



HAL
open science

Simulation numérique et caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour détecteurs ultraviolet et cellules solaires

Sidi Ould Saad Hamady

► **To cite this version:**

Sidi Ould Saad Hamady. Simulation numérique et caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour détecteurs ultraviolet et cellules solaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de lorraine, 2017. tel-01665771

HAL Id: tel-01665771

<https://hal.science/tel-01665771>

Submitted on 16 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Simulation numérique et caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour détecteurs ultraviolet et cellules solaires

MÉMOIRE

présenté et soutenu publiquement le 1^{er} décembre 2017 pour l'obtention de l'

Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : Physique

par

Sidi HAMADY

Maître de conférences à l'université de Lorraine

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Ingénieur Supélec

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. Guilhem ALMUNEAU, Chargé de recherche au CNRS

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, UPR 8001 CNRS, Toulouse

M. Nicolas BERTRU, Professeur des universités

Laboratoire FOTON, UMR 6082 CNRS, INSA Rennes

M. Xavier LETARTRE, Directeur de recherche au CNRS

Institut des Nanotechnologies de Lyon, UMR 5270 CNRS, École Centrale de Lyon

Examineurs :

M^{me} Chantal FONTAINE, Directrice de recherche au CNRS, Présidente

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, UPR 8001 CNRS, Toulouse

M. Nicolas FRESSENGEAS, Professeur des universités

Laboratoire de Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, Université de Lorraine

M. Hervé RINNERT, Professeur des universités

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine

Remerciements

Je remercie les membres du jury qui, malgré des plannings très chargés, m'ont fait l'honneur d'examiner ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches. C'est un privilège d'avoir des personnes aussi éminentes dans mon jury.

Je remercie Nicolas Fressengeas avec lequel je travaille sur la modélisation et la simulation numérique de cellules solaires et dont j'apprécie la rigueur scientifique et l'expertise en physique mathématique.

Je remercie Michel Aillerie et Patrice Bourson avec lesquels je travaille ou j'ai travaillé sur des thématiques aussi diverses que passionnantes, ainsi que les autres collègues avec lesquels je compte développer d'autres thématiques. Et merci à l'équipe administrative et technique : Stéphanie Vergerio, Queny Kieffer, Céline Jobard, Jean-Claude Petit, Thomas Kauffmann et Mario Fernandes.

Je remercie les chercheurs et ingénieurs avec lesquels j'ai collaboré ou je collabore, notamment de l'Institut Jean Lamour (à travers le centre de compétences MiNaLor, pour la lithographie et la réalisation de dispositifs) et du LETAM (qui a depuis intégré le LEM3, pour les moyens de diffraction de rayons X dont j'ai bénéficié il y a déjà quelques années).

Je remercie les étudiant(e)s que j'ai encadré(e)s en thèse de Doctorat ou en Master durant ces années et notamment Abdoulwahab Adaine, Joris Huguenin, D'Havh Boumba Sitou, Tewfik Baghdadli, Farah Jammal, Karim Manamanni, Rania Mezouari, Asma Said, Mohamed Rafik Douliche, Yasmina Boucherfa, Abdelkhalek Elmoussaouy, pour leur volonté et leur persévérance.

Je remercie Denis Mencaraglia qui fût le directeur de ma thèse de Doctorat soutenue en 2001 au LGEP (devenu GeePs) et avant cela mon professeur de physique à Supélec et dont je n'oublie pas la rigueur méthodologique et l'impressionnante culture scientifique. Et merci à Thomas Heiser du laboratoire PHASE (devenu ICube) avec lequel j'ai travaillé pendant un an, entre 2003 et 2004, et dont j'ai apprécié les connaissances pointues en physique des semi-conducteurs.

Sur le plan personnel, toute ma gratitude va à mes filles et leur maman pour tout et bien plus encore. Et mes remerciements les plus affectueux à la famille Fattah, Tekber, Feity, Mey, Farah, Reda, Kafa, Mohamed, Louga.

*Je dédie cet ouvrage
à mes filles et leur maman
à la mémoire de Khweyta Hamady*

« L'esprit scientifique nous interdit d'avoir une opinion sur des questions que nous ne comprenons pas, sur des questions que nous ne savons pas formuler clairement. Avant tout, il faut savoir poser des problèmes. Et quoi qu'on dise, dans la vie scientifique, les problèmes ne se posent pas d'eux-mêmes. C'est précisément ce sens du problème qui donne la marque du véritable esprit scientifique. Pour un esprit scientifique, toute connaissance est une réponse à une question. S'il n'y a pas eu de question, il ne peut y avoir connaissance scientifique. Rien ne va de soi. Rien n'est donné. Tout est construit. »

Gaston Bachelard, La Formation de l'esprit scientifique.

Table des matières

Couverture	i
Remerciements	iii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
Prologue	1
Chapitre 1 Synthèse des activités de recherche	3
1.1 Couches minces pour l'optoélectronique : caractérisation et simulation	4
1.2 Caractérisation structurale et électrique de matériaux III-N	7
1.2.1 Mise au point des procédés d'élaboration	7
1.2.2 Plateforme de caractérisation électrique CAREL	11
1.2.3 Procédés technologiques de réalisation de contacts ohmiques sur III-N . .	13
1.2.4 Propriétés électriques et structurales de semi-conducteurs III-V(N)	15
1.3 Modélisation et simulation numérique de cellules solaires InGaN	24
1.3.1 Optimisation multivariée de cellules solaires	25
1.3.2 Cellules solaires Schottky et MIN à base d'InGaN	27
1.3.3 Cellules solaires à multijonction à base d'InGaN	29
Chapitre 2 BGaN pour détecteurs UV : Matériau, Technologie, Caractérisation et Simulation	31
2.1 Incorporation du bore dans GaN : état de l'art et objectifs	32
2.2 Matériau BGaN : Étude des propriétés structurales par spectroscopie Raman . .	34
2.2.1 Orientation des couches de BGaN	34
2.2.2 Homogénéité et qualité cristalline des couches de BGaN	38
2.3 Étude des propriétés électriques par van der Pauw / effet Hall	41
2.4 Matériau BGaN : Corrélation entre propriétés électriques, structurales et optiques	45
2.4.1 Corrélation entre propriétés électriques et Raman	45
2.4.2 Impact des propriétés électriques sur le « bandgap » de BGaN	47
2.5 Composants à base de BGaN : Diodes Schottky/Détecteurs	50
2.6 Composants à base de BGaN : Simulation numérique	52
2.7 Matériau et composants BGaN : Perspectives et limites	55

Chapitre 3 InGaN pour cellules solaires : Simulation numérique et optimisation	57
3.1 InGaN : potentiel et verrous pour les cellules solaires	58
3.2 Optimisation multivariée de cellules solaires	59
3.2.1 Analyse paramétrique	60
3.2.2 Optimisation par la « force brute »	61
3.2.3 Optimisation mathématique multivariée	62
3.3 Cellules solaires InGaN : paramètres et modèles physiques	71
3.3.1 Modèle de dérive-diffusion	71
3.3.2 Modèles physiques et paramètres	72
3.4 Cellules solaires Schottky et MIN à base d’InGaN	74
3.4.1 Optimisation de la structure MIN	76
3.4.2 Impact des défauts et faisabilité de la structure MIN	80
3.5 Cellules solaires à multijonction à base d’InGaN	83
3.5.1 Optimisation de la cellule solaire à double jonction	84
3.5.2 Impact des défauts et des polarisations spontanée et piézoélectrique	86
3.6 Cellules solaires InGaN : Perspectives et limites	89
Chapitre 4 Perspectives et projet scientifique : cellules solaires à bas coût et haut rendement	93
4.1 Projet HECTOR : constats et objectifs	94
4.2 Couches minces d’InGaN : inclusion d’un miroir HCG (« High Contrast Grating »)	95
4.3 Couches minces à base d’éléments abondants	96
4.4 Projet HECTOR : équipe et moyens	99
Annexe A Curriculum Vitæ	101
A.1 État-civil et situation administrative	101
A.2 Diplômes et post-doctorat	101
A.3 Activités de recherche	102
A.4 Activités d’enseignement	103
A.5 Responsabilités administratives et expertise	104
Annexe B Doctorats encadrés	105
Annexe C Stages de recherche encadrés	107
Annexe D Projets financés	109
Annexe E Activités d’enseignement, d’administration et d’expertise	113
E.1 Activités d’enseignement	113
E.2 Responsabilités administratives et expertise	115
Annexe F Liste des publications	117
Bibliographie	127
Résumé / Abstract	142

