs et d'InGaAs permet de diminuer la rugosité de surface et d'augmenter l'intensité PL des matériaux [37].

L'effet surfactant du Bismuth pour la croissance d'(In)GaAsN a finalement peu été étudié, et à notre connaissance seulement deux études sont rapportées dans la littérature : celle de Tixier et al. en 2003 [38] et celle de Young et al. en 2005 [39]. Dans les deux cas, l'utilisation du surfactant Bismuth augmente significativement l'intensité PL des matériaux et diminue la rugosité de surface, et permet donc d'améliorer la qualité du nitrure dilué. Il est à noter que contrairement à l'Antimoine, le Bismuth ne s'incorpore pas dans le matériau InGaAsN aux températures usuelles de croissance de 450-480°C. L'incorporation de GaAsBi se fait à très basse température (~350°C), et l'optimisation de cette incorporation est en cours au LAAS. En ce sens, le Bismuth agit comme un réel surfactant, puisqu'il assiste uniquement la croissance sans s'incorporer dans les matériaux.

1.5 Conclusion

Les alliages quaternaires et quaternaires à base de nitrure dilué InGaAsSbN, connus et développés depuis les années 90, sont d'excellents candidats pour servir d'absorbant à 1 eV dans les MJSCs sur substrat GaAs. C'est en effet les seuls matériaux à 1 eV qui peuvent être accordés en maille sur GaAs, et des rendements de 43.5% ont ainsi pu être atteints pour des cellules solaires 3 jonctions GaInP/GaAs/InGaAsSbN. Il est montré que l'incorporation d'Antimoine dans l'InGaAsN, voir l'utilisation de matériaux GaAsSbN, est bien plus favorable pour les applications photovoltaïques que l'alliage InGaAsN seul. Ceci peut être en partie attribué à l'effet surfactant de l'Antimoine pendant la croissance. L'InGaAsN en utilisant le Bismuth en tant que surfactant est donc potentiellement très intéressant pour les MJSCs, bien qu'il ne soit que peu étudié dans la littérature.

Partie II. Epitaxie et fabrication technologique de cellules solaires accordées en maille sur GaAs

II.1 Les structures et l'épitaxie des cellules solaires

II.1.a. Cellules solaires GaAs

La thématique des cellules solaires III-V étant relativement nouvelle au LAAS, nous avons utilisé des structures de cellules solaires sur la base de celles de la littérature et d'expériences de mon précédent stage de master, et un procédé de fabrication technologique a ainsi pu être développé. Pour les cellules solaires GaAs, nous sommes ainsi inspirés de structures développées avec J. Decobert et R. Cariou pendant un précédent stage au 3-5 Lab, et qui sont présentées dans la thèse de R. Cariou [40]. L'architecture de ces structures était fondée sur l'article de A. van Geelen et al. [41] publié en 1997 avec des composants atteignant une efficacité de 23.9%. Nous avons obtenu au 3-5 Lab des rendements de 20.2 % en utilisant du GaInP pour la couche *window* de la cellule solaire au lieu d'une couche en AlGaAs comme présenté dans [41]. Ceci a permis d'éviter l'oxydation de la *window* en $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ qui dégradait fortement les performances du composant avec une efficacité de seulement 9.86 %. Il est fort probable que l'oxydation ait été favorisée par le dépôt sur la couche d'AlGaAs d'un empilement anti-reflet (ARC) par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) avec un plasma O_2 . De manière générale, l'utilisation de matériaux phosphorés AlInP et/ou GaInP pour les barrières des cellules solaires GaAs semble nettement améliorer leur rendement, avec par exemple 26% atteint par S. Lu et al en 2011 [42]. Nous ne possédons malheureusement pas de source de phosphore sur le bâti EJM du LAAS, ce qui nous contraint à utiliser une *window* en AlGaAs, et en particulier prendre des précautions pour le dépôt de l'ARC. La structure est présentée sur la **Fig. 5.II.1.a**. La *BSF* est de 100 nm en $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}:\text{Si}$ (dopage de type n de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), la base est en $\text{GaAs}:\text{Si}$ ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) de 3000 nm d'épaisseur, l'émetteur est $\text{GaAs}:\text{C}$ ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et la *window* est en $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}:\text{C}$ ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) recouverte d'un cap layer de 300 nm en $\text{GaAs}:\text{C}$ ($1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). L'échantillon est référencé par SC-GaAs.

II.1.b. Cellules solaires en nitrure dilué accordé en maille sur GaAs

De la même manière que pour les structures présentées dans la **Partie V** du chapitre précédent, les cellules solaires à 1 eV ont été fabriquées dans le bâti Riber 412 proche de sa maintenance et en particulier avec des cellules As quasiment vides. Ceci est d'autant plus problématique que l'épitaxie EJM de nitrures dilués nécessite des ratio V/III élevés (~7 à 10), et qu'un certain nombre d'échantillons de calibration doivent être préalablement réalisés avant de faire l'épitaxie d'une structure "composant". Nous avons donc choisi de nous limiter à l'étude de l'effet surfactant du Bi sur l'InGaAsN à 1 eV ($\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.935}\text{As}_{0.975}\text{N}_{0.025}$) avec deux structures de cellules solaires. Les deux composants sont respectivement référencés par SC-InGaAsN et SC-InGaAsN(Bi). En se basant sur le savoir-faire conséquent du LAAS sur les nitrures dilués (bien que les dernières couches de InGaAsN à 1 eV aient été fabriquées sur le bâti Riber 32 en 2002 pendant la thèse de H. Carrère [43]) et sur l'état de l'art, les conditions de croissance choisies sont une température de ~470°C et un ratio V/III de ~7, ce dernier rapport étant plutôt « bas » pour ces matériaux. Pour obtenir ce ratio, la vitesse de croissance a été réduite de 0.5 $\mu\text{m/h}$ à 0.3 $\mu\text{m/h}$.

L'étude a principalement pour but de montrer l'intérêt du suivi in-situ de courbure pour le contrôle de l'accord de maille de ces matériaux quaternaires, fabriqués en utilisant une

source plasma RF N₂ à vanne pour l'azote. Les instabilités éventuelles du plasma et donc de la concentration en N peuvent être corrigées en direct à partir du suivi de courbure in-situ. De plus, le système de RHEED synchrone développé par A. Arnoult au LAAS permet un suivi in-situ de l'intensité des raies, ce qui donne directement des informations sur la qualité du matériau.

La structure des cellules solaires accordées en maille à 1 eV est issue de l'état de l'art [33]. Il s'agit d'une jonction nip, dont la structure est présentée sur la **Fig. 5.II.1.b**. L'absorbeur à 1 eV de 1 µm d'épaisseur est non-intentionnellement dopé (N.I.D) et est entouré de couches de GaAs de 200 nm d'épaisseur de type n et de type p dopées à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Une *window* Al_{0.4}Ga_{0.6}As:C ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de 40 nm et un *cap layer* GaAs:C ($1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sont ensuite ajoutés.

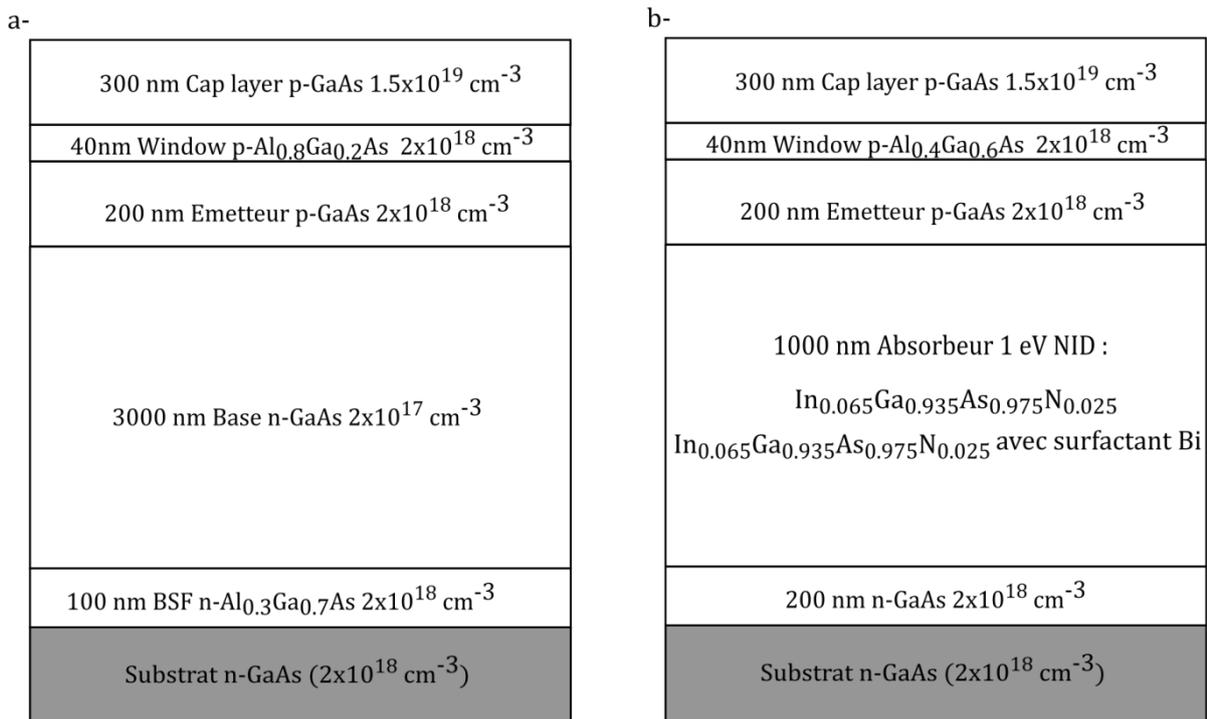


Fig. 5.II.1.a Structure de cellule solaire GaAs (SC-GaAs) .**b** Structure des cellules solaires à 1 eV accordées en maille (SC-InGaAsN et SC-InGaAsN(Bi)).

Le suivi in-situ de courbure simplifie énormément la calibration de la composition du quaternaire, qui n'est pas aisée de manière générale. En effet, pour les premières couches de nitrure dilué réalisées au début de la thèse et donc avant que le suivi in-situ de courbure ne soit développé au LAAS, nous avons besoin de fabriquer et d'analyser par DRX plusieurs super-réseaux InGaAs et GaAsN. Lorsque les concentrations visées en In et N étaient calibrées, celles-ci devaient être à nouveau corrigées pour le quaternaire InGaAsN. Le développement de ces nitrures dilués était donc plutôt laborieux, et pas forcément précis et fiable. Grâce au suivi in-situ de courbure, la calibration des compositions est énormément simplifiée : il suffit de faire une couche pseudomorphique avec la concentration voulue en In et d'augmenter progressivement la concentration en N dans la couche InGaAsN en ajustant la vanne, le débit de N₂ et la puissance de la cellule plasma pour obtenir l'accord de maille visible par un plateau sur le suivi in-situ de courbure (contrainte incrémentale nulle). Cette procédure est présentée sur la **Fig. 5.II.2**.

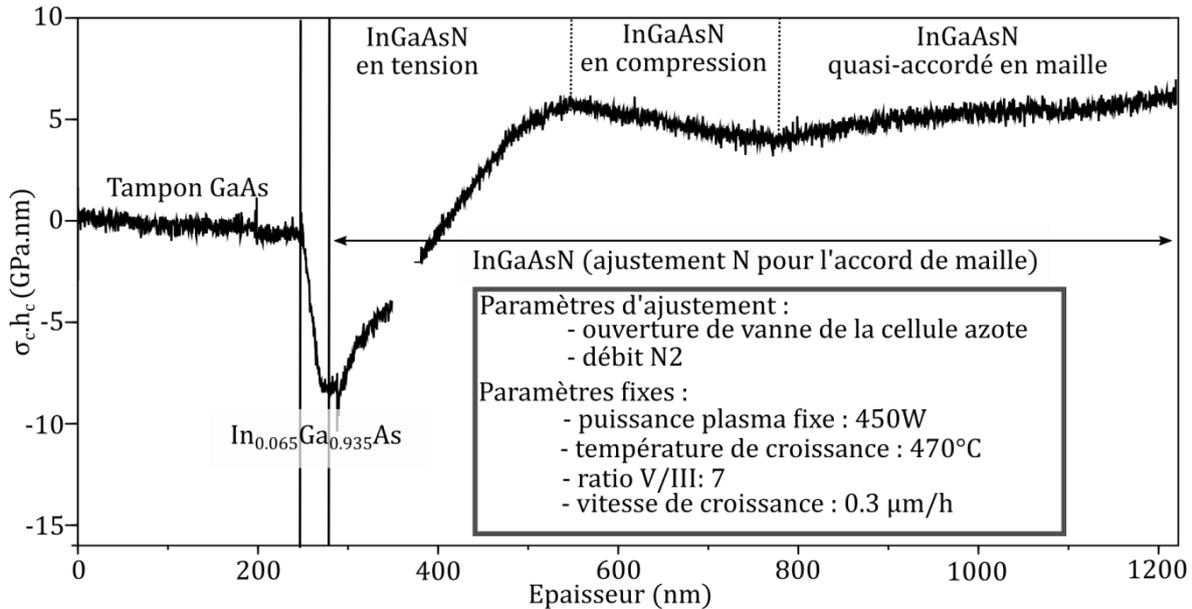


Fig. 5.II.2 Courbe de suivi in-situ de courbure d'un échantillon de calibration de $In_{0.065}Ga_{0.935}As_{0.975}N_{0.025}$ (Attention, l'échelle en ordonnées est très différente de celle des autres courbes présentées jusqu'à maintenant dans le manuscrit). Un puits en $In_{0.065}Ga_{0.935}As$ est d'abord épitaxié ce qui entraîne une pente linéaire négative. Un flux d'azote atomique trop important est ensuite envoyé sur l'échantillon, et le quaternaire $InGaAsN$ est donc contraint en tension (un problème logiciel a fait perdre l'acquisition de quelques points sur la courbe vers 350 nm). L'ouverture de la vanne azote et le débit N2 dans la cellule plasma sont alors ajustés pour atteindre une contrainte incrémentale nulle et donc la concentration en N nécessaire à l'accord de maille.

Les conditions de la cellule plasma N2 utilisées pour obtenir l'accord de maille du quaternaire sont une puissance de 450 W, une ouverture de vanne autour de 50% et un débit de ~0.25 sccm. Ces conditions sont légèrement ajustées pour compenser les instabilités du plasma pendant la croissance, ce qui est présenté en **Partie III**.

II.2 Le procédé de fabrication technologique des cellules solaires

Les étapes technologiques de fabrication de cellules solaires III-V "standards" (i.e sans report sur substrat, sans texturation de l'ARC etc...) ne sont pas très compliquées : il s'agit principalement d'une métallisation de la face arrière, d'une photolithographie suivie d'un dépôt métallique et d'un lift-off pour la grille en face avant, d'une gravure d'isolation méso des flancs de la cellule solaire, et d'une gravure sélective du *cap layer* jusqu'à la couche *window* AlGaAs. Cette dernière gravure, que nous effectuons par une solution d'attaque sélective acide citrique/H₂O₂ permet de révéler la *window* à la lumière incidente tout en conservant le *cap layer* sous les contacts de grille pour faire de bons contacts ohmiques. Il est préférable d'ajouter un ARC au-dessus de la structure pour diminuer la réflectance de la cellule solaire (de l'ordre de 20 à 30% sur tout le spectre solaire pour une cellule GaAs avec "window" Al_{0.8}Ga_{0.2}As de ~30 nm). Au LAAS, un ARC bi-couche SiNx/SiOx peut être déposé par ICPECVD, avec les risques de dégradation de la *window* AlGaAs que nous avons mentionnés dans la section II.1.a. En implémentant un simple modèle optique sous scilab, on peut montrer que l'épaisseur optimale du bi-couche pour obtenir une puissance réfléchiée minimale sur le domaine d'absorption du GaAs est de 60 nm SiNx et 80 nm SiOx. La structure d'un composant de cellule solaire GaAs est présentée sur la **Fig. 5.II.3.a**. Dans la

conception du masque, différentes tailles de cellules et espacements de grille ont été intégrées. Il s'agit de cellules carrées de 0.25 cm² et de 1 cm², avec des espacements de grille de 100 , 200 et 300 μm. Une photographie de cellule solaire GaAs est présentée sur la **Fig. 5.II.3.b**. Nous avons donc utilisé ce procédé technologique pour fabriquer les cellules solaires GaAs, les cellules solaires à 1 eV et les cellules solaires métamorphiques. Chacune de ces étapes est cependant critique pour préserver le bon fonctionnement et des performances optimales du composant. Dans le cadre de cette thèse, il ne s'agit cependant que d'un premier développement technologique, qui n'a pas pu aboutir faute de temps à une optimisation des performances du composant fabriqué.

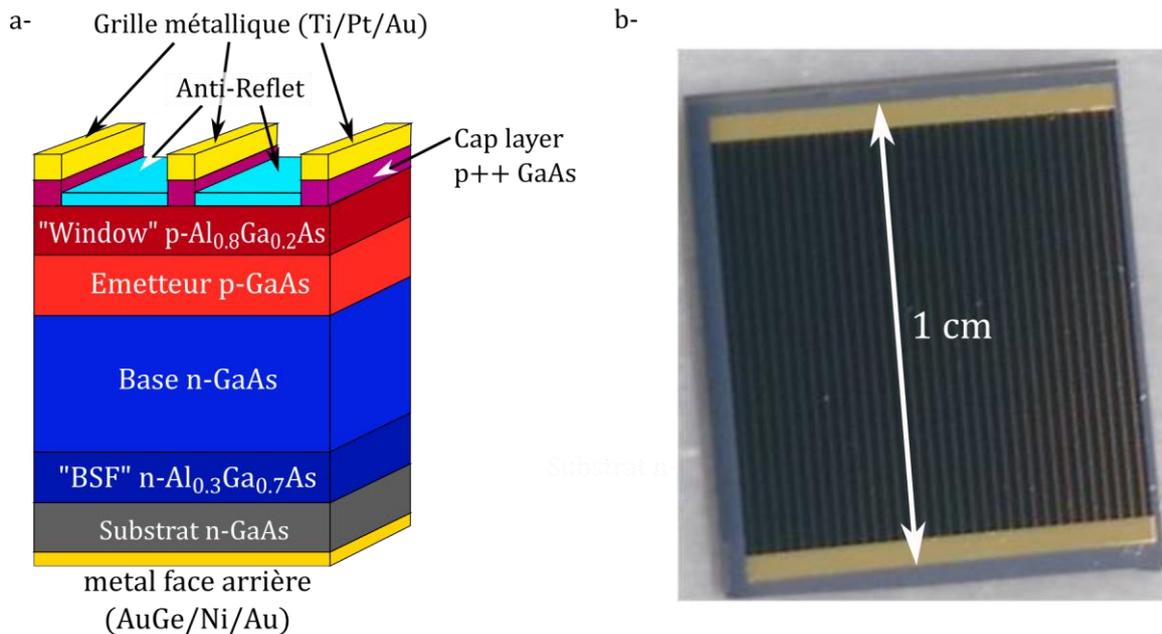


Fig. 5.II.3.a Illustration de la structure d'une cellule solaire GaAs après fabrication des composants .b Image d'une cellule solaire GaAs de 1 cm², prête à être caractérisée.

II.3 Conclusion

Nous avons développé un procédé de fabrication technologique de cellule solaire qui est validé sur une structure de cellule solaire GaAs dont les caractérisations sont présentées dans la partie suivante. Des contraintes matérielles nous ont conduits à limiter les échantillons à base de nitrure dilué, et nous avons donc d'abord choisi de montrer l'intérêt du suivi in-situ de contrainte et du surfactant Bi pour la croissance de l'InGaAsN. Ainsi, les paramètres de croissance n'ont pas été optimisés (à part pour les concentrations de l'alliage), de même que la structure des cellules solaires. De plus, nous avons dû faire une impasse sur le matériau GaAsSbN, bien qu'il s'avère être un très bon candidat pour les cellules solaires d'après l'état de l'art de la **Partie I**. Notre étude des nitrures dilués, présentée dans la **Partie III**, constitue donc une première étape pour le développement de cellules solaires à 1 eV au LAAS qui permettra d'orienter les études suivantes.

Partie III. Caractérisation de cellules solaires GaAs et de nitrures dilués à 1 eV accordés en maille sur GaAs

III.1 Caractérisation de cellules solaires GaAs

La fabrication de cellules solaires GaAs de rendement acceptable est une étape indispensable du développement de l'activité PV III-V au LAAS. A partir du procédé décrit dans la section II.2, nous avons donc fabriqué une série de cellules solaires GaAs. Comme évoqué précédemment, l'absence de source de Phosphore sur les bâtis du LAAS est un véritable problème pour ces composants, en particulier à cause du risque d'oxydation de la "window" en AlGaAs. La dégradation pouvant être encore plus marquée par le dépôt ICPECVD de l'ARC, une partie des cellules solaires est fabriquée sans ARC.

III.1.a. Caractérisation des composants

Pour comparer ces cellules solaires, nous utilisons comme références la cellule solaire GaAs de A. van Geelen et al. [41] et la structure optimisée par la *window* GaInP fabriquée pendant mon stage au III.V Lab et rapportée dans la thèse de R. Cariou [40]. Les caractéristiques J - V de nos meilleures cellules solaires GaAs sans/avec ARC mesurées à l'IRDEP avec un simulateur solaire Newport classe 3A et un spectre AM1.5G (1-soleil) sont présentées sur la Fig. 5.III.1.a. Sur la Fig. 5.III.1.b, les mesures d'EQE (External Quantum Efficiency) des deux composants avec/sans ARC sont aussi présentées.

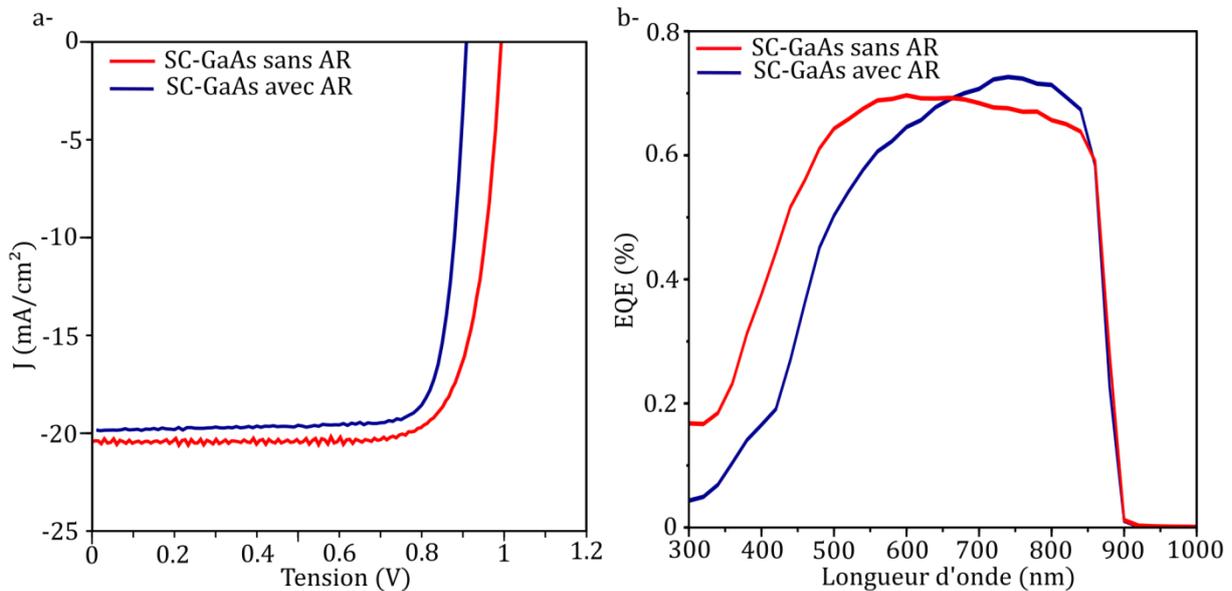


Fig. 5.III.1.a Mesures J - V sous illumination des meilleurs composants de cellules solaires GaAs sans ARC (en rouge) et avec ARC (en bleu). **.b** Réponses spectrales (EQE) correspondantes.

Un récapitulatif des valeurs de J_{sc} , V_{oc} , FF et d'efficacité de ces composants expérimentaux et des composants "références" est présenté dans le **Tableau 5.III.1**.

Référence /Dimension du composant	Avec/sans ARC	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	efficacité
SC-GaAs 0.25 cm ²	sans	0,99	20.40	78,46	15,90
SC-GaAs 0.25 cm ²	avec	0,91	19.80	82,37	14,85
Référence [40] 0.25 cm ²	avec	1.01	26.70	74.70	20.20
Référence [40]	avec	1.04	27.15	84.50	23.90

Tableau 5.III.1 Récapitulatif des caractéristiques électriques et des efficacités mesurées des meilleures cellules solaires avec/sans ARC.

III.1.b. Discussion

L'objectif initial de fabriquer des cellules solaires III-V de rendement acceptable est atteint, avec des rendements maximaux de l'ordre de 16% pour les cellules GaAs sans AR. Pour ce composant sans ARC, le V_{oc} et le FF sont plutôt bons par rapport aux références. Le courant de court-circuit J_{sc} est par contre faible, probablement à cause des pertes en réflexion de la cellule. A partir de l'EQE, on peut estimer l'IQE du composant et donc avoir une idée de l'efficacité du composant si un ARC idéal (reflectance de 0% de la cellule) est ajouté. Pour cela, on suppose une absorption totale dans le composant (hypothèse justifiable car l'épaisseur de GaAs est importante) et on calcule la réflectance de la cellule sur le domaine spectral d'absorption du GaAs en prenant en compte l'interface *window* AlGaAs/emetteur-base GaAs. Les indices optiques utilisés pour le GaAs sont tirés de Palik [44], et ceux de l' $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ sont issus de D. E. Aspnes et al. [45]. La réflectance calculée est donnée sur la **Fig. 5.III.2** avec la transformation de l'EQE en IQE.

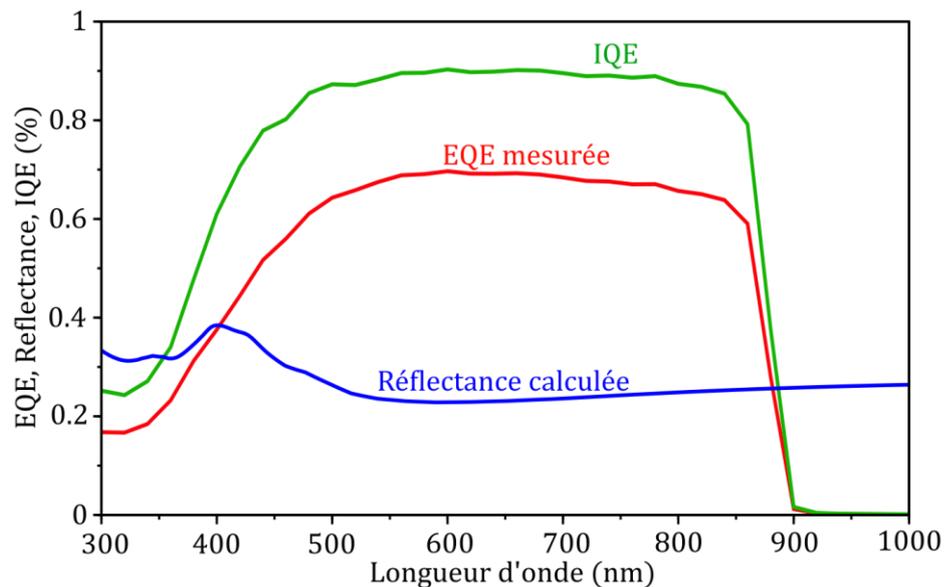


Fig. 5.III.2.a Transformation de l'EQE en IQE à partir de la réflectance calculée de la cellule solaire GaAs sans ARC.