Liste des figures

1.1	Image Nomarski de l'un des tous premiers échantillons élaborés dans le bâti de MOVPE du laboratoire, du GaN sur substrat GaN/Saphir (homoépitaxie)	8
1.2	Image AFM d'un échantillon élaboré dans le bâti de MOVPE du laboratoire : du GaN épitaxié directement sur substrat Saphir (hétéroépitaxie)	9
1.3	Spectre DRX d'une couche de GaN épitaxiée directement sur substrat Saphir (hétéroépitaxie)	10
1.4	Spectre Raman de GaN élaboré sur substrat Saphir (hétéroépitaxie)	12
1.5	Image AFM et évolution du rapport d'intensité entre deux pics Raman (E_2^H et E_1^{TO}) pour une couche de GaN épitaxiée sur substrat Saphir en fonction de la température de croissance	12
1.6	Éléments de la plateforme de caractérisation électrique CAREL	14
1.7	Exemples de masques de lithographie pour caractérisation électrique et détecteurs UV	16
1.8	Caractéristique courant-tension d'un contact Ti/Al sur GaN avec un motif TLM	17
1.9	Évolution de la résistivité du B GaN en fonction de la composition de bore	18
1.10	Caractéristiques courant-tension de diodes Schottky B GaN en fonction de la composition de bore	20
1.11	Spectres Raman du quaternaire $Al_xGa_{1-x}InAs$ en fonction de la composition d'aluminium	22
1.12	Évolution de l'intensité et de la fréquence du pic « InAs-like » du quaternaire $Al_xGa_{1-x}InAs$ en fonction de la position dans le masque SAG	23
1.13	Illustration montrant l'adaptabilité de la largeur de la bande interdite de l'InGaN au spectre solaire	24
2.1	Largeur de bande interdite de matériaux III-N et du 6H-SiC en fonction du paramètre de maille	33
2.2	Photographie du spectromètre confocal micro-Raman	35
2.3	Maille élémentaire du GaN et les modes de vibration correspondants	35
2.4	Spectres Raman du substrat AlN/Saphir	37
2.5	Spectres Raman du B GaN élaboré sur AlN/Saphir avec 1.57 % de bore pour différentes configurations	38
2.6	Cartographie Raman d'une couche de B GaN élaborée sur AlN/Saphir avec 1.57 % de bore	39

2.7	Évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des pics E_2 et A_1^{LO} de BGaN en fonction de la composition de bore	40
2.8	Principe de la technique van der Pauw / effet Hall	41
2.9	Évolution de la concentration des porteurs et de la résistivité de BGaN en fonction de la composition de bore	42
2.10	Évolution de la résistivité de BGaN en fonction de la température	44
2.11	Spectres Raman de BGaN avec 0 % et 0.3 % de bore mettant en évidence le couplage phonon-plasmon	46
2.12	Spectres Raman de BGaN avec 0 % et 0.3 % et comparaison avec les données de GaN	46
2.13	Évolution de la largeur de bande interdite du BGaN avec la composition de bore	48
2.14	Caractéristique courant-tension d'une diode Schottky coplanaire sur BGaN	51
2.15	Structure 2D d'un détecteur UV BGaN avec le profil de photogénération	53
2.16	Impact des défauts sur l'efficacité quantique externe d'un détecteur BGaN	54
3.1	Illustration montrant l'adaptabilité de la largeur de la bande interdite de l'InGaN au spectre solaire	58
3.2	Schéma de principe de la méthode d'« analyse paramétrique » pour l'optimisation de cellules solaires	60
3.3	Procédure permettant de déterminer le rendement d'une cellule solaire en fonction d'un ensemble de paramètres physiques et géométriques	63
3.4	Architecture global du logiciel SLALOM	65
3.5	Rendement de la cellule solaire InGaN PN déterminé par la méthode SLSQP	67
3.6	Rendement de la cellule solaire InGaN PN déterminé par les méthodes L-BFGS-B et SLSQP	69
3.7	Structure de la cellule solaire InGaN MIN	77
3.8	Influence du taux de dopage et de l'épaisseur de la couche P sur le rendement d'une cellule solaire InGaN PN	78
3.9	Impact des défauts sur sur le rendement d'une cellule solaire InGaN MIN	82
3.10	Schéma de la structure de la cellule solaire InGaN à double jonction	84
3.11	Épaisseur critique de l'InGaN en fonction de la composition d'indium	87
3.12	Évolution de la tension de circuit-ouvert et du courant de court-circuit d'une cellule solaire à double jonction InGaN en fonction de la densité de défauts	88
3.13	Impact des polarisations spontanée et piézoélectrique sur la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire à double jonction InGaN	89
4.1	Miroir HCG (High Contrast Grating) pour cellule solaire InGaN	96

Liste des tableaux

1.1	Performances photovoltaïques optimales des cellules solaires MIN et Schottky à base d'InGaN	28
2.1	Fréquences des modes Raman de l'AlN et du GaN	36
3.1	Paramètres à optimiser de la cellule solaire InGaN PN	67
3.2	Largeur de bande interdite, affinité, permittivité et densités d'états du GaN et de l'InN	72
3.3	Paramètres du modèle de mobilité de Caughey-Thomas	73
3.4	Valeurs des paramètres du modèle d'absorption	73
3.5	Comparaison des performances photovoltaïques optimales des cellules solaires PN et PIN à base d'InGaN	77
3.6	Performances photovoltaïques optimales de la cellule solaires MIN à base d'InGaN	78
3.7	Caractéristiques de quelques défauts profonds expérimentalement étudiés dans l'InGaN	81
3.8	Performances photovoltaïques optimales de la cellule solaires MIN à base d'InGaN utilisant les contraintes technologiques actuelles	81
3.9	Évolution du rendement en fonction du travail de sortie du contact Schottky pour la cellule solaire MIN avec les contraintes technologiques actuelles	83
3.10	Paramètres optimisés de la cellule solaire InGaN à double jonction	85

Prologue

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches résume mes activités de recherche depuis mon recrutement en février 2005 en tant que Maître de conférences à l'université Paul Verlaine - Metz puis, depuis 2012, à l'université de Lorraine, rattaché au Laboratoire de Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS, laboratoire avec deux tutelles : université de Lorraine et CentraleSupélec).

Mes travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre de l'équipe matériaux fonctionnels du LMOPS et ont comme piliers la caractérisation électrique et structurale de matériaux et dispositifs semi-conducteurs, d'une part, et la modélisation et la simulation numérique, d'autre part. J'ai participé à l'émergence et au développement de l'activité semi-conducteurs III-N du laboratoire en prenant en main les aspects caractérisation, particulièrement cruciaux dans la phase de mise au point des procédés d'élaboration. La partie épitaxie de cette activité semi-conducteurs III-N a finalement intégré l'Unité Mixte Internationale GeorgiaTech Lorraine / CNRS créée par la suite.

Le mémoire comprend quatre chapitres et un ensemble d'annexes :

Le chapitre 1 consiste en une synthèse de mon parcours scientifique depuis mon recrutement, incluant la caractérisation électrique et structurale de matériaux III-V(N) et leur modélisation et simulation numérique. Ce chapitre inclut aussi d'autres caractérisations effectuées durant la mise au point du bâti d'épitaxie du laboratoire.

Parmi toutes les thématiques de recherche présentées dans le chapitre 1, deux seront détaillées dans les chapitres suivants : celle concernant le nitrure de gallium et de bore (BGaN) destiné à la détection UV, dans le chapitre 2, et celle sur le nitrure de gallium et d'indium (InGaN) destiné à la génération photovoltaïque, dans le chapitre 3.

Dans le chapitre 4, je présente les perspectives et le projet de recherche pour les prochaines années qui concernent le développement – élaboration, caractérisation et simulation numérique – de cellules solaires à bas coût et haut rendement.

Un ensemble d'annexes complète le mémoire, incluant mon curriculum vitæ (annexe A), la liste des thèses de Doctorat (annexe B) et de stages de recherche (annexe C) encadrés, les projets financés (annexe D), les activités d'enseignement et les responsabilités administratives (annexe E) et la liste de mes publications (annexe F).

La bibliographie clôt le mémoire.

Chapitre 1

Synthèse des activités de recherche

« Ce n'est pas d'aujourd'hui, c'est de tout temps que j'ai pour principe de n'écouter en moi qu'une seule voix, celle de la raison, qui, à l'examen, me semble la meilleure. »

Platon – Socrate répondant à Criton

Sommaire

1.1 Couches minces pour l'optoélectronique : caractérisation et simulation	4
1.2 Caractérisation structurale et électrique de matériaux III-N	7
1.2.1 Mise au point des procédés d'élaboration	7
1.2.2 Plateforme de caractérisation électrique CAREL	11
1.2.3 Procédés technologiques de réalisation de contacts ohmiques sur III-N .	13
1.2.4 Propriétés électriques et structurales de semi-conducteurs III-V(N) . . .	15
1.3 Modélisation et simulation numérique de cellules solaires InGaN .	24
1.3.1 Optimisation multivariée de cellules solaires	25
1.3.2 Cellules solaires Schottky et MIN à base d'InGaN	27
1.3.3 Cellules solaires à multijonction à base d'InGaN	29

1.1 Couches minces semi-conductrices pour l'optoélectronique : caractérisation et simulation numérique

La caractérisation et la simulation numérique de couches minces semi-conductrices pour les applications optoélectroniques sont les deux faces de mon activité de recherche. Cela concerne les nouveaux matériaux pour la conversion photovoltaïque et la détection. Il s'agit principalement, depuis ma thèse de Doctorat et mes trois années de post-Doctorat, des matériaux III-N qui présentent un intérêt du fait de leur exceptionnel potentiel pour la conversion photovoltaïque (concernant le nitrure de gallium et d'indium (InGaN)), la détection (le nitrure de gallium et d'aluminium (AlGaN) et le nitrure de gallium et de bore (BGaN)) ou l'amplification (le BGaN comme couche tampon dans les transistors à haute mobilité électronique HEMT).

Ces matériaux nitrures III-N, ainsi que d'autres semi-conducteurs auxquels je m'intéresse, présentent des caractéristiques électriques et optoélectroniques particulières et sont encore l'objet d'un effort de recherche très important pour passer au stade de l'application industrielle. C'est particulièrement le cas des alliages InGaN et BGaN qui, bien que présentant des potentialités remarquables, le premier pour le photovoltaïque et le second pour les détecteurs UV et les HEMT, sont encore à un stade très en amont. Cet état de fait est principalement dû à quatre causes :

- la qualité des couches élaborées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques du fait, entre autres, de la faible miscibilité des éléments et du désaccord de maille avec le substrat [1]. Contrairement aux matériaux III-V usuels, il n'existe pas (encore) de substrat en accord de maille et de qualité suffisante pour le GaN ou les ternaires AlGaN, InGaN et BGaN.
- la réalisation délicate des contacts ohmiques [2], qui passe par des étapes technologiques longues et complexes mettant en œuvre des procédés spécifiques de traitement chimique et/ou physique, de gravure et de recuit rapide.
- le dopage non-intentionnel (ou résiduel) de type N naturellement présent dans les nitrures à plus ou moins forte concentration selon les conditions d'élaboration [3, 4, 5].
- le dopage de type P qui nécessite des procédés très difficiles à maîtriser [6, 7, 8] à cause, d'une part du dopage résiduel N à compenser et, d'autre part, de l'inexistence de dopants P avec une faible énergie d'activation. Le dopant P usuellement utilisé est le magnésium qui, avec une énergie d'activation dans GaN autour de 160 meV [9], doit être activé à haute température avec en prime une fraction de dopants activés qui reste faible [6].

La levée de ces verrous nécessite le développement d'outils de caractérisation fiables, précis et complémentaires les uns avec les autres, et des outils de simulation numérique réalistes et performants. Il y a à la fois les études fondamentales pour comprendre les propriétés de ces nouveaux matériaux et l'optimisation technologique de ces propriétés pour arriver au composant fonctionnel et industriel. Les deux aspects sont bien entendu totalement liés et une optimisation ne sera complète que si la physique est étudiée, sinon maîtrisée.

Dans ce cadre j'ai développé une activité de recherche autour de deux axes intimement liés : la **caractérisation électrique et structurale** d'une part, et, d'autre part, la **simulation numérique** pour l'étude et l'optimisation de ces couches minces semi-conductrices pour l'opto-électronique.

Pour le premier axe, caractérisation, j'ai utilisé des techniques de caractérisation morphologique et structurale telles que la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel, la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction de rayons X (DRX) pour les analyses « de routine ». J'ai aussi utilisé la spectroscopie Raman, installée au laboratoire depuis de nombreuses années, à la fois comme méthode d'analyse avec un retour immédiat sur l'élaboration et pour mener des études poussées sur ces matériaux. Pour la caractérisation des propriétés de transport, j'ai conçu et monté la plateforme de caractérisation électrique du laboratoire (plateforme CAREL), à laquelle j'ai intégré des bancs de mesures courant-tension, capacité-tension, van der Pauw / effet Hall pour l'étude des phénomènes de transport et des profils de porteurs libres ainsi que des bancs de spectroscopies d'admittance et de photocourant pour étudier les propriétés électroniques en fonction de la température. Le développement de cette plateforme de caractérisation a bénéficié de l'expérience acquise durant mes trois années de Doctorat au Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP, devenu GeePs) où j'avais utilisé un banc de photocourant modulé et monté un banc de spectroscopie d'admittance pour l'étude de matériaux et composants III-V et chalcogénures, et des trois années post-doctorales où j'avais travaillé, au LGEP puis au CNRS de Strasbourg (laboratoire PHASE), sur la caractérisation de cellules solaires. Cette plateforme CAREL a été l'un des moteurs de l'activité semi-conducteurs III-N du LMOPS et a permis de faire émerger un certain nombre de projets et de mener des travaux de thèses et de stages de recherche. Elle a été intensivement utilisée depuis dix ans au sein du laboratoire et par les chercheurs doctorants, stagiaires et permanents de l'Unité Mixte Internationale CNRS – GeorgiaTech Lorraine, pour étudier les nouveaux matériaux semi-conducteurs et composants optoélectroniques.

CAREL a permis à la fois de mener des études fondamentales sur les nitrures III-N mais aussi d'optimiser les procédés d'élaboration grâce à la fiabilité et à la précision des mesures. Grâce à cette plateforme de caractérisation et à la plateforme d'élaboration par épitaxie aux organométalliques (MOVPE) appartenant au LMOPS, nous avons pu développer des méthodes de croissance de GaN innovantes¹ et mettre en évidence et étudier les propriétés électriques d'un nouvel alliage III-N, le nitrure de bore et de gallium (BGaN)^{2 3}, qui a ouvert la voie à des projets nationaux et internationaux, qui furent par la suite développés à GeorgiaTech Lorraine.