A partir de l'IQE, la densité de courant d'un composant avec un AR idéal peut être aisément estimée, et est de 27.5 mA/cm² dans notre cas. L'efficacité du composant recalculée à partir des valeurs expérimentales de V_{oc} et de FF est alors de ~21.4%. On constate donc que l'absence d'ARC induit une perte absolue dans le rendement de ~5.4%, et que environ 5 à 10% d'efficacité supplémentaire reste à être gagné en retravaillant sur

l'architecture de la structure (dopage, épaisseurs des couches) et la conception du composant (masque, facteur d'ombrage, procédé technologique, pertes résistives). Néanmoins, pour un premier essai de fabrication, le composant sans AR dépasse les 15% d'efficacité et pourrait dépasser la barrière "symbolique" des 20% en ajoutant un AR, ce qui est très prometteur.

Il apparaît que nos cellules solaires GaAs avec ARC sont moins bonnes que celles sans ARC, avec un rendement maximal de 14.85% au lieu de 15.92%. L'AR a donc diminué les performances des cellules solaires, et les mesures EQE (**Fig. 5.III.1.b**) montrent en effet une bien meilleure réponse spectrale à faible longueur d'onde pour le composant sans AR que pour celui avec ARC. Pour les longueurs d'ondes proches de ~850 nm et donc de la limite d'absorption du GaAs, l'ARC semble en revanche augmenter l'EQE du composant. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'origine de la dégradation des performances par l'ajout de l'ARC : (i) la dégradation de la couche *window* par le dépôt ICPECVD, (ii) un contraste d'indice pas suffisamment élevé entre les couches SiNx et SiOx qui limite donc l'efficacité de l'ARC, (iii) une mauvaise calibration des épaisseurs et/ou une mauvaise connaissance des indices optiques des matériaux de l'ARC (des dérives d'épaisseurs et de stœchiométrie ont été constatées sur la machine de dépôt IPECVD du LAAS, qui n'est pas conçue pour faire des dépôts contrôlés de faibles épaisseurs). Ces hypothèses seront prochainement testées, mais de nombreuses autres techniques et/ou matériaux existent pour faire des ARC de qualité acceptable, donc cette étape ne constitue très probablement pas un verrou technologique pour le développement de cellules solaires. On peut donc être optimiste sur la faisabilité d'obtenir prochainement des cellules solaires GaAs de rendements supérieurs à 20% au LAAS.

III.2 Le suivi in-situ de courbure pour les nitrures dilués

Le contrôle de la composition des quaternaires nitrures dilués est délicat, principalement à cause des instabilités de la cellule plasma azote. En effet, à cause de l'effet important de l'incorporation d'azote dans le GaAs sur le gap et le paramètre de maille, nous ne disposons que d'une très faible marge de manœuvre sur la concentration en azote pour viser un gap de 1 eV et le paramètre de maille GaAs. La problématique est d'autant plus compliquée pour les MJSCs, car des couches épaisses (de 500 nm à 3 μm) et très homogènes sont requises. Être capable de corriger les instabilités du plasma et donc la concentration en azote du quaternaire InGaAsN en temps réel est donc très intéressant. Le système de suivi in-situ de courbure du LAAS, suffisamment sensible pour détecter de très faibles contraintes incrémentales, peut s'avérer être un précieux allié pour la croissance de ce type de matériaux. Les cellules d'effusion In et Ga étant à priori bien plus stables que les cellules plasma, on peut donc raisonnablement supposer que les variations de courbure sont uniquement dues à des variations de concentrations en N dans les quaternaires.

III.2.a. Contrôle de l'accord de maille pendant la croissance EJM

Les courbes de suivi in-situ de courbure des cellules solaires PIN en InGaAsN et en InGaAsN(Bi) sont respectivement présentées sur les **Fig. 5.III.3.a** et **.b**.

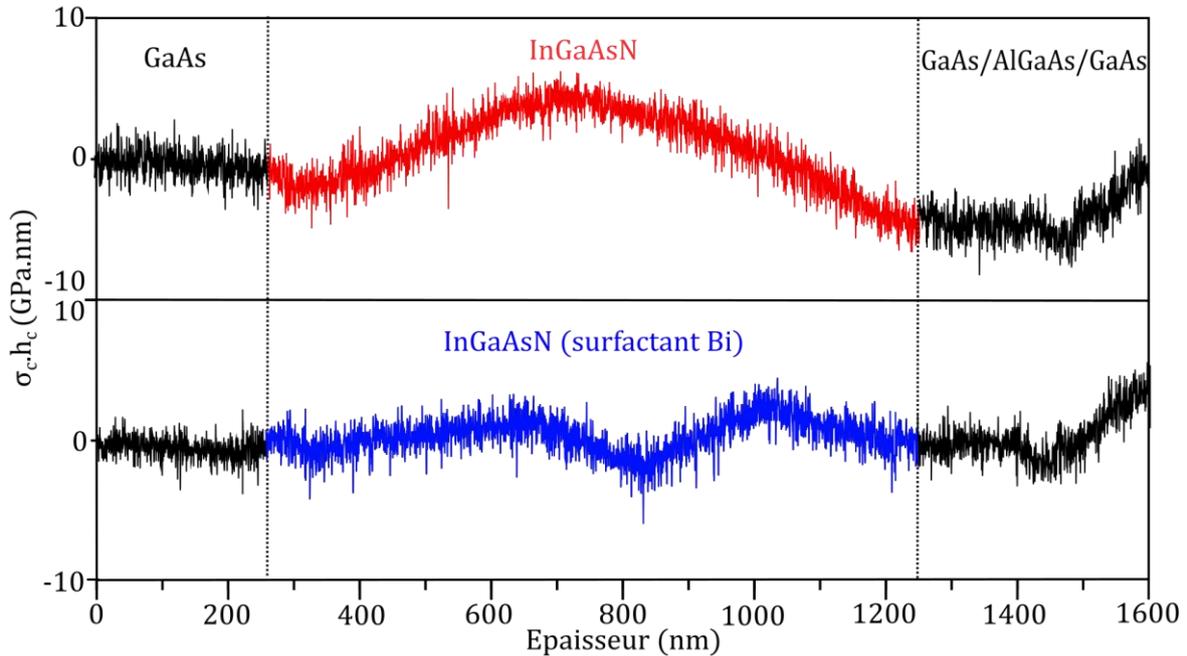


Fig. 5.III.3.a Courbe de suivi in-situ de courbure pour l'échantillon SC-InGaAsN et de l'échantillon SC-InGaAsN(Bi).

Comme il est visible sur la **Fig. 5.III.3.a**, la sensibilité de l'appareil nous permet de détecter et de corriger des variations de contrainte incrémentale de l'ordre de 2 GPa.nm. Une première observation des courbes de suivi in-situ de courbure montre que l'on est globalement très proche de l'accord de maille dans les deux cas, mais que des corrections en temps réel doivent être impérativement effectuées sur la vanne azote pour corriger les dérives du plasma azote. On constate que la couche d'InGaAsN est moins homogène donc que son désaccord de maille est globalement plus important que celle de InGaAsN(Bi), avec des variations globales respectives de $\sigma_c \cdot h_c$ de $|15 \text{ GPa.nm}|$ et de $|8 \text{ GPa.nm}|$.

Le plus « grand » désaccord de maille « global » de l'échantillon SC-InGaAsN par rapport à celui de SC-InGaAsN(Bi) est visible qualitativement sur les diffractogrammes des **Fig. 5.III.6.a** et **Fig. 5.III.6.b** qui sont exposés dans la section suivante, avec l'apparition d'un pic satellite à $2 \text{ Thêta} \approx 66.15^\circ$ dans un cas (SC-InGaAsN) alors que ce pic n'est pas visible dans l'autre cas (SC-InGaAsN(Bi)). De manière générale, les analyses DRX confirment le très faible désaccord de maille des deux échantillons, et montrent donc l'avantage qu'offre le système de suivi de courbure pour corriger en temps réel les variations de concentration en azote.

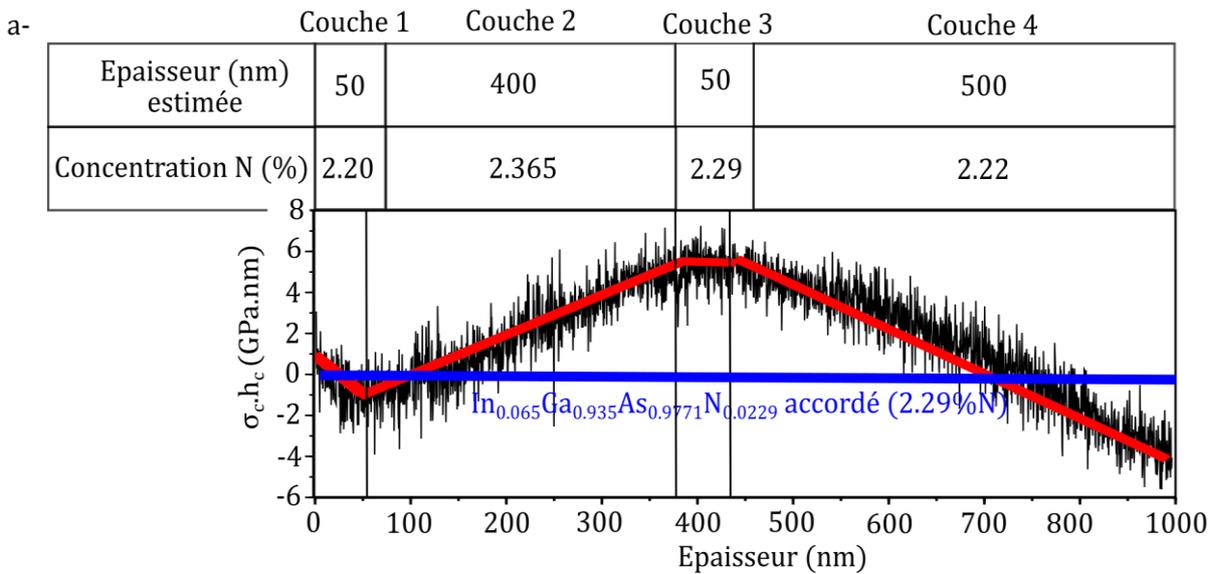
On peut observer que le *cap layer* GaAs semble étonnamment contraint en tension sur l'AlGaAs (qui est légèrement en compression du fait de son désaccord de maille de $\sim +0.1\%$, mais non relaxé). Une étude de ce comportement, non-rapporté dans la littérature à notre connaissance, est en cours au LAAS, afin d'en déterminer l'orgine qui est apparemment spécifique aux croissances AlGaAs/GaAs.

III.2.b. Détermination des variations de concentration en azote

Pour aller plus loin que ces observations qualitatives des courbes de suivi in-situ de courbure, on peut tenter d'exploiter quantitativement ces courbes pour déterminer les variations de concentration en azote dans les structures. Pour cela, on suppose une loi de Vegard pour le paramètre de maille de l'InGaAsN et on considère que la croissance reste pseudomorphique. Ces approximations sont tout à fait justifiables car les variations en concentration N sont à priori très faibles. De plus, on considère encore une fois que la courbure et les propriétés mécaniques du matériau sont isotropes (on prend celles données dans la littérature pour la direction (100)) et que l'équation de Stoney (Eq. II.V.3) est valable. La croissance étant pseudomorphique, la déformation est élastique et on peut utiliser la loi de Hooke pour exprimer la contrainte de la couche σ_c dans la plan d'épitaxie en fonction des coefficients d'élasticité c_{ij} et de la déformation $\epsilon_{//}$ selon l'équation (Eq. 5.III.1).

$$\sigma_c = \epsilon_{//} \frac{(c_{11}+2c_{12})(c_{11}-c_{12})}{c_{11}} = \frac{a_{GaAs}-a_{InGaAsN}}{a_{InGaAsN}} \frac{(c_{11}+2c_{12})(c_{11}-c_{12})}{c_{11}} \quad (\text{Eq. 5.III.1})$$

Les coefficients d'élasticité c_{ij} de l' $\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.935}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ peuvent être assimilés à ceux de l' $\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ en première approximation. On peut alors simplement implémenter cette loi sous *Scilab* et ajuster la concentration en azote dans l' $\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.935}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ pour correspondre à la courbe $\sigma_c \cdot h_c(h_c)$. Les paramètres de mailles des alliages binaires utilisés pour cette procédure d'ajustement sont les mêmes que ceux du logiciel *Leptos*, à savoir $a_{GaAs}=5.65325$ Å, $a_{InAs}=6.0583$ Å, $a_{InN}=4.932$ Å (structure cubique face centrée) et $a_{GaN}=4.502$ Å (structure cubique face centrée). Cette procédure est illustrée sur la **Fig. 5.III.4.a** (SC-InGaAsN) et **.b** (SC-InGaAsN(Bi)), où on distingue en première approximation 4 portions linéaires de la courbe pour chaque structure. Les structures ainsi reconstituées des cellules solaires sont aussi présentées sur les **Fig. 4.III.4.a** et **.b**.



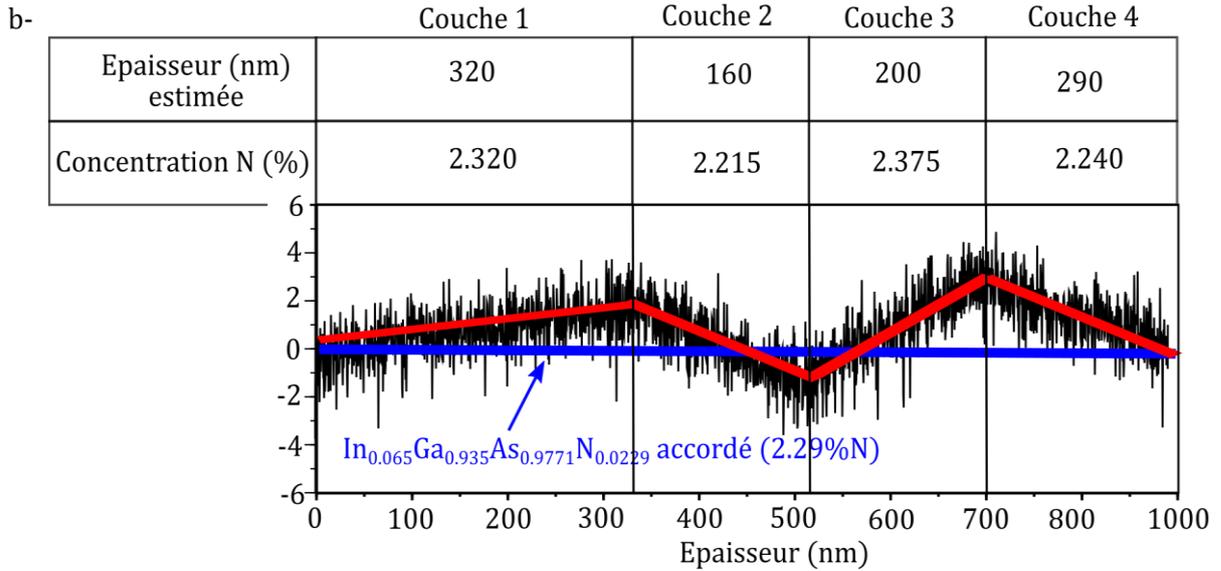


Fig. 5.III.4.a Ajustement des variations de concentration en azote à partir du suivi in-situ de courbure dans la couche de nitrure dilué de l'échantillon SC-InGaAsN. Quatre portions linéaires de la courbe sont utilisées pour faire cet ajustement. **.b** Ajustement des variations de concentration en azote à partir du suivi in-situ de courbure dans la couche de nitrure dilué de l'échantillon SC-InGaAsN(Bi). Quatre portions linéaires de la courbe sont utilisées pour faire cet ajustement.

Ces structures sont ensuite analysées par DRX. Afin de caractériser uniquement les couches de nitrures dilués, nous avons réalisé une gravure sèche des couches GaAs/AlGaAs/GaAs (émetteur/window/cap layer), avec une sur-gravure de ~50nm de la couche InGaAsN comme marge de sécurité.

Les diffractogrammes sont ensuite ajustés avec le logiciel *Leptos*, en utilisant dans le modèle quatre couches d'InGaAsN de concentration différente pour chaque échantillon. Les diffractogrammes expérimentaux (en noir) et simulés (en bleu) ainsi que les résultats de l'ajustement sont donnés sur les **Fig. 5.III.5.a** (SC-InGaAsN) et **.b** (SC-InGaAsN(Bi)). Nous les présentons sur un intervalle réduit 2Theta de [65.4, 66.6] ° afin de pouvoir observer au mieux les oscillations induites par le multicouche InGaAsN.

Enfin, un comparatif des épaisseurs et des concentrations en azote obtenues avec les deux méthodes est présenté dans les **Tableau V.III.2** (Sc-InGaAsN) et **Tableau V.III.3** (SC-InGaAsN(Bi)). L'épaisseur de la Couche 4 issue du suivi in-situ de courbure de la couche 4 est corrigée pour prendre en compte la sur-gravure de ~50 nm.

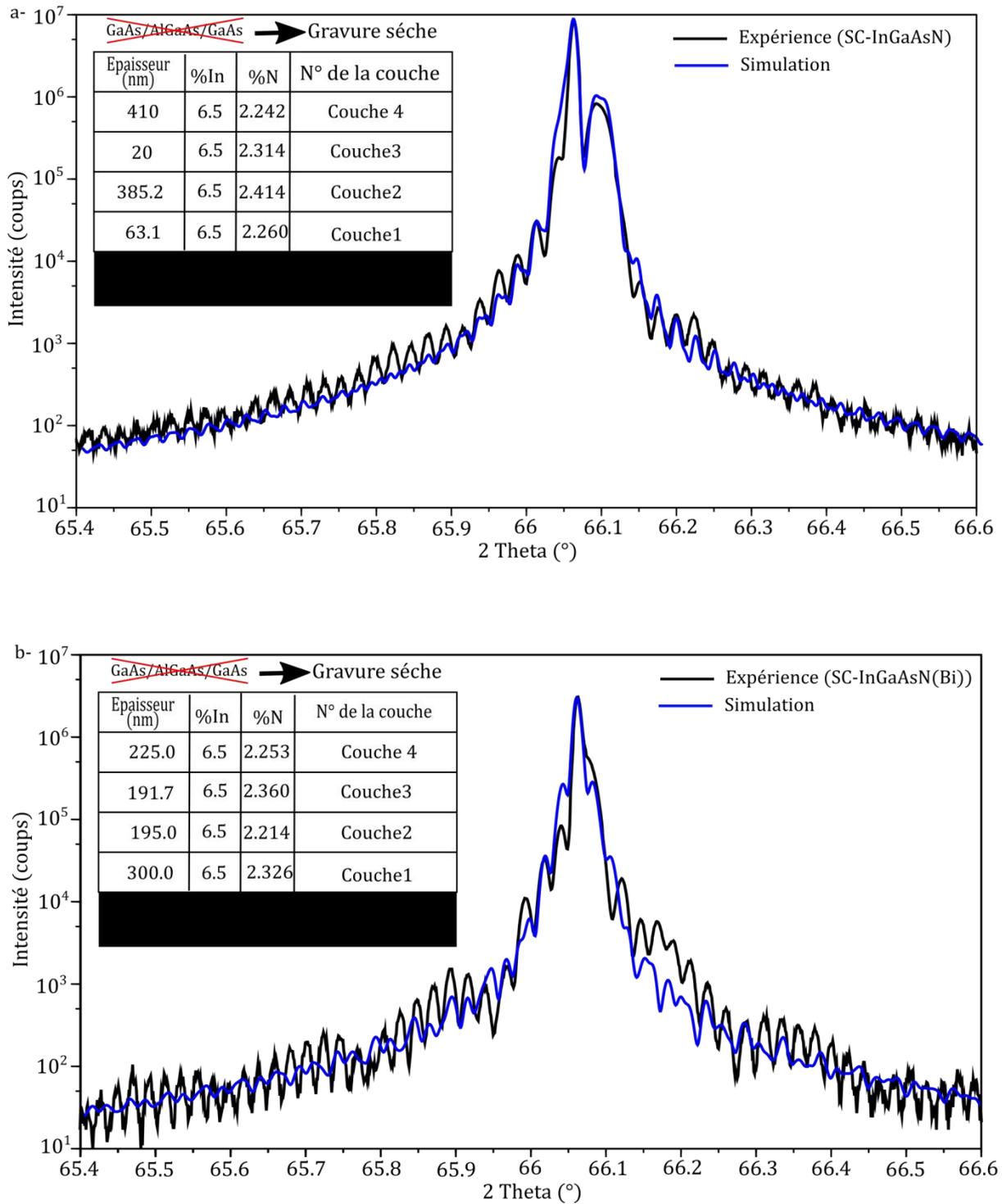


Fig. 5.III.5.a Analyse DRX (en noir) de l'échantillon gravé de SC-InGaAsN (les couches GaAs/AlGaAs/GaAs supérieures sont enlevées). La courbe simulée (en bleu) est obtenue à partir de la structure présentée en insert. **b** Analyse DRX (en noir) de l'échantillon gravé de SC-InGaAsN(Bi) (les couches GaAs/AlGaAs/GaAs supérieures sont enlevées). La courbe simulée (en bleu) est obtenue à partir de la structure présentée en insert.

N° de couche	Epaisseur (nm)		Concentration en azote (%)		Ecart par rapport à la DRX (%)
	suivi in-situ de courbure (nm)	DRX	suivi in-situ de courbure (nm)	DRX	
Couche 4	450	410.4	2.220	2.242	0,98
Couche 3	50	20	2.290	2.314	1,04
Couche 2	400	385.2	2.365	2.414	2,03
Couche 1	50	63.1	2.20	2.260	2,65
Substrat GaAs					

Tableau. 5.III.2 Tableau comparatif des épaisseurs et de la concentration en azote obtenue par le suivi in-situ de courbure et par l'analyse DRX pour l'échantillon SC-InGaAsN.

N° de couche	Epaisseur (nm)		Concentration en azote (%)		Ecart par rapport à la DRX (%)
	suivi in-situ de courbure (nm)	DRX	suivi in-situ de courbure (nm)	DRX	
Couche 4	240	225.0	2.240	2.253	0,58
Couche 3	200	191.7	2.375	2.360	0,64
Couche 2	160	195.0	2.215	2.214	0,045
Couche 1	320	300.0	2.320	2.326	0,26
Substrat GaAs					

Tableau. 5.III.3 Tableau comparatif des épaisseurs et de la concentration en azote obtenue par le suivi in-situ de courbure et par l'analyse DRX pour l'échantillon SC-InGaAsN(Bi).

De manière générale, on observe un bon accord entre les diffractogrammes expérimentaux et simulés en considérant une succession de quatre couches d'InGaAsN. Pour l'échantillon SC-InGaAsN (**Fig. 5.III.4.a**), la simulation est même très proche de l'expérience. On observe un accord un peu moins bon pour l'échantillon SC-InGaAsN(Bi) (**Fig. 5.III.4.b**), mais tout à fait acceptable quand même. Pour ce dernier échantillon, il aurait fallu probablement utiliser un multicouche de plus de quatre couches pour avoir un meilleur accord.

La comparaison entre les structures extrapolées du suivi in-situ de courbure et celles obtenues à partir de la DRX montre qu'on obtient les mêmes tendances avec les deux systèmes de mesure. Comme il est délicat de distinguer précisément les ruptures de pente sur les courbes de suivi in-situ de courbure (malgré la sensibilité du système, le signal est à peine plus important que le bruit pour ces très faibles variations de courbure), il est tout à fait normal que les épaisseurs issues du suivi in-situ de courbure soit moins précise que celle de la DRX. Au niveau de la concentration en azote, les tendances sont les mêmes, et les résultats sont globalement proches : une erreur relative maximale sur la mesure de concentration par le suivi in-situ de courbure par rapport à la mesure DRX de 2.6% est trouvée, et l'erreur moyenne est de 1%. Celle-ci peut être encore diminuée en raffinant la méthode d'ajustement. Il est alors priori possible d'obtenir un profil de concentration en azote résolu à quelques nanomètres, qui pourra être utilisé comme donnée d'entrée dans la simulation du diffractogramme. De plus, il faut se rappeler que le suivi in-situ de courbure se fait, comme son nom l'indique, pendant une croissance à haute température (ici 470°C). Les

paramètres de maille et donc les désaccords de maille entre les matériaux sont donc différents de ceux à 300K utilisés ici dans le calcul.

Ainsi, l'étude présentée ici peut encore être approfondie et raffinée, mais ces premiers résultats sont très encourageants, et montrent qu'il est possible de détecter et donc potentiellement de corriger des dérives de concentration en azote de l'ordre de 1% (soit des pourcentages de concentration en azote au centième près !) avec le nouveau système de suivi in-situ de courbure du LAAS.

III.3 Premières caractérisations de l'effet surfactant du Bismuth

Dans cette section, nous présentons des premières caractérisations par photoluminescence des deux échantillons de cellules solaires (SC-InGaAsN et SC-InGaAsN(Bi)) présentés dans cette partie.

L'étude a principalement pour but de vérifier le gap des matériaux et l'effet surfactant du Bi sur l'intensité PL de l'InGaAsN, et il est prévu de l'approfondir pour comparer les temps de vie des porteurs minoritaires. De plus, nous avons réalisé un recuit rapide (700°C, 1min) de ses structures, car les recuits sont connus pour améliorer la qualité de ces matériaux comme il est évoqué dans l'état de l'art. Ces caractérisations sont effectuées sur des échantillons dont les couches GaAs/AlGaAs/GaAs supérieures ont été gravées (les mêmes échantillons que ceux analysés par DRX).

III.3.a. L'effet surfactant du Bi sur la morphologie des couches

Une première analyse qualitative de l'effet surfactant "bénéfique" du Bi sur la qualité de l'InGaAsN peut être effectuée simplement en comparant les croissances et les morphologies des couches. Nous avons eu en effet beaucoup de mal à réaliser des couches épaisses de 1 µm en InGaAsN dans le bâti *Riber 412* proche de sa maintenance, et nous avons dû faire de nombreux essais de croissance avant de réaliser l'échantillon "exploitable" SC-InGaAsN. Comme nous n'avons pas rencontré ce type de difficultés lorsque le bâti était dans des conditions de fonctionnement optimales, il ne fait aucun doute que les raisons de ce problème sont principalement techniques et liées à l'état du bâti (niveaux d'impuretés important, obligation de travailler dans la partie basse des ratios V/III indiqués pour la croissance des nitrures dilués, cellules d'arsenic quasiment vides et donc avec un taux d'impuretés élevé...).