1. S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHy and NH₃ ». *Journal of Crystal Growth* 298 (2007), p. 428–432.

2. S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, J MARTIN et A OUGAZZADEN. « Raman scattering study of B_xGa_{1-x}N growth on AlN template substrate ». *Physica Status Solidi (c)* 5.9 (2008), p. 3051–3053.

3. T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B BENYUCEF et A OUGAZZADEN. « Electrical and structural characterizations of BGaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009).

Plusieurs chercheurs en formation, aussi bien en thèse qu'en stage, ont utilisé majoritairement ou totalement la plateforme CAREL pour leurs travaux sous mon encadrement et notamment M. Tewfik Baghdadli qui a effectué la totalité de sa thèse de Doctorat sur cette plateforme (**Doctorat.4**), M. Mohamed Rafik Douliche (**Stage.5**) durant son stage de Master 2.

Afin de disposer de mesures complémentaires (notamment structurales), nous avons utilisé la spectroscopie Raman. L'objectif était double : sonder les modes de vibration dans les matériaux III-N et en déduire ses propriétés structurales (composition, orientation cristallographique, contraintes, qualité cristalline) et accéder à des propriétés électroniques que l'on peut directement corrélérer avec les résultats de la caractérisation électrique. Nous avons ainsi pu étudier pour la première fois en détail le B GaN et d'autres composés III-N par le Raman et proposer une corrélation avec les mesures par effet Hall, à travers le mécanisme de couplage phonon-plasmon. Un certain nombre de chercheurs en formation ont travaillé, sous mon encadrement, sur ce volet Raman et notamment M. Tewfik Baghdadli en thèse de Doctorat ; M^{lle} Mama Bouchaour (**Stage.7**) en stage avant de démarrer sa thèse de Doctorat encadrée par M^{me} Nabila Maloufi ; M. Abdelkhalek Elmoussaouy (**Stage.9**) et M^{lle} Yasmina Boucherfa (**Stage.6**).

Ce volet « caractérisation structurale par spectroscopie Raman » m'a permis de développer des méthodologies et des compétences en analyse et traitement de données spectroscopiques que j'ai pu utiliser pour d'autres domaines que celui des semi-conducteurs III-N, à travers notamment une collaboration avec Alcatel Thales III-V Lab sur l'étude de matériaux III-V et l'encadrement, avec Patrice Bourson, de la thèse de Doctorat de M. Joris Huguenin (**Doctorat.2**) sur le développement d'un outil de spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) pour l'analyse de faibles concentrations en milieu liquide.

Le deuxième axe, directement lié à l'axe caractérisation et qui en est le complément indispensable dans ce domaine, concerne la simulation numérique avec ses deux volets, la conception (« design ») et l'étude physique. Cette thématique simulation concerne plus particulièrement les cellules photovoltaïques utilisant l'InGaN et, dans une moindre mesure, les photodétecteurs UV, et a été développée avec l'utilisation d'une méthodologie de simulation rigoureuse, alliant l'intégration de modèles empiriques et de méthodes d'optimisation mathématique utilisées pour la première fois dans ce domaine. Nous avons ainsi pu concevoir des dispositifs de cellules solaires InGaN innovants, notamment la structure Schottky MIN ne nécessitant pas de dopage P, l'un des verrous de cette filière. Nous avons en outre étudié quantitativement les effets des défauts et de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans les cellules InGaN à multijonction. J'ai encadré dans le cadre de cette thématique simulation, que j'ai développé avec Nicolas Fressengeas, des jeunes chercheurs en stage de Master : M. Karim Manamanni (**Stage.3**) et M^{lle} Rania Mezouari (**Stage.2**) pour les cellules solaires ; et en thèse de Doctorat : M. Abdoulwahab Adaine (**Doctorat.1**) pour les cellules solaires et M. D'Havh Boumba Sitou (**Doctorat.3**) qui a travaillé, en partie, sur les photodétecteurs.

1.2 Caractérisation structurale et électrique de matériaux III-N

1.2.1 Mise au point des procédés d'élaboration

Les matériaux III-N auxquels je me suis intéressés ont été élaborés dans un bâti d'épitaxie aux organométalliques en phase vapeur (MOVPE) que le laboratoire a acquis et installé en 2004-2005 dans ses locaux au Technopôle de Metz. Ce fût l'occasion pour le laboratoire de se lancer dans l'épitaxie de matériaux semi-conducteurs pour l'optoélectronique, pour compléter ses traditionnelles activités dans le domaine des matériaux optiques et de la photonique. Ce bâti appartenait au laboratoire de recherche de France Télécom (Centre National d'Études des Télécommunications (CNET)) puis à Alcatel Opto+ qui, suite à sa restructuration et à l'abandon d'une partie de ses équipements, l'avait cédé à l'université de Metz, au LMOPS. Il s'agit d'un réacteur en T qui avait été utilisé depuis la fin des années 1980 pour la croissance de matériaux III-V pour les télécommunications à $1.3 \mu\text{m}$ [13, 14]. Il a été reconfiguré au laboratoire pour la croissance de matériaux III-N avec l'installation de sources de gaz, Ammoniac, TriMéthylGallium et TriEthylBore notamment, et la montée en température. S'agissant d'un bâti reconfiguré pour une élaboration totalement nouvelle, celles des nitrures III-N, il était crucial, dans sa phase de mise au point, de disposer d'un ensemble d'expériences de caractérisations morphologiques, structurales et électriques. J'ai donc, dès mon installation au laboratoire, pris en main ces trois volets de caractérisation :

- morphologique avec la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel et la microscopie à force atomique (AFM).
- structurale avec la spectroscopie Raman et la diffraction de rayons X (DRX).
- électrique avec tout d'abord la conception, puis, grâce aux financements obtenus, le montage et le développement d'une plateforme de caractérisation électrique (CAREL).

L'AFM et la DRX sont des caractérisations de routine (même si globalement une caractérisation de recherche rigoureuse et fiable est difficilement « de routine ») pour permettre la mise au point du bâti de MOVPE. J'ai installé un microscope optique à contraste interférentiel différentiel (Nomarski)⁴, grâce à un financement de la Région, qui a été un apport précieux du fait de sa facilité d'utilisation et de la qualité des images qu'il fournit. La figure 1.1 montre comme exemple une image Nomarski de l'un des tous premiers échantillons élaborés dans le bâti MOVPE du laboratoire. Il s'agit de GaN épitaxié sur substrat GaN/Saphir et on observe les formes pyramidales caractéristiques de la surface de GaN. Cette étape d'homoépitaxie est un moyen simple de procéder aux premiers tests d'un bâti de MOVPE et la microscopie Nomarski permet de comparer l'échantillon épitaxié (GaN sur substrat GaN/Saphir) avec le substrat GaN/Saphir. Le microscope Nomarski offre aussi un moyen simple de déterminer l'épaisseur du GaN/Saphir, en

4. Le microscope à contraste interférentiel différentiel (ou microscope Nomarski) utilise les interférences de faisceaux de lumière polarisée associée à une optique relativement complexe pour produire des images résolues et faire apparaître une structure de surface, invisible en microscopie optique standard.

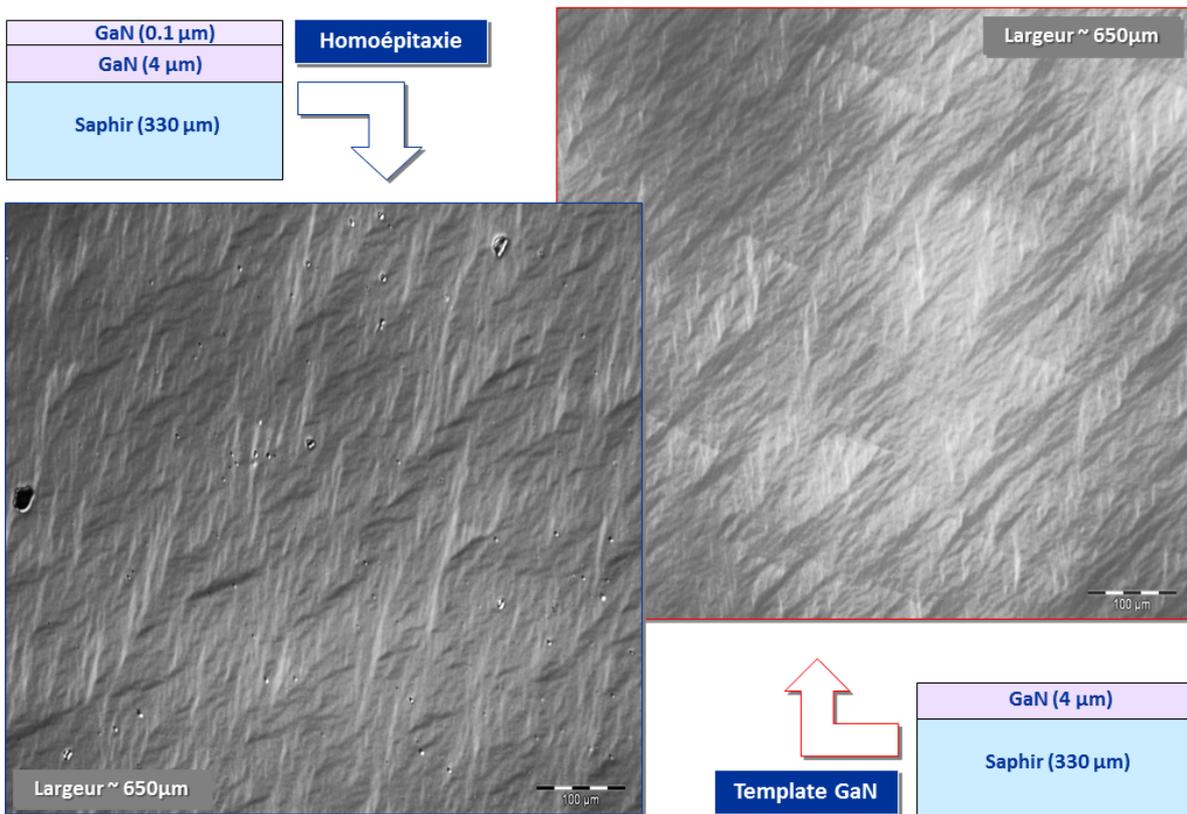


FIGURE 1.1 – Une image Nomarski de l'un des tous premiers échantillons élaborés dans le bâti de MOVPE du laboratoire. Il s'agit de GaN sur substrat GaN/Saphir. L'image du substrat GaN/Saphir est aussi incluse comme référence.

l'observant par la tranche, lorsque cette dernière est au moins de l'ordre du micromètre et que le contraste d'indice est suffisant.

J'ai entrepris, en utilisant l'AFM du Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD)⁵, de caractériser les échantillons élaborés au laboratoire en fonction des divers paramètres d'élaboration (température, flux, substrat, etc.). J'ai pu mettre en œuvre les compétences acquises au CNRS de Strasbourg [15, 16], où j'avais utilisé pendant treize mois un AFM pour analyser les polymères semi-conducteurs pour le photovoltaïque, afin d'étudier systématiquement la surface des couches et fournir à l'équipe « élaboration » les données morphologiques essentielles. La figure 1.2 montre une image AFM du deuxième échantillon élaboré dans bâti MOVPE du laboratoire. Il s'agit d'une couche de GaN épitaxiée sur substrat Saphir, où l'on observe un mode de croissance 3D, avec une rugosité (en RMS) de 12 nm, principalement lié aux conditions de croissance et au fort désaccord de maille entre GaN et le substrat Saphir (aucun couche intermédiaire n'est présente).

L'AFM fournit des données morphologiques (la rugosité et des informations sur le mode de croissance, 2D ou 3D) mais il était nécessaire de disposer en plus d'informations structurales :

5. Le LPMD a fusionné en 2011 avec deux autres laboratoires pour former le Laboratoire de Chimie Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC).