Ces contraintes techniques se traduisent par une densité de défauts ovales très élevée sur l'ensemble de l'échantillon SC-InGaAsN, comme il est présenté sur la **Fig. V.III.7.a**. S'il est possible de faire de la photoluminescence et de la DRX sur cet échantillon, il est par contre impossible de réaliser un composant de cellule solaire avec une densité de défauts si importante. Dans les mêmes conditions mais en utilisant le Bi comme surfactant, l'échantillon de cellule solaire a été réalisé du premier coup (SC-InGaAsN(Bi)). De plus, la morphologie de surface est grandement améliorée, avec une très faible densité de défauts ovales comme il est montré sur la **Fig. V.III.7.b**. L'effet positif du surfactant du Bi est donc démontré avec ces simples observations de la surface de nos échantillons. Nous avons aussi observé un comportement similaire avec des échantillons GaAsSbN (non-présentés ici car ils présentent d'autres défauts électriques dont nous cherchons l'origine). Il est en effet connu que l'antimoine est un surfactant, comme nous l'avons évoqué dans la partie état de l'art, bien que moins efficace que le bismuth qui s'incorpore seulement dans des gammes de température beaucoup plus faibles que celles utilisées pour les autres alliages III-V.

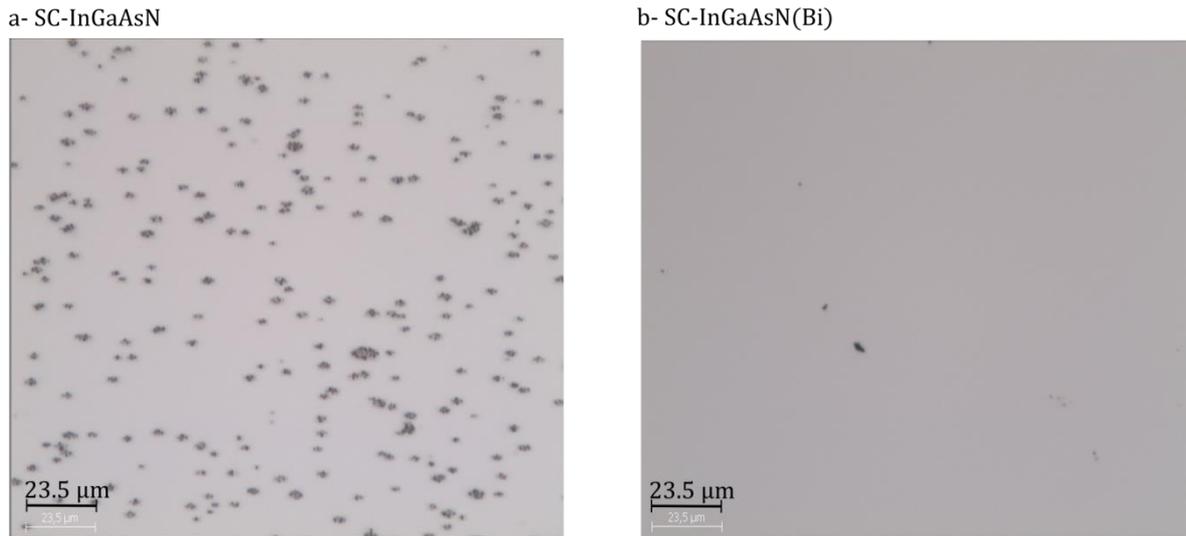


Fig. 5.III.7.a Observation au microscope (grossissement x50) de la surface de l'échantillon SC-InGaAsN, qui présente une densité élevée de défauts ovales le rendant impropre à la fabrication de cellules solaires. **.b** Observation au microscope (grossissement x50) de la surface de l'échantillon SC-InGaAsN(Bi), montrant clairement l'amélioration de la surface par l'effet surfactant du Bi.

III.3.b. L'effet surfactant du Bi sur les mesures PL

La caractérisation PL des échantillons à température ambiante permet d'évaluer l'effet surfactant du Bi et du recuit en comparant les intensités PL. Les spectres à 300K sont donc présentés sur la **Fig. 5.III.8** pour l'ensemble des échantillons. Un facteur correctif de l'intensité est appliqué pour obtenir la même échelle pour les courbes des **Fig. 5.III.a** (échantillons non-recuits) et des **Fig. 5.III.9.b** (échantillons recuits), ce qui permet de comparer les allures des courbes.

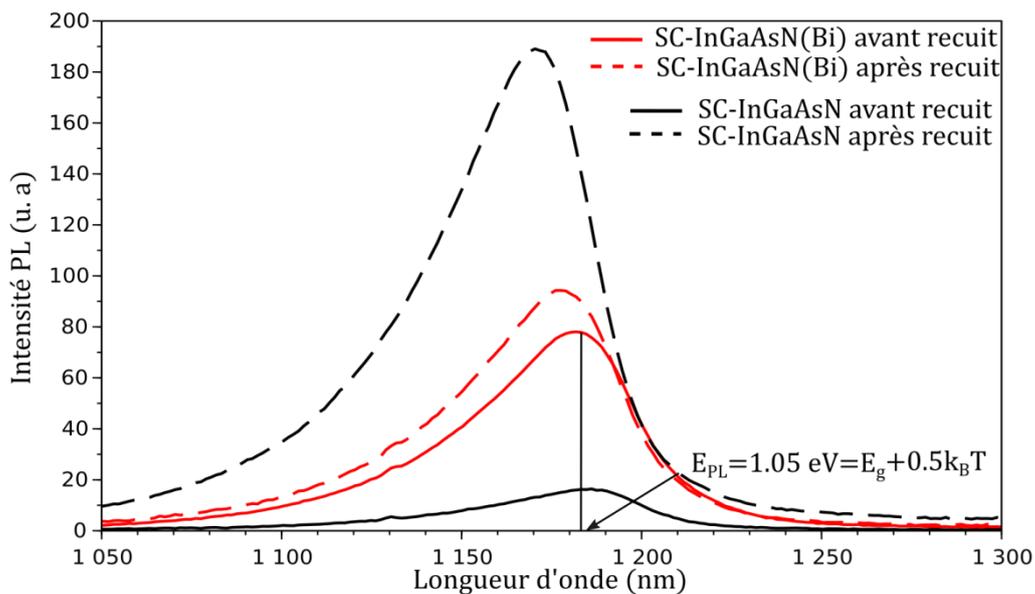


Fig. 5.III.8 Mesure par spectroscopie de photoluminescence des échantillons gravés SC-InGaAsN (en noir) et SC-InGaAsN(Bi) (en rouge) avant recuit (courbe pleine) et après recuit (courbe en pointillés).

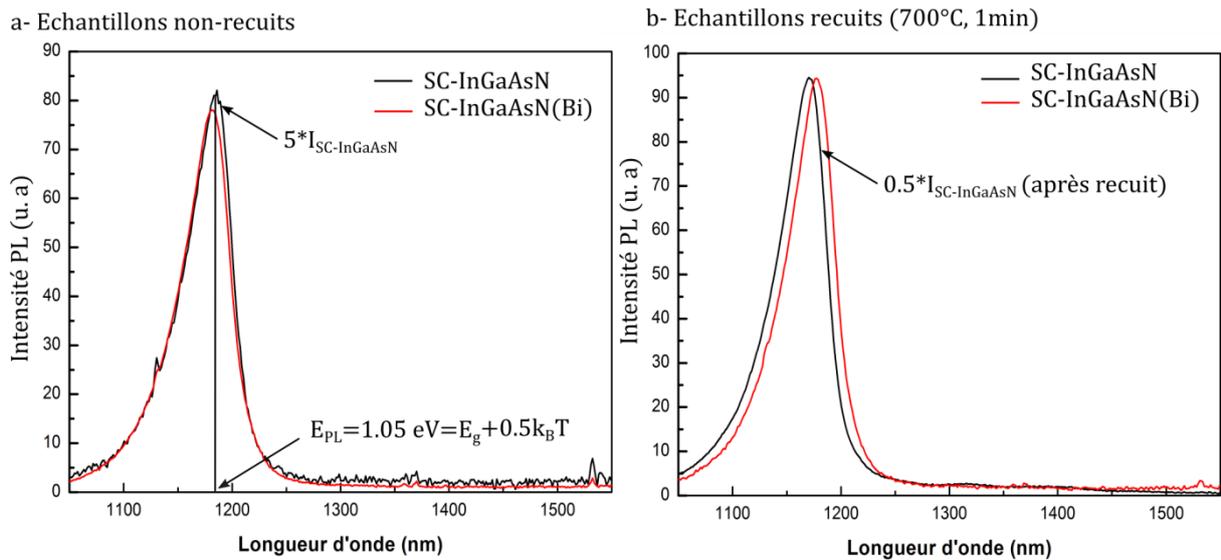


Fig. 5.III.9.a Spectre de photoluminescence de l'échantillon gravé SC-InGaAsN (en noir, avec un facteur correctif $\times 5$) et de l'échantillon gravé SC-InGaAsN(Bi) (en rouge) avant recuit. **b** Spectre de photoluminescence de l'échantillon gravé SC-InGaAsN (en noir, avec un facteur correctif de $\times 0.5$) et de l'échantillon gravé SC-InGaAsN(Bi) (en rouge) après recuit.

En première approximation pour ces matériaux massifs, le gap peut se déduire du pic du spectre PL d'énergie E_{PL} par $E_g = E_{PL} - \frac{1}{2}k_B T$ (D. Bimberg et al. [46]) (une évaluation plus rigoureuse de ce paramètre est prochainement prévue par des mesures d'absorption des matériaux). Il apparaît que les gaps des nitrures dilués développés dans le cadre de cette première étude sont de ~ 1.04 eV, et donc très proches des 1 eV visés. On constate que le gap de l'échantillon SC-InGaAsN(Bi) est le même que celui de l'échantillon SC-InGaAsN, ce qui montre qu'à nos températures de croissance (470°C), le bismuth agit bien comme un vrai surfactant et ne s'incorpore pas dans le matériau (contrairement à l'antimoine). Ceci est largement rapporté dans la littérature, comme nous l'avons vu dans la partie état de l'art.

Pour les échantillons non-recuits, l'effet surfactant du bismuth est clairement visible sur l'intensité PL avec une intensité 5 fois plus importante pour l'échantillon SC-InGaAsN(Bi) que pour l'échantillon SC-InGaAsN. La densité de défauts profonds est donc probablement plus élevée dans l'échantillon sans surfactant Bi. Les allures des spectres sont les mêmes pour tous les échantillons, ce qui indique probablement des propriétés de défauts similaires entre les différents échantillons.

Après le recuit, l'intensité PL de l'échantillon SC-InGaAsN augmente d'un facteur 10 : comme attendu le recuit améliore la qualité de ce matériau en le "guérissant" de ces niveaux profonds. En revanche, le recuit n'apporte pas d'amélioration significative à l'intensité de l'échantillon élaboré avec surfactant, qui devient deux fois plus faible que celle de l'autre échantillon. Ceci indique que les conditions de croissance peuvent être encore optimisées (température, durée). Ces observations et hypothèses restent à être vérifiées par la réalisation de nouveaux échantillons, mais dans tous les cas, il apparaît que l'intensité PL de l'échantillon SC-InGaAsN(Bi) avant recuit est plus importante que l'intensité PL de SC-InGaAsN avant recuit, ce qui montre l'intérêt du Bi en tant que surfactant pour améliorer la qualité de ces matériaux.

Conclusion du Chapitre 5

Un nombre limité d'échantillons de cellules solaires GaAs et InGaAsN ont été fabriqués en raison de la maintenance prévue sur le bâti *Riber 412* et de l'épuisement des cellules As. Ceci nous a poussés à optimiser le temps de croissance sur le bâti, et donc à privilégier certaines études par rapport à d'autres. Nous nous sommes donc principalement focalisé sur le développement de cellules solaires GaAs de rendements "acceptables", sur la fabrication d'un alliage à nitrure dilué (InGaAsN) accordé en maille à 1 eV et sur l'étude de l'effet surfactant du Bismuth sur la qualité de ce matériau. Malgré ces complications techniques, il ressort de nombreux points positifs de nos travaux permettant d'orienter de futures études.

Tout d'abord, un rendement tout à fait convenable de 16 % a été obtenu sur des cellules solaires GaAs sans antireflet (et sans matériaux phosphoré pour les couches *window* et *BSF*), et la caractérisation de l'EQE indiquent que des résultats de plus de 20% sont susceptibles d'être atteints avec un antireflet idéal. De nombreuses voies d'amélioration sont possibles : ajout de l'antireflet (un premier essai non convaincant a été tenté), optimisation des épaisseurs, des niveaux de dopage et de la composition (pour les couches *window* et *BSF*), réduction du taux d'ombrage par une meilleure conception du masque, réduction des courants de fuite par une passivation des flancs... Dans tous les cas, ce premier résultat de cellules solaires III-V fabriquées au *LAAS* valide donc le procédé de fabrication ainsi que le choix de la structure de l'échantillon, et constitue une base solide pour la fabrication de cellules solaires à 1 eV et pour de futurs développements de cellules solaires GaAs.

Un second travail a été effectué autour des nitrures dilués InGaAsN à 1eV. Il a principalement pour objectifs de montrer le potentiel du système de suivi in-situ de courbure pour le contrôle de la composition de ces matériaux et d'étudier l'effet surfactant du Bismuth sur la qualité de ce matériau. Une structure de cellule solaire PIN a été retenue, et des composants de cellules solaires ont été fabriqués sur l'échantillon SC-InGaAsN(Bi) mais pas encore caractérisés.