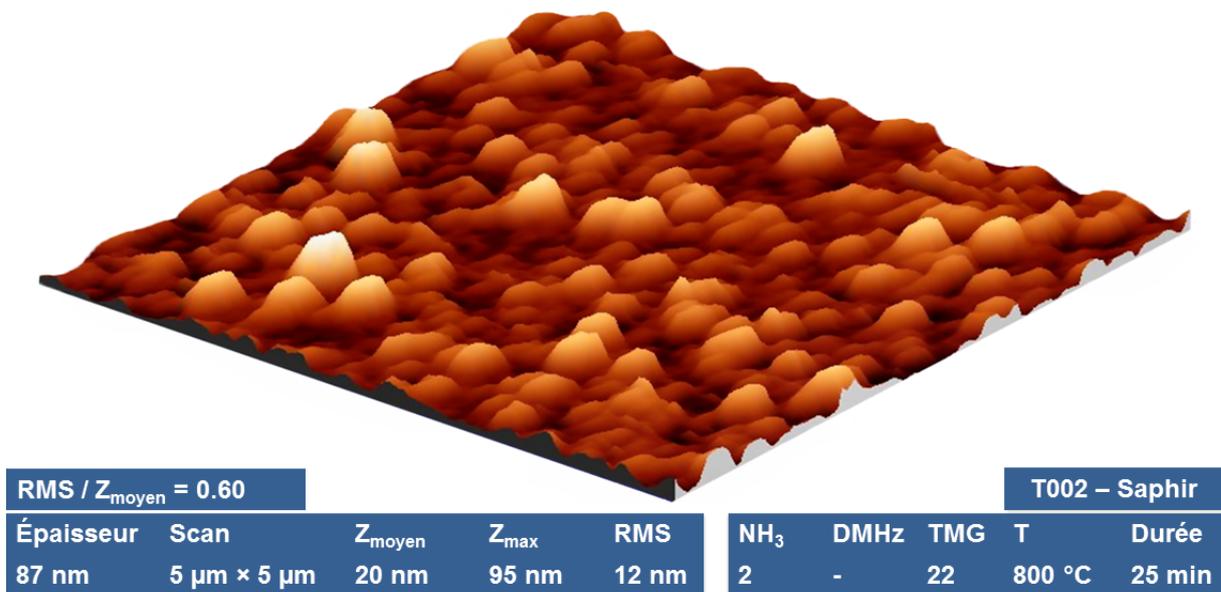


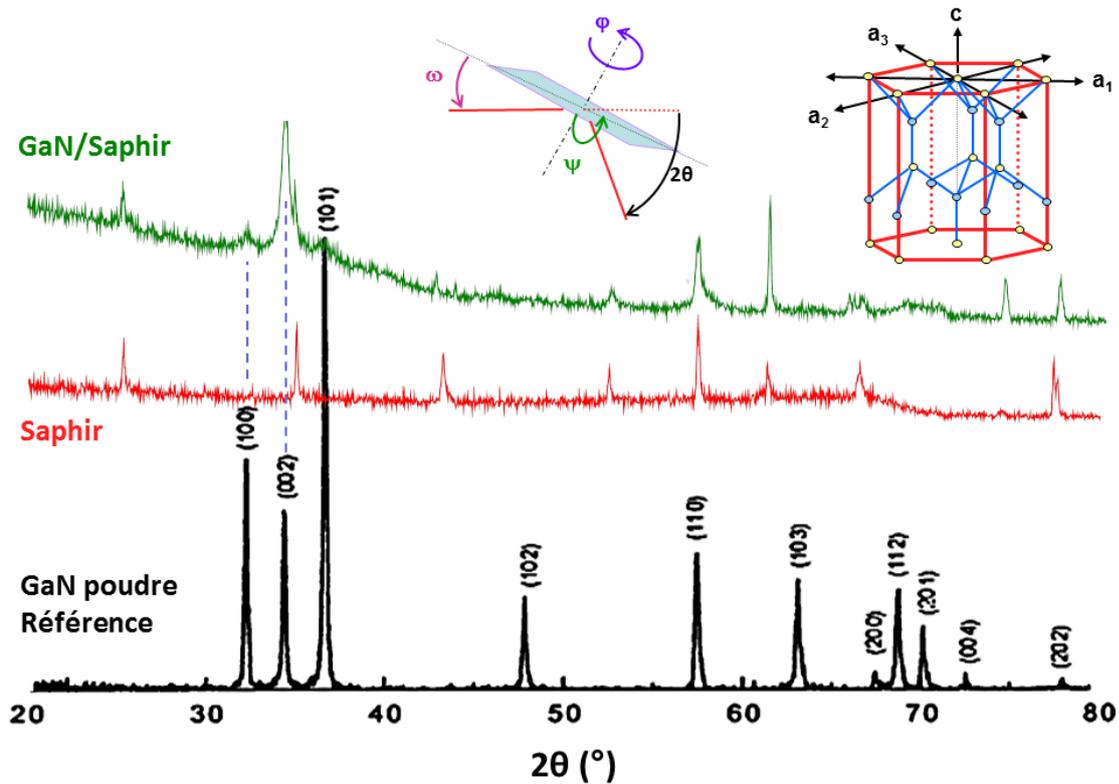
FIGURE 1.2 – Image AFM du deuxième échantillon élaboré dans le bâti de MOVPE du laboratoire. Il s’agit d’une couche de GaN élaborée directement sur substrat Saphir (hétéroépitaxie). L’épaisseur de 87 nm est celle mesurée *in situ* par réflectométrie laser et doit être pondérée par le fait que le mode de croissance est 3D.

orientation cristallographique, qualité des couches, composition, etc. La DRX et le Raman permettent ce type d’analyse, pour peu que l’on développe des procédures fiables d’acquisition et d’analyse des données. Pour la DRX, j’ai pu bénéficier de l’expertise du Laboratoire d’Étude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM)⁶, grâce à Christian Laruelle, ingénieur responsable du banc expérimental DRX, pour caractériser les couches élaborées durant cette phase de mise au point du bâti de MOVPE. La figure 1.3 montre le spectre DRX de l’échantillon dont la figure 1.2 montre la morphologie en AFM. L’utilisation du spectre du substrat de Saphir comme référence, et celui d’une poudre de GaN [17] permet d’indexer les pics et de montrer ainsi qu’il y a une orientation préférentielle de cet échantillon selon l’axe cristallographique c avec la présence aussi d’autres orientations en accord avec le mode 3D de la croissance et son caractère polycristallin. Avec ces mesures, on a aussi accès au paramètre de maille et aux contraintes dans la couche.

A la suite cette collaboration avec le LETAM, j’ai par la suite dirigé un projet d’acquisition d’un diffractomètre de rayons X spécifiquement conçu pour les couches minces, que j’avais testé durant une semaine aux Pays-Bas et qui fût installé en 2006 à GeorgiaTech Lorraine où il est encore en fonctionnement aujourd’hui (2017).

J’ai aussi utilisé intensivement la spectroscopie Raman, installée au laboratoire depuis de nombreuses années, pour étudier les propriétés structurales des couches de GaN et d’alliages III-N, avec à la fois une partie de ces caractérisations dont l’objectif était un retour immédiat sur

6. Le LETAM a par la suite fusionné avec d’autres laboratoires pour former le Laboratoire d’Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3).



GaN poudre : Kumar et al., *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003)

FIGURE 1.3 – Spectre DRX du deuxième échantillon élaboré dans le bâti de MOVPE du laboratoire. Il s'agit du même échantillon dont la figure 1.2 montre la morphologie en AFM : une couche de GaN élaborée directement sur substrat Saphir (hétéroépitaxie). Sont aussi représentés le spectre du substrat de Saphir, pour référence, et celui d'une poudre de GaN où tous les pics sont présents [17], pour identification.

l'élaboration (caractérisation « de routine ») et une autre où mon objectif était de développer des études plus fondamentales et plus pérennes et qui sera présentée plus en détail par la suite. Pour la caractérisation « de routine », destinée à la mise au point du bâti d'épitaxie, la figure 1.4 montre le spectre Raman de l'échantillon dont la figure 1.2 montre la morphologie en AFM. L'identification des pics caractéristiques de GaN dans cette configuration, la détermination de leur largeur et de leur fréquence permet de déduire l'orientation préférentielle, en accord avec la DRX, et de confirmer la nature polycristalline de la couche, déjà déduite de l'analyse AFM et de la DRX. La difficulté ici a été de détecter un signal Raman d'intensité très faible, avec une couche de GaN polycristalline de moins de 100 nm d'« épaisseur »⁷ et avec une croissance 3D et des pics Raman très larges par rapport à ceux du substrat Saphir. Ces propriétés dépendent bien évidemment de la température de croissance, l'un des paramètres les plus essentiels dans cette phase de mise au point du bâti. La figure 1.5 montre, pour une couche de GaN épitaxiée sur substrat Saphir, la morphologie de surface et l'évolution du rapport d'intensité entre deux pics Raman dans une configuration où seul le second (E_1^{TO}) est autorisé par les règles de sélection⁸. Cette intensité relative doit donc être la plus faible possible pour un matériau monocristallin et donc parfaitement orienté. Cette figure montre qu'à partir de 690 degrés Celsius, la qualité cristalline du GaN épitaxié est équivalente à celle d'un GaN de référence élaboré à plus haute température (1050 degrés Celsius).

Le dernier volet, concernant la caractérisation électrique, est présenté dans la section 1.2.2 qui suit.

1.2.2 Plateforme de caractérisation électrique CAREL

La plateforme CAREL que j'avais conçue et montée au laboratoire devait, dès sa conception, remplir quatre objectifs :

- Être aussi complète que possible en proposant un ensemble de méthodes de caractérisation électrique indispensables au développement de matériaux semi-conducteurs pour l'opto-électronique.
- Être fiable et précise, à la fois pour permettre d'optimiser les procédés d'élaboration et permettre des études physiques fines.
- Être évolutive, et ainsi pouvoir s'adapter facilement à l'émergence de nouveaux matériaux.
- Être simple d'utilisation, permettant au plus grand nombre de chercheurs, en formation ou confirmés, d'y accéder.

Il fallait concilier ces objectifs qui ne sont pas toujours naturellement convergents et trouver les meilleurs compromis possibles. Pour avoir la plateforme la plus complète, j'y ai intégré :

7. La notion d'« épaisseur », telle que mesurée en transmittance ou par réflectométrie laser, est à manier avec précaution dans le cas d'un mode de croissance 3D et il est nécessaire de se référer à l'AFM pour une analyse rigoureuse.

8. S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHy and NH_3 ». *Journal of Crystal Growth* 298 (2007), p. 428–432.

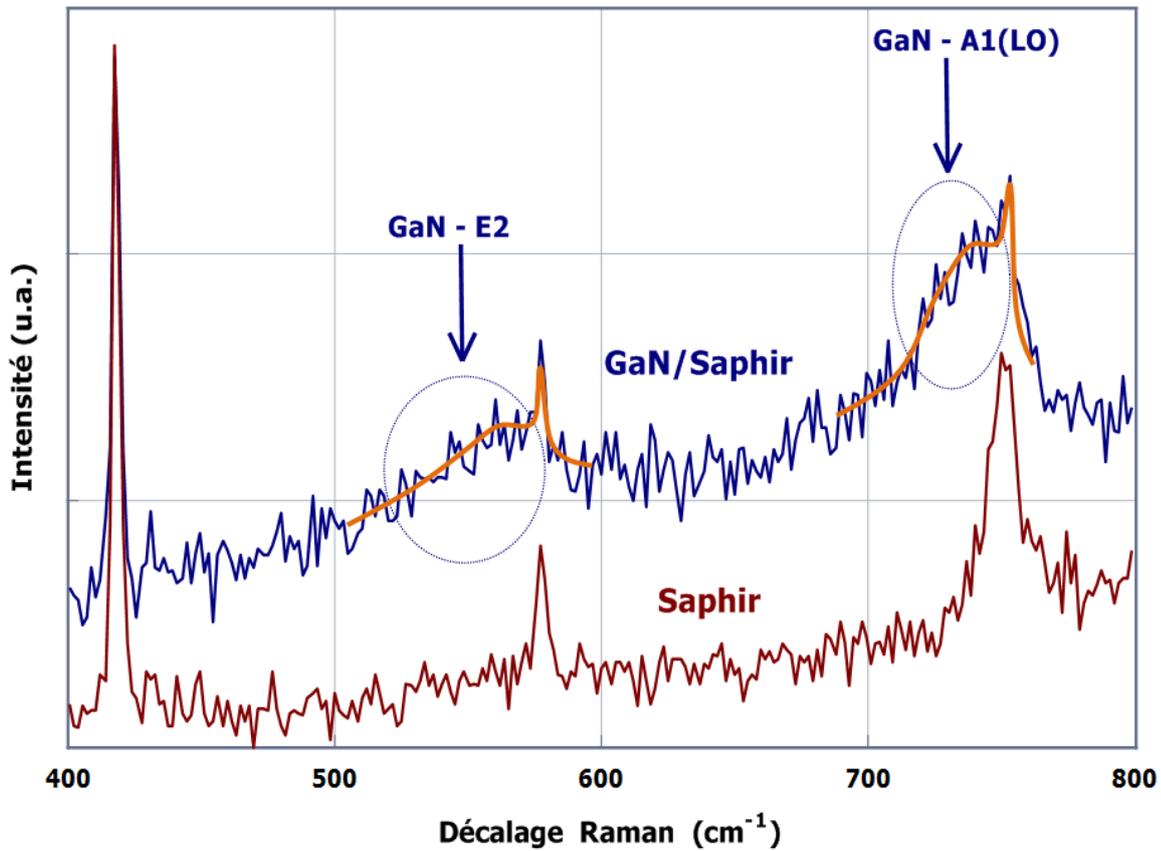


FIGURE 1.4 – Spectre Raman du deuxième échantillon élaboré dans le bâti de MOVPE du laboratoire. Il s'agit du même échantillon dont la figure 1.2 montre la morphologie en AFM : une couche de GaN élaborée directement sur substrat Saphir (hétéroépitaxie). Est aussi représenté le spectre du substrat de Saphir, pour référence.

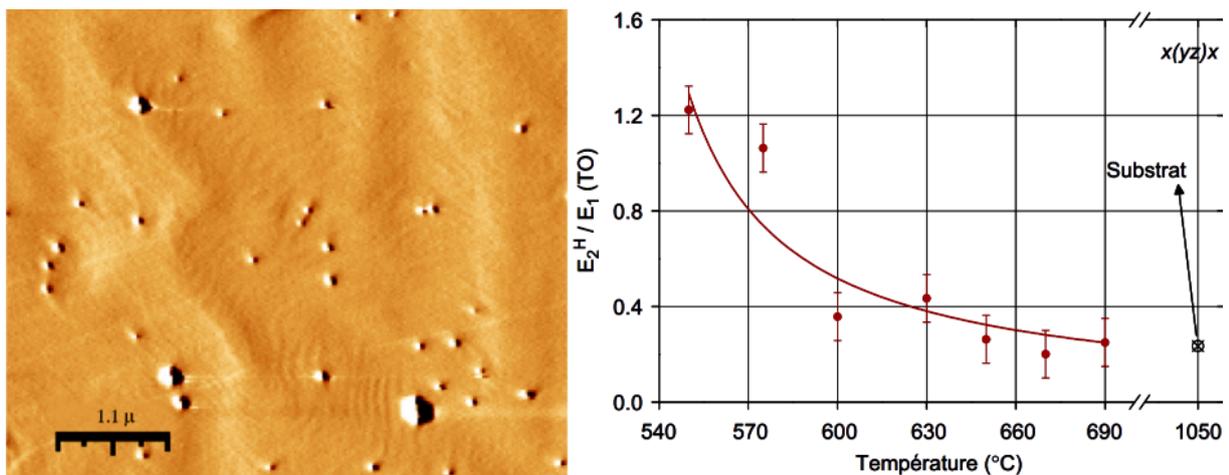


FIGURE 1.5 – Image AFM et évolution du rapport d'intensité entre deux pics Raman (E_2^H et E_1^{TO}) dans une configuration où seul le second (E_1^{TO}) est autorisé par les règles de sélection, pour une couche de GaN épitaxiée sur substrat Saphir en fonction de la température de croissance.

- Un banc effet Hall / van der Pauw pour mesurer la résistivité et la concentration de porteurs libres (et en déduire leur mobilité), paramètres indispensables à connaître pour tous les aspects (élaboration, étude physique, simulation).
- Un banc de mesure de caractéristique courant-tension en fonction de la température (de 77 K à 500 K) pour l'étude des mécanismes de conduction.
- Un banc de mesure de caractéristique capacité-tension, en fonction aussi de la température, pour la mesure de profils de dopants et l'étude des pièges.
- Un banc de spectroscopie d'admittance pour l'étude des défauts dans les hétérostructures.
- Un banc de photocourant modulé pour les relevés de réponse spectrale et pour l'étude des pièges profonds.

Pour atteindre une grande fiabilité, les procédures normalisées du NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) ont été intégrées dans la plateforme CAREL et ce dès sa conception. Cette fiabilité est couplée à la précision des mesures due à la fois aux choix techniques et à la rigueur et la systématique des tests de calibration et de validation. L'évolutivité et la facilité d'utilisation sont garanties à la fois par les choix de appareils et des méthodes de caractérisation et par la conception des logiciels de contrôle. Les logiciels sont à la fois très complets (permettant une grande variété d'études physiques pour tirer le maximum de la plateforme), indépendants des choix matériels (l'évolution en est grandement facilitée) et simples à utiliser.

La figure 1.6 présente quelques éléments de la plateforme CAREL avec notamment la station sous pointes, les appareils de mesure courant-tension, l'analyseur d'impédance, le cryostat à azote liquide, des éléments du banc de photocourant et une interface du logiciel qui centralise la gestion de la plateforme.

1.2.3 Procédés technologiques de réalisation de contacts ohmiques sur III-N

La caractérisation électrique et le développement de dispositifs à base des matériaux III-N nécessitent la maîtrise des contacts ohmiques, particulièrement délicate. Nous avons développé des procédés spécifiques pour réaliser des contacts ohmiques (étape indispensable vers le dispositif) afin de créer une interface *ad hoc* entre le métal et le semi-conducteur. Ces procédés que nous avons développés entre 2006 et 2009 comprennent :

- la conception et la réalisation de masques de lithographie, financée notamment par un projet (**Projet.6**) en collaboration avec l'Institut Jean Lamour et le centre de compétences MiNaLor.
- la mise en œuvre de procédés de traitement chimique.
- le dépôt de contacts métalliques multicouches et recuit à haute température.