Dans les chapitres précédents, des variations de courbures sont détectées pendant l'hétéroépitaxie de matériaux qui présentent un désaccord de maille relativement important entre eux, ce qui n'est plus le cas ici. Le contrôle des variations de courbure pour la croissance de nitrures dilués quasi-accordés en maille sur GaAs ne peut se faire que par un système très sensible, comme celui développé au *LAAS*. L'utilité du système est alors évidente, puisqu'il permet de détecter et de corriger les déviations de la cellule plasma N₂, et donc de contrôler l'accord de maille et la composition en azote pour ces croissances "délicates" de couches épaisses. Ainsi, l'analyse DRX de nos échantillons de cellules solaires en InGaAsN confirme leur quasi accord de maille.

Au-delà de cet aspect pratique, nous avons montré qu'il est possible d'extraire un profil de concentration en azote au centième près (en pourcentage) dans nos couches à partir des variations de courbure de l'échantillon, et que ce profil est globalement en bon accord avec les mesures DRX. Un meilleur accord pourra probablement être obtenu en utilisant un profil de concentration résolu au nanomètre près (ce qui est à l'étude) et devra être validé par des mesures SIMS en complément des analyses DRX. Ces premiers résultats (qui doivent donc être approfondis) valident potentiellement les nombreuses approximations (en particulier l'équation de Stoney et l'hypothèse de la courbure isotrope) utilisées pour l'exploitation des courbes de suivi in-situ de courbure, du moins pour ces matériaux à faible désaccord de

maille. Ils permettent surtout d'envisager le suivi in-situ de courbure comme un outil de caractérisation simple et précis en complément de la DRX et du SIMS pour déterminer des concentrations et/ou épaisseurs de couches épitaxiées ; il présente en plus l'intérêt d'offrir une possibilité de rétroaction sur la croissance du matériau.

Enfin, l'effet surfactant du Bismuth pour améliorer la qualité de l'InGaAsN a pu être observé simplement en comparant la morphologie des couches et par des caractérisations PL. Dans des conditions de croissance non-optimales, le surfactant Bi permet de diminuer drastiquement la densité de défauts ovales qui est très importante pour l'échantillon sans surfactant Bi (au point de le rendre incompatible avec la fabrication de composants de cellules solaires). L'amélioration de la qualité du matériau par le surfactant Bi est confirmée par les analyses de PL à température ambiante, avec une intensité PL bien plus importante pour l'échantillon SC-InGaAsN(Bi) que pour l'échantillon SC-InGaAsN. Des études plus approfondies devront être menées sur ces échantillons recuits, avec différentes conditions de recuit et un plus grand nombre d'échantillons. De manière générale, si l'on semble observer un effet bénéfique du Bismuth surfactant à partir de ces premières observations et caractérisations, ceci devra être confirmé par des mesures des temps de vies des porteurs minoritaires, par des mesures DLTS de la densité de pièges actifs et bien sûr par des caractérisations de cellules solaires. Enfin, il est tout de même satisfaisant d'observer que nos matériaux InGaAsN ont un gap de 1.04 eV, et donc que l'objectif de développer des matériaux à 1 eV est atteint. Une seconde itération dans l'étude avec une nouvelle série d'échantillons devra être réalisée pour augmenter la concentration en In et en N dans l'alliage afin d'atteindre les 1 eV, mais ce développement est grandement simplifié par le système de suivi in-situ de courbure. Ces résultats constituent donc une base solide pour de futurs développements de matériaux à 1 eV au LAAS.

Références du Chapitre 5

- [1] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, and T. Mozume, "Gas-Source Molecular Beam Epitaxy of GaN_xAs_{1-x} using a N Radical as the N Source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. Part 2, No. 8A, pp. L1056–L1058, Aug. 1994.
- [2] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, "Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. Part 2, No. 7A, pp. L853–L855, Jul. 1992.
- [3] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, "GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. Part 1, No. 2B, pp. 1273–1275, Feb. 1996.
- [4] U. Tisch, E. Finkman, and J. Salzman, "The anomalous bandgap bowing in GaAsN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 3, pp. 463–465, Jul. 2002.
- [5] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje, "Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x, 0<x<3.6%," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 22, pp. 3874–3876, Jun. 2003.
- [6] H. P. Xin and C. W. Tu, "GaInNAs/GaAs multiple quantum wells grown by gas-source molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 19, pp. 2442–2444, May 1998.
- [7] H. Saito, T. Makimoto, and N. Kobayashi, "MOVPE growth of strained InGaAsN/GaAs quantum wells," *J. Cryst. Growth*, vol. 195, no. 1–4, pp. 416–420, Dec. 1998.
- [8] R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi, and C. Tu, "Growth of GaAsN/GaAs, GaInAsN/GaAs and GaInAsN/GaAs quantum wells by low-pressure organometallic chemical vapor deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 195, no. 1–4, pp. 427–437, Dec. 1998.
- [9] L. Bellaiche, "Band gaps of lattice-matched (Ga,In)(As,N) alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, pp. 2578–2580, Oct. 1999.

- [10] W. Shan *et al.*, "Band Anticrossing in GaInNAs Alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 6, pp. 1221–1224, Feb. 1999.
- [11] H. Carrère *et al.*, "Band structure and optical gain in GaInAsN quantum wells," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 17, pp. 245–246, Apr. 2003.
- [12] H. Carrère *et al.*, "Band structure calculations for dilute nitride quantum wells under compressive or tensile strain," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 31, pp. S3215–S3227, Aug. 2004.
- [13] G. Ungaro, G. Le Roux, R. Teissier, and J. C. Harmand, "GaAsSbN: a new low-bandgap material for GaAs substrates," *Electron. Lett.*, vol. 35, no. 15, pp. 1246–1248, 1999.
- [14] J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau, and G. Le Roux, "Comparison of nitrogen incorporation in molecular-beam epitaxy of GaAsN, GaInAsN, and GaAsSbN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 2482–2484, Oct. 2000.
- [15] J. C. Harmand *et al.*, "Investigations on GaAsSbN/GaAs quantum wells for 1.3–1.55 μ m emission," *J. Cryst. Growth*, vol. 227–228, pp. 553–557, Jul. 2001.
- [16] J.-C. Harmand *et al.*, "GaInAsSb: how does it compare with other dilute III V-nitride alloys?," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 8, pp. 778–784, Aug. 2002.
- [17] M. Kondow, T. Kitatani, K. Nakahara, and T. Tanaka, "A 1.3- μ m GaInNAs Laser Diode with a Lifetime of over 1000 Hours," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. Part 2, No. 12A, pp. L1355–L1356, Dec. 1999.
- [18] M. Reinhardt, M. Fischer, M. Kamp, and A. Forchel, "GaInAsN/AlGaAs distributed feedback laserdiodes at 1.3 μ m," 2000, pp. 443–446.
- [19] C. Ellmers *et al.*, "Ultrafast (GaIn)(NAs)/GaAs vertical-cavity surface-emitting laser for the 1.3 μ m wavelength regime," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 16, pp. 2271–2273, Apr. 1999.
- [20] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, and J. M. Olson, "1-eV solar cells with GaInNAs active layer," *J. Cryst. Growth*, vol. 195, no. 1, pp. 409–415, 1998.
- [21] R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, L. H. Li, and J. C. Harmand, "Investigation of recombination processes involving defect-related states in (Ga,In)(As,Sb,N) compounds," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 1–3, pp. 313–316, Jul. 2004.
- [22] D. Kwon, R. J. Kaplar, S. A. Ringel, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, and E. D. Jones, "Deep levels in p-type InGaAsN lattice matched to GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 19, pp. 2830–2832, May 1999.
- [23] R. J. Kaplar *et al.*, "Deep levels in p- and n-type InGaAsN for high-efficiency multi-junction III–V solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 69, no. 1, pp. 85–91, Aug. 2001.
- [24] N. Q. Thinh, I. A. Buyanova, W. M. Chen, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Formation of nonradiative defects in molecular beam epitaxial GaN_xAs_{1-x} studied by optically detected magnetic resonance," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 19, pp. 3089–3091, Nov. 2001.
- [25] T. Ahlgren, E. Vainonen-Ahlgren, J. Likonen, W. Li, and M. Pessa, "Concentration of interstitial and substitutional nitrogen in GaN_xAs_{1-x}," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 13, pp. 2314–2316, Apr. 2002.
- [26] S. G. Spruytte *et al.*, "Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 8, pp. 4401–4406, Apr. 2001.
- [27] K. Volz *et al.*, "Optimization of annealing conditions of (GaIn)(NAs) for solar cell applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 7–9, pp. 2222–2228, Apr. 2008.
- [28] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Oila, and K. Saarinen, "Observation of defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 40–42, Jan. 2003.
- [29] S. Kurtz, S. W. Johnston, J. F. Geisz, D. J. Friedman, and A. J. Ptak, "Effect of nitrogen concentration on the performance of Ga/sub 1-x/In/sub x/N/sub y/As/sub 1-y/ solar cells," 2005, pp. 595–598.
- [30] A. Khan, S. R. Kurtz, S. Prasad, S. W. Johnston, and J. Gou, "Correlation of nitrogen related traps in InGaAsN with solar cell properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 24, p. 243509, Jun. 2007.
- [31] M. Fukuda *et al.*, "Selective Defects Passivation of GaInNAs Solar Cells by Hydrogenation," *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 59, 2014.

- [32] M. Fukuda *et al.*, "Improved performance in GaInNAs solar cells by hydrogen passivation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 14, p. 141904, Apr. 2015.
- [33] F. Langer, S. Perl, S. Höfling, and M. Kamp, "p- to n-type conductivity transition in 1.0 eV GaInNAs solar cells controlled by the V/III ratio," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 6, p. 063905, Feb. 2015.
- [34] D. B. Jackrel *et al.*, "Dilute nitride GaInNAs and GaInNAsSb solar cells by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 11, p. 114916, Jun. 2007.
- [35] V. Sabnis, H. Yuen, and M. Wiemer, "High-efficiency multijunction solar cells employing dilute nitrides," 2012, pp. 14–19.
- [36] N. Grandjean, J. Massies, and V. H. Etgens, "Delayed relaxation by surfactant action in highly strained III-V semiconductor epitaxial layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, no. 5, pp. 796–799, Aug. 1992.
- [37] M. R. Pillai, S.-S. Kim, S. T. Ho, and S. A. Barnett, "Growth of In_xGa_{1-x}As/GaAs heterostructures using Bi as a surfactant," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 18, no. 3, p. 1232, 2000.
- [38] S. Tixier, M. Adamcyk, E. C. Young, J. H. Schmid, and T. Tiedje, "Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth," *J. Cryst. Growth*, vol. 251, no. 1–4, pp. 449–454, Apr. 2003.
- [39] E. C. Young, S. Tixier, and T. Tiedje, "Bismuth surfactant growth of the dilute nitride Ga_xAs_{1-x}," *J. Cryst. Growth*, vol. 279, no. 3–4, pp. 316–320, Jun. 2005.
- [40] R. Cariou, *Epitaxial growth of Si(Ge) materials on Si and GaAs by low temperature PECVD: towards tandem devices*. Thèse : Ecole Polytechnique, 2014.
- [41] A. van Geelen, P. R. Hageman, G. J. Bauhuis, P. C. van Rijsingen, P. Schmidt, and L. J. Giling, "Epitaxial lift-off GaAs solar cell from a reusable GaAs substrate," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 45, no. 1–3, pp. 162–171, Mar. 1997.
- [42] S. Lu *et al.*, "High-efficiency GaAs and GaInP solar cells grown by all solid-state molecular-beam-epitaxy," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 576, 2011.
- [43] H. Carrère, *Conception, élaboration et caractérisation de structures à puits quantiques GaInAsN/GaAs pour composants optoélectroniques émettant à 1,3 micromètre*. Thèse (INSA Toulouse), 2002.
- [44] E. D. Palik, Ed., *Handbook of optical constants of solids*. San Diego, Calif.: Acad. Press, 1998.
- [45] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat, "Optical properties of Al_xGa_{1-x}As," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 754–767, Jul. 1986.
- [46] P. Bhattacharya and INSPEC (Information service), Eds., *Properties of lattice-matched and strained indium gallium arsenide*. London: INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1993.

Conclusion générale du manuscrit

Avant de revenir sur les principaux résultats présentés dans ce manuscrit et d'en exposer les perspectives, soulignons le fait qu'une partie importante de mon travail s'est aussi inscrite de manière beaucoup plus pratique dans le projet SolCell, avec en particulier la conception et la fabrication par EJM et/ou technologique d'échantillons spécifiques. En particulier, un travail à partir de simples multicouches GaAs en "escalier de dopage" a permis de développer la mesure de profils de dopants par SMM (*Scanning Microwave Microscopy*) et fait l'objet d'un article soumis à «*AIP Review of Scientific Instruments* ». De la même manière, la fabrication d'une série d'échantillons de boîtes quantiques InAs de tailles et de densités différentes a aidé au développement des méthodes de microscopie à sonde locale en cours au LNE.

Mis à part de ces travaux annexes, le travail de thèse est principalement centré sur trois thèmes complémentaires : i. l'étude théorique et expérimentale de JTs GaAs, ii. Le développement de H-JTs GaAsSb/InGaAs de hautes performances et iii. Le développement de cellule solaire GaAs et de matériaux à 1 eV, qui s'inscrivent directement dans la fondation d'une nouvelle thématique scientifique sur le photovoltaïque III-V au LAAS.

Rappels des principaux résultats

Une première étude expérimentale sur les JTs GaAs m'a permis de me familiariser avec la croissance épitaxiale des échantillons, la fabrication des composants et la mesure de leurs propriétés électriques (courbe *J-V*). Il apparaît que le courant pic est le seul indicateur des performances électriques intrinsèque qu'il est possible d'obtenir expérimentalement, et donc que la résistance intrinsèque de la JT (qui est la grandeur d'importance pour les MJSCs) ne peut s'obtenir que de manière indirecte (soit en dé-corrélant de la mesure l'ensemble des résistances, capacités et inductances parasites du composant et du circuit de mesure, soit en développant des simulations précises de la JT permettant de remonter au courant pic de manière théorique). Il apparaît, comme attendu d'après l'examen de la littérature, que les performances électriques de nos JTs fabriquées par EJM avec le dopant de type n Si sont limitées, ce qui justifie l'emploi du Te comme dopant de type n couramment utilisé dans la littérature (en particulier par EPVOM). Toutefois, en optimisant légèrement les conditions de croissance, nous avons obtenu des JTs GaAs avec de très bonnes performances électriques (J_{pic} de ~ 400 A/cm²), largement suffisantes pour une utilisation dans une MJSC sur substrat GaAs fonctionnant sous une concentration de 1000-soleils. En complément de cette étude expérimentale, j'ai mené une étude théorique exhaustive sur les mécanismes d'effet tunnel dans les JTs GaAs. Si le mécanisme d'effet tunnel interbande est couramment utilisé pour décrire le fonctionnement d'une JTs, sa prédominance semble être remise en cause dans une partie de la littérature au profit de l'effet tunnel assisté par les défauts. Si l'on veut développer des simulations fiables de ces composants et si l'on veut augmenter leurs performances électriques, il est absolument indispensable d'identifier les mécanismes de transport quantique dominants dans le composant. Pour cela, j'ai utilisé des simulations semi-classiques simples implémentées sous *Scilab* en complément de simulations quantiques effectuées à l'*IM2NP* dans le cadre d'une collaboration. Il apparaît que l'effet tunnel interbande est bien le mécanisme d'effet tunnel dominant dans les JTs GaAs, et qu'il

est de première importance de considérer de manière précise la structure de bande complexe du GaAs dans le calcul semi-classique, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature. En nous appuyant sur les simulations quantiques, nous avons ensuite raffiné les modèles semi-classiques d'effet tunnel interbande disponibles dans la littérature afin d'améliorer leur fiabilité. Le développement de ces modèles de JTs fiables et à faible charge de calcul est en effet de première importance pour la simulation de structures entières de MJSC, et nous avons réussi à l'effectuer en prenant en compte les variations spatiales du champ électrique, l'effet du vecteur d'onde transverse et les corrections de non-parabolicité de la BC et de la BV-LH. La dernière limitation est l'effet de la renormalisation du gap (BGN) qui est particulièrement difficile à modéliser car elle fait intervenir des problèmes à plusieurs corps ce qui nécessite de remonter jusqu'à l'approximation de Hartree-Fock dans le calcul de la structure de bande du semi-conducteur (et donc d'utiliser des modèles *ab initio*, comme la DFT qui présentent de fortes limitations en termes de temps de calcul).

Dans une seconde partie, j'ai étudié le potentiel de l'hétérojonction de type II GaAsSb/InGaAs pour favoriser l'effet tunnel interbande et donc pour améliorer les performances électriques de ces matériaux. Pour ces hétéroépitaxies faisant intervenir des matériaux avec des désaccords de maille importants, le système de suivi in-situ de courbure très sensible développé par l'équipe d'épitaxie du LAAS est largement utilisé pour contrôler la qualité structurale des matériaux. Une première étude sur des H-JTs GaAsSb/InGaAs a montré le rôle important de l'épaisseur de l'anode et de la cathode du composant sur les mécanismes de transport électrique, et donc l'incompatibilité entre les performances électriques (qui sont acceptables pour de fortes épaisseurs) et les propriétés structurales et optiques (qui sont très pénalisantes pour de fortes épaisseurs) pour ce type d'architecture. De manière intuitive et à partir de certains résultats de la littérature, nous avançons l'hypothèse d'une limitation du transport électrique par un confinement quantique dans les composants. Cette hypothèse reste cependant à être étudiée par des simulations quantiques.

J'ai eu alors recours à une nouvelle architecture de H-JTs afin de profiter de l'effet de l'hétérostructure de type II tout en limitant la dégradation des propriétés optiques et structurales du composant. Ceci a été réalisé en utilisant des "doubles H-JTs" n++ (GaAs/InGaAs) / p++ (GaAsSb/GaAs), et un J_{pic} important de 1200 A/cm² (soit une augmentation de ~200% des performances électriques par rapport à l'homojonction GaAs de référence) a été atteint. Une étude théorique comparée de l'incorporation de cette "double H-JT" et de sa JT GaAs de référence dans une MJSC montre qu'il est en réalité plus important de privilégier la transparence de la JT plutôt que ses performances électriques (en tout cas pour ces JTs de hautes performances électriques). Toutefois, la forte diminution des performances électriques des composants après un recuit imitant la croissance d'une cellule solaire GaAs justifie la pertinence de la "double H-JT" avec des performances qui restent acceptables pour les applications PV visées. Les mécanismes de dégradation du recuit dans les JTs ainsi que ses conséquences pour la fabrication de MJSCs doivent encore être étudiés. De même, une optimisation de la transparence de ces doubles H-JTs en diminuant l'épaisseur de la structure et en utilisant une anode en AlGaAs est envisageable.

En plus du développement de ces H-JTs de type II pour des cellules solaires accordées en maille au GaAs, les bons résultats obtenus avec des H-JTs GaAsSb/InGaAs épaisses présentant de bonnes performances électriques en dépit de la forte dégradation de leur cristallinité nous ont encouragé à développer un nouveau type de structure de JTs. Il s'agit de H-JTs AlInGaAs/AlGaAsSb épaisses qui cumulent les fonctions d'interconnexion

électrique série mais aussi de tampons graduels pour permettre l'incorporation d'une sous-cellule solaire à 1 eV à désaccord de maille de 0.7%. Ce concept, qui est directement relié à la thématique du développement des alliages GaAsBi (le GaAsBi à 1 eV a un désaccord de maille de 0.7%) au LAAS et des cellules métamorphiques, est novateur car les tampons graduels sont souvent des zones "neutres" dans les cellules solaires métamorphiques. Ici, il a un intérêt structural et électrique, et sa fabrication sous forme de JT permet de plus de diminuer significativement sa résistivité électrique. Des premiers composants ont été fabriqués (en particulier un composant avec une structure de cellule solaire InGaAs métamorphique) et leur caractérisation confirme la faisabilité du concept, bien qu'un travail significatif d'optimisation de la structure doive encore être réalisé.

Enfin, j'ai développé un procédé de fabrication technologique de cellules solaires à simple jonction GaAs et initié un travail sur la fabrication d'absorbeurs à 1 eV accordés en maille sur GaAs à base de nitrure dilué en vue de la fabrication de MJSC. Des rendements de 16 % ont été ainsi obtenus sur des cellules solaires GaAs sans ARC, ce qui valide le procédé de fabrication technologique et les structures de cellules solaires retenues. Bien entendu, un travail d'optimisation des structures de cellules solaires (épaisseurs, niveaux de dopage...) ainsi que du procédé de fabrication technologique (ARC, optimisation des contacts ohmiques, de la grille, passivation des flancs ...) est encore nécessaire, mais nos premiers résultats constituent un point de départ solide pour réaliser ce développement. Sur la base de ces travaux, un échantillon de cellule solaire $A_{10.22}Ga_{0.78}As$ à 1.64 eV a été fabriqué afin d'être utilisé dans une cellule solaire tandem 1.64 eV/0.96 eV qui est la combinaison de gaps optimale permettant d'atteindre des rendements de $\sim 42\%$ [1]. De même, des premiers résultats prometteurs ont été obtenus sur les matériaux à 1 eV, principalement sur la thématique de la fabrication de ces matériaux par EJM. Bien que cette étude des matériaux à 1 eV ait été limitée par la nécessité d'une maintenance sur le bâti Riber 412, nous avons montré la pertinence de corriger en temps réel les déviations de concentration en azote dans les alliages InGaAsN à partir du suivi en temps réel de la courbure. Celui-ci permet de détecter des déviations de concentration en azote (en %) au moins au centième près, et la validité des profils de concentration déduits par cette méthode est de plus confirmée par une comparaison avec des analyses DRX. Nous avons ensuite montré l'effet bénéfique potentiel du bismuth en tant que surfactant pour améliorer la qualité de l'InGaAsN, ce qui est clairement visible par des mesures de spectroscopie PL.

Perspectives

Une perspective quasi-immédiate de ce travail de thèse est le développement d'une première architecture de MJSC tandem AlGaAs / InGaAsN(Bi) (1.64 eV / 0.96 eV), puisque tous les éléments nécessaires à sa fabrication ont été abordés. Sa réalisation nécessitera un travail de simulation du composant où l'étude des modèles semi-classiques de JTs rapportées dans ce manuscrit pourra s'avérer très pertinente. Pour la croissance de la sous-cellule AlGaAs, une température de croissance typique de $\sim 580^\circ C$ a été utilisée : il y a donc un risque de dégradation important de la JT par le recuit induit par la croissance EJM, comme il a été présenté dans le **Chapitre 4**. Si c'est le cas, une simple JT GaAs ne pourra pas être utilisée (par exemple une du type JT-OPT-A, avec un J_{pic} de $\sim 400 A/cm^2$), et il faudra se tourner vers une architecture de « double H-JT » $n++$ (GaAs/InGaAs) / $p++$ (GaAsSb/GaAs) maintenant maîtrisée au LAAS. Le procédé de fabrication de cellules solaires et la maîtrise du matériau à 0.96 eV nécessitent encore des optimisations qui

peuvent s'appuyer sur les bases solides des premières études présentées dans ce manuscrit. La réalisation d'un tel composant, qui est présenté sur la **Fig. 6.1** ci-dessous, constituerait une première réalisation de MJSC au LAAS qui s'appuie de plus sur deux aspects innovants ou peu étudiés dans la littérature : les « doubles H-JTs » et l'effet surfactant du bismuth pour améliorer la qualité des quaternaires à 1 eV en nitrure dilué.

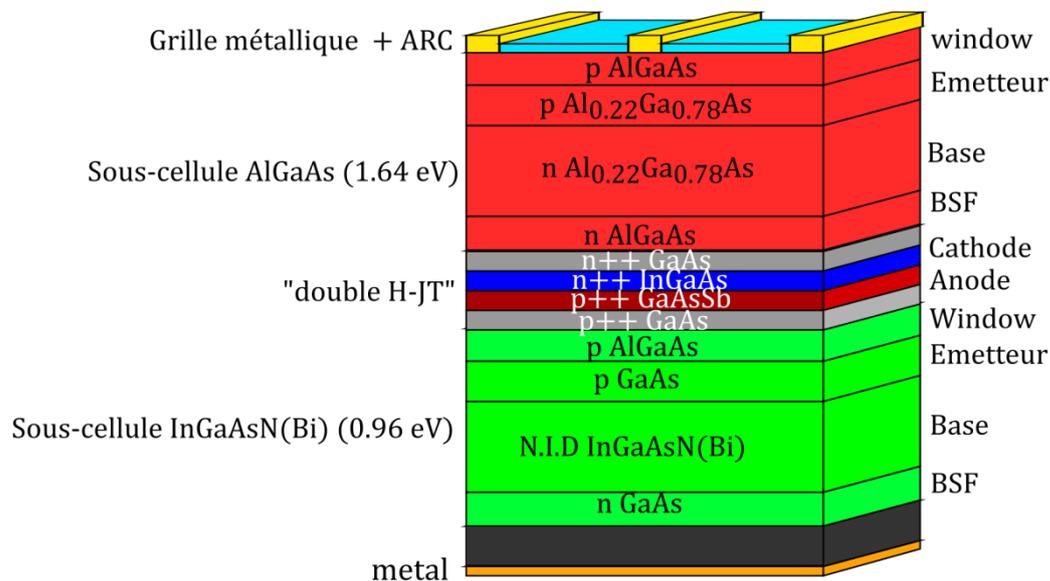


Fig. 6.1 Architecture de cellule solaire tandem AlGaAs/InGaAsN(Bi) dont la structure s'appuie directement sur les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit.

Une seconde perspective, beaucoup plus ambitieuse, consiste en le développement d'une nouvelle filière de MJSC autour du GaAsBi métamorphique à 1 eV et des H-JTs de type II AlGaAsSb/AlGaInAs sous la forme de tampon graduel (H-JT-TG), comme il est présenté dans le **Chapitre 4**. A notre connaissance, cette dernière approche, présentée en **Fig. 6.2**, n'a jamais été rapportée dans la littérature et présente des avantages évidents que nous avons déjà exposés (faible résistivité électrique, faible désaccord de maille à gérer). Bien que nous ayons montré la faisabilité du concept de H-JT-TG et développé une première structure fonctionnelle électriquement et prometteuse en termes de qualité structurale, un important travail reste à faire. En plus de l'optimisation de la H-JT-TG, il faut en effet développer l'absorbeur à base de GaAsBi, ce qui est en cours au LAAS dans le cadre de la thèse de Clara Cornille ainsi que le procédé de fabrication technologique de report du substrat (ce dernier point est largement documenté dans la littérature, et donc tout à fait faisable, mais nécessite un investissement considérable afin de le développer au sein d'un laboratoire). Un grand avantage de cette architecture de MJSC est la flexibilité en termes de combinaison de gaps qu'apporte l'utilisation de matériaux métamorphiques. En particulier, une alternative potentiellement prometteuse au GaAsBi métamorphique à 1 eV et à désaccord de maille de $\sim 0.7\%$ est un absorbeur à base de nitrure dilué métamorphique à 1 eV et à désaccord de maille de $\sim 0.7\%$, par exemple le quaternaire $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$. En effet, ces nitrures dilués métamorphiques nécessitent alors une plus faible concentration d'azote pour avoir un gap de 1 eV que des nitrures dilués accordés en maille, et leur qualité (qui se dégrade fortement quand la concentration en azote augmente) est donc susceptible d'être supérieure. De manière générale, cette approche d'incorporation de matériaux métamorphiques à faible désaccord de maille par rapport au GaAs ($\sim 0.7\%$ au lieu de $\sim 2\%$

dans la littérature) par le biais d'une structure de H-JT-TG est nouvelle et est envisageable grâce à ce travail de thèse.

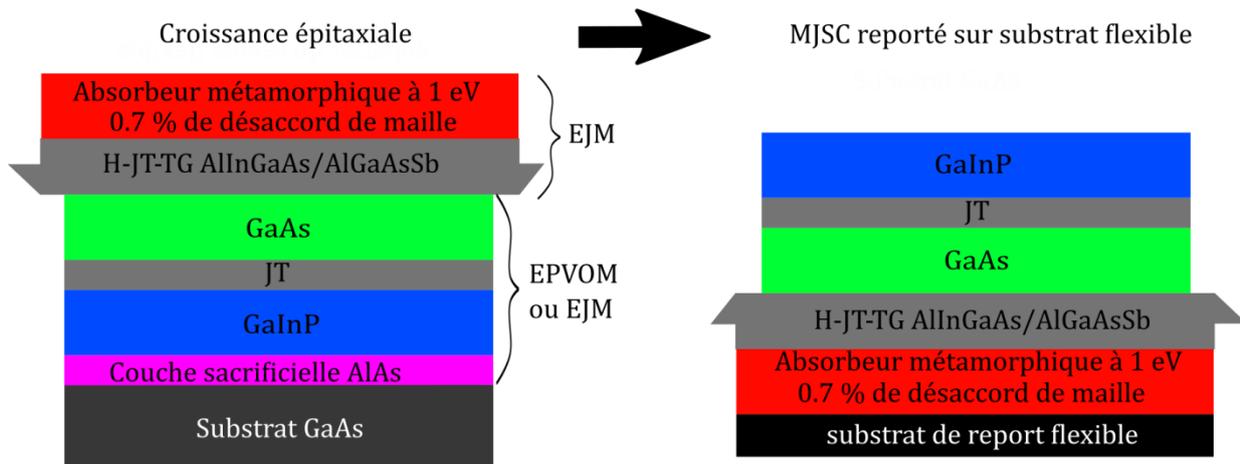


Fig. 6.2 Architecture de MJSC InGaP/GaAs/GaAsBi métamorphique, dont l'incorporation de l'absorbeur à 1 eV GaAsBi se fait grâce à l'utilisation de la structure de H-JT-TG AlGaAsSb/AlInGaAs rapportée dans cette thèse.

Enfin, force est de constater que les aspects les plus pertinents développés dans ce travail de thèse sont fondés sur le développement au LAAS de l'instrument de suivi in-situ de courbure de « précision » pendant la croissance EJM, et dont nous avons à peine commencé à effleurer le potentiel. Nous l'avons en effet principalement utilisé pour des aspects plutôt « pratiques » (suivi de concentration en azote, détection de relaxation des couches, contrôle du paramètre de maille de couches métamorphiques...). Ces aspects pratiques peuvent être étendus à diverses applications, et en particulier au développement de cellules solaires à puits quantiques à contrainte compensée, par exemple (Al)GaAs/InGaAs, (Al)GaAs/GaAsSb, InGaAs/GaAsN voire GaAsBi/GaAsN. L'incorporation de puits quantiques permet en effet de diminuer les pertes radiatives dans la cellule solaire [2] et d'optimiser l'absorption de la sous-cellule GaAs dans une architecture MJSC [3]. Toutefois, à mon sens, un instrument de suivi de courbure en temps réel d'une telle précision ne doit pas être limité seulement à un outil pratique de contrôle de la croissance EJM, car il peut aussi (entre autres) apporter un nouveau regard sur les mécanismes de relaxation pendant l'hétéroépitaxie de divers alliages ainsi que sur les limites de certaines lois utilisées (typiquement l'équation de Stoney), qui sont des aspects fondamentaux pour la fabrication de matériaux III-V. Ces études sont donc maintenant possibles au sein du LAAS.

Références

- [1] J. P. Connolly, D. Mencaraglia, C. Renard, and D. Bouchier, "Designing III–V multijunction solar cells on silicon," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 7, pp. 810–820, 2014.
- [2] J. G. J. Adams *et al.*, "Recent results for single-junction and tandem quantum well solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp. 865–877, Nov. 2011.
- [3] A. Freundlich and A. Alemu, "Multi quantum well multijunction solar cell for space applications," *Phys. Status Solidi C*, vol. 2, no. 8, pp. 2978–2981, May 2005.

Annexe : Publications scientifiques

Articles de revue :

K. Louarn *et al.*, "Multiband corrections for the semi-classical simulation of interband tunneling in GaAs tunnel junctions," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 38, p. 385109, Sep. 2017.

K. Louarn *et al.*, "Modelling of interband transitions in GaAs tunnel diode," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, p. 06LT01, Jun. 2016.

A. Buchter *et al.*, "Scanning Microwave Microscopy Applied to Semiconducting GaAs Structures.", *Review of Scientific Instruments*

(Soumis en décembre 2017): K. Louarn *et al.* "Effect of low and staggered gap quantum wells inserted in GaAs tunnel junctions." *J. Phys. Appl. Phys.*

Conférences internationales :

(avec proceedings publiés) :

Nanotechnology Materials and Devices Conference (IEEE-NMDC), Octobre 2016, Toulouse
K. Louarn *et al.*, "Type II heterojunction tunnel diodes based on GaAs for multi-junction solar cells: Fabrication, characterization and simulation," 2016, pp. 1–2.

European photovoltaic solar energy conference and exhibition (EU PVSEC), Septembre 2015, Munich
G. Hamon *et al.*, "Investigation of Hybrid Tunnel Junction Architectures for III-V/Si Tandem Solar Cells," WIP, 2015.

(sans proceedings publiés) :

European photovoltaic solar energy conference and exhibition (EU PVSEC), Septembre 2017, Amsterdam
K. Louarn *et al.* "Pseudomorphic and Metamorphic (Al)GaAsSb/(Al)InGaAs Tunnel Junctions for GaAs Based Multi-Junction Solar Cells."

International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Septembre 2016, Montpellier
K. Louarn *et al.* "Fabrication, characterization and simulation of MBE-grown GaAs-based tunnel diodes with type I and type II heterojunctions for multi-junction solar cells."

16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (EWMOVPE XVI)
J. Decobert *et al.* "SiGe Low Temperature Epitaxy by PECVD on III-V MOVPE Grown Material for High Efficiency Tandem Solar Cell Applications."

Conférences nationales :

Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), Décembre 2017, Dourdan
K. Louarn *et al.* « Tampon graduel et jonction tunnel de type II relaxés sur GaAs pour sous-cellules solaires métamorphiques à 1 eV. »

Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), Décembre 2017, Dourdan

I. Massiot *et al.* « Comparaison d'absorbeurs à 1 eV à base de nitrure dilué accordés en maille sur GaAs: GaInAsN, GaAsSbN et GaInAsN(Bi) »

Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), Décembre 2017, Dourdan

K. Louarn *et al.* « Modélisation semi-classique du courant tunnel inter-bandes dans les jonctions tunnel GaAs. »

Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), Décembre 2017, Dourdan

M. S. Khan *et al.* « Caractérisation des propriétés électriques de matériaux III-V par microscopie à sonde microonde (SMM) pour les cellules solaires multi-jonction. »

Conférence Plénière du GDR PULSE, Octobre 2017, Paris

A. Arnoult *et al.* « Nouvelles techniques instrumentales liées à l'épitaxie et nouveaux systèmes. »

Conférence Plénière du GDR PULSE, Octobre 2017, Paris

K. Louarn *et al.* « Jonctions tunnel AlGaAsSb/AlGaInAs accordées et relaxées sur substrat GaAs pour les applications photovoltaïques. »

Journées Nano, Micro et Optoélectronique (JNMO), Mai 2016, Les Issambres

K. Louarn *et al.* « Fabrication, caractérisation et simulation d'hétérojonction tunnel et d'un absorbeur à 1eV à base de semiconducteurs III-V pour les cellules solaires multi-jonction à haut rendement. »

Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), Décembre 2015, Dourdan

K. Louarn *et al.* « Jonctions tunnels à base d'hétérostructures à semiconducteurs III-V pour les cellules solaires multi-jonction à haut rendement. »

Titre : Etude et réalisation de jonctions tunnel à base d'hétérostructures à semiconducteurs III-V pour les cellules solaires multi-jonction à très haut rendement.

Résumé

L'architecture des cellules solaires multi-jonction permet d'obtenir des records de rendement de conversion photovoltaïque, pouvant aller jusqu'à 46%. Leurs sous-cellules sont chacune conçues pour absorber une partie bien définie et complémentaire du spectre solaire, et sont connectées en série par des jonctions tunnel. La fabrication de cellules solaires tandem InGaP/GaAs d'énergies de bande interdite (« band gap ») 1,87 eV/1,42 eV accordées en maille sur substrat GaAs est bien maîtrisée, et de très hauts rendements peuvent être obtenus en ajoutant une ou deux sous-cellules de plus petit « gap » (1 eV et 0,7eV). Pour cela, les matériaux « petits gaps » fabriqués par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) doivent être développés ainsi que des jonctions tunnel présentant une faible résistivité électrique, une haute transparence optique et de bonnes propriétés structurales.

La croissance EJM et la modélisation de jonctions tunnel GaAs nous a permis d'identifier le mécanisme d'effet tunnel interbande plutôt que le mécanisme d'effet tunnel assisté par les défauts comme mécanisme dominant du transport dans ces structures. Nous avons exploité l'hétérostructure de type II fondée sur le système GaAsSb/InGaAs pour favoriser ce mécanisme d'effet tunnel interbande, et donc obtenir des jonctions tunnel de très faible résistivité tout en limitant la dégradation des propriétés optiques et structurales des composants inhérente à l'utilisation de matériaux « petits gaps » et désaccordés en maille GaAsSb et InGaAs.

De plus, nous avons conçu une structure innovante d'hétérojonction tunnel de type II AlGaInAs/AlGaAsSb sous la forme de tampon graduel pour l'incorporation d'une sous-cellule métamorphique à 1 eV. Plusieurs candidats pour le matériau absorbeur à 1 eV à base de nitrure dilué InGaAsN(Bi) ont alors été développés et caractérisés, le contrôle de l'accord de maille étant assuré par un suivi en temps réel de la courbure de l'échantillon pendant la croissance EJM.

Des premières cellules solaires III-V à base de GaAs, de nitrure dilué à 1 eV et de GaInAs métamorphique ont été fabriquées afin de valider les architectures développées de jonctions tunnel. Ce travail a permis de démontrer le potentiel de l'hétérostructure de type II GaAsSb/InGaAs pour répondre aux principaux défis de conception et de fabrication des cellules solaires multi-jonction sur substrat GaAs, que ce soit au niveau de la jonction tunnel ou au niveau de l'incorporation des sous-cellules de gap 1 eV.

Mots-clés: Photovoltaïque, Epitaxie, Cellules solaires multi-jonction, Semiconducteurs III-V, Jonction tunnel.

Title: Development of tunnel junctions based on III-V semiconductors heterostructures for high efficiency multi-junction solar cells.

Abstract

Multi-Junction Solar Cells (MJSCs) are leading the way of high efficiency photovoltaic devices, with conversion efficiency up to 46%. Their subcells are designed to absorb in a specific and complementary range of the solar spectrum, and are connected in series with tunnel junctions. The tandem architecture InGaP/GaAs - with bandgaps of 1.87 eV and 1.42 eV respectively - is mature and its efficiency could be enhanced by incorporating subcell(s) with bandgaps of 1 eV and/or 0.7 eV. The Molecular Beam Epitaxy (MBE) growth of such low bandgap materials has thus to be developed, as well as low-resistive tunnel junctions with good structural and optical properties.

Based on the MBE growth and the simulation of GaAs tunnel junctions, we have identified interband tunneling as the predominant transport mechanism in such devices rather than trap-assisted-tunneling. The interband tunneling mechanism could be enhanced with the type II GaAsSb/InGaAs heterostructure. Using this material system, we have then demonstrated tunnel junctions with very low electrical resistivity with a limited degradation of the optical and structural properties inherently induced by the use of low band-gap and lattice-mismatched GaAsSb and InGaAs materials.

Moreover, we fabricated an innovative AlInGaAs/AlGaAsSb tunnel junction as a graded buffer architecture that could be used for the incorporation of a 1 eV metamorphic subcell. We then developed and characterized InGaAsN(Bi) materials with band-gaps of ~1eV, taking advantage of in-situ wafer curvature measurements during the MBE growth to control the lattice-mismatch.

Preliminary solar cells based on GaAs, 1 eV dilute nitride and metamorphic InGaAs have been fabricated and characterized validating the developed tunnel junction architectures. This work has enabled to demonstrate the potential of the type II GaAsSb/InGaAs heterostructure to meet the challenges posed by the conception and the fabrication of GaAs-based MJSCs, both for the tunnel junction and the 1 eV subcell.

Keywords: Photovoltaic, Epitaxy, Multi-junction solar cells, III-V semiconductors, Tunnel junction.