Ces procédés que nous avons développés et optimisés sont toujours utilisés à l'Unité Mixte Internationale CNRS / Georgia-Tech Lorraine pour réaliser des dispositifs et détecteurs MSM



FIGURE 1.6 – Quelques éléments de la plateforme de caractérisation électrique CAREL avec la station sous pointes, une unité électrique double pour les mesures van der Pauw / Hall et les relevés courant-tension, le cryostat à azote liquide, l'analyseur d'impédance, le monochromateur, la détection synchrone et le pré-amplificateur de courant pour le banc de photocourant, et l'interface du module logiciel qui centralise et contrôle l'accès à tous les bancs de la plateforme.

(Métal / Semi-conducteur / Métal). Un certain nombre de chercheurs en formation ont utilisé et fait évoluer ces procédés, notamment M. Baghdadli (**Doctorat.4**) qui, durant sa thèse de Doctorat, a étroitement travaillé avec le centre de compétences MiNaLor pour réaliser des dispositifs Schottky et ohmiques sur BGaN.

Conception et réalisation de masques de lithographie

Nous avons conçu un ensemble de masques de lithographie pour la réalisation de dispositifs Métal/Semi-conducteur/Métal (MSM) à la fois pour la caractérisation électrique et pour la fabrication de détecteurs UV. Ces masques ont été financés grâce à un projet soutenu par la Région Lorraine (**Projet.10**) et par un projet CNRS (**Projet.6**) que j'avais dirigés. La figure 1.7 montre deux de ces masques où apparaissent les dispositifs TLM (« Transfer Length Method ») pour les mesures de résistance spécifique de contacts ohmiques, les motifs Schottky et ohmiques et les détecteurs interdigités.

Procédés de traitement chimique et de réalisation de contacts

Cette partie a été particulièrement délicate tant la réalisation de contacts sur les matériaux III-N, à grand gap, requiert une maîtrise poussée de toutes les étapes technologiques : traitement chimique (séquence, durée, choix des produits), dépôt métallique (toujours en multicouches pour les contacts ohmiques sur les matériaux III-N), recuit (température, durée). La figure 1.7 montre un exemple de procédé que nous avons optimisé et qui est toujours utilisé aujourd'hui (2017).

La figure 1.8 montre un exemple de caractéristique courant-tension pour des contacts ohmiques bicouches Ti/Al, évaporés après traitement chimique, et ayant subi un recuit rapide. L'ohmicité des contacts, correspondant à une résistance spécifique entre $10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ et $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$, est largement suffisante pour réaliser et analyser le dispositif final à base de (Al,B)GaN et notamment des diodes Schottky (contact ohmique et contact Schottky)⁹ et des détecteurs Métal/Semi-conducteur/Métal (MSM).

1.2.4 Propriétés électriques et structurales de semi-conducteurs III-V(N)

La plateforme CAREL et les procédés technologiques de réalisation des dispositifs permettent d'étudier en détail les nouveaux matériaux à la fois avec un retour direct pour l'élaboration, ce qui a permis d'optimiser les procédés d'épitaxie aux organométalliques, et des études fondamentales du transport dans les matériaux. Ci-après un résumé de résultats sur les matériaux et dispositifs étudiés et qui seront détaillés dans le chapitre 2 pour ce qui concerne le BGaN.

9. A AHAITOUF, H SROUR, S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS, A OUGAZZADEN et JP SALVESTRINI. « Interface state effects in GaN Schottky diodes ». *Thin Solid Films* 522 (2012), p. 345–351.

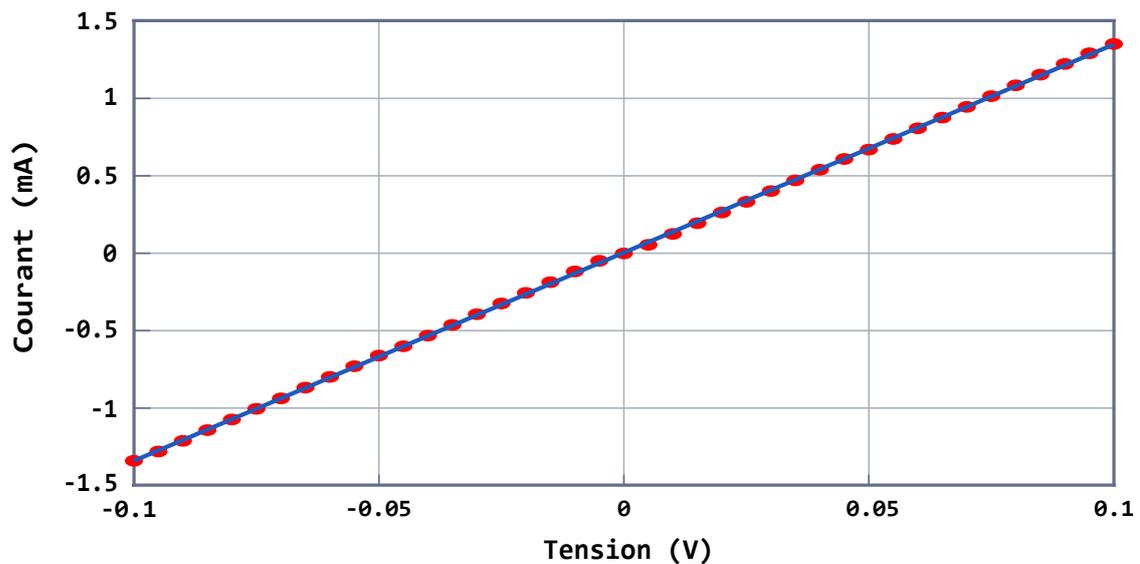


FIGURE 1.8 – Caractéristique courant-tension d'un contact Ti/Al sur GaN avec un motif TLM (« Transfer Length Method », masque de lithographie de la figure 1.7). Les symboles représentent les points de mesure et la ligne représente l'ajustement linéaire.

Matériau : B GaN

L'incorporation du bore dans le GaN avait pour objectif premier de faire l'épitaxie de GaN sur carbure de silicium (SiC) ou nitrure d'aluminium (AlN) où, avec une certaine composition de bore, il permettrait l'accord de maille. En effet, le GaN est encore épitaxié sur un substrat en désaccord de maille, en général le Saphir (avec très souvent une couche de nucléation en AlN). Actuellement il n'existe pas d'homo-épitaxie de GaN (sur substrat massif s'entend), bien que des développements très récents montrent la possibilité d'obtenir à moyen terme du GaN massif [19, 20].

Nous avons étudié au laboratoire ce nouveau ternaire¹⁰ et nous avons obtenu des couches ayant une composition de bore jusqu'à 2 % élaborées sur substrat AlN/Saphir^{11 12 13}. Au-delà de cette composition, il y a une séparation de phases entre BN et GaN et l'apparition de phases autres que wurtzite (notamment du BN cubique).

Il s'agissait dans cette recherche d'incorporer autant de bore que nécessaire pour obtenir l'accord de maille sur AlN, ou du moins s'en approcher. Nous avons étudié les propriétés de cet

10. A l'époque (en 2005-2006), seules quelques équipes avaient obtenu des couches épitaxiées de B GaN, e.g. [21].

11. S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, J MARTIN et A OUGAZZADEN. « Raman scattering study of $B_xGa_{1-x}N$ growth on AlN template substrate ». *Physica Status Solidi (c)* 5.9 (2008), p. 3051–3053.

12. T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B BENYOUCEF et A OUGAZZADEN. « Electrical and structural characterizations of B GaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009).

13. S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, N MALOUFI, J MARTIN, F JOMARD et A OUGAZZADEN. « MOVPE growth study of $B_xGa_{1-x}N$ on GaN template substrate ». *Superlattices and Microstructures* 40.4 (2006), p. 233–238.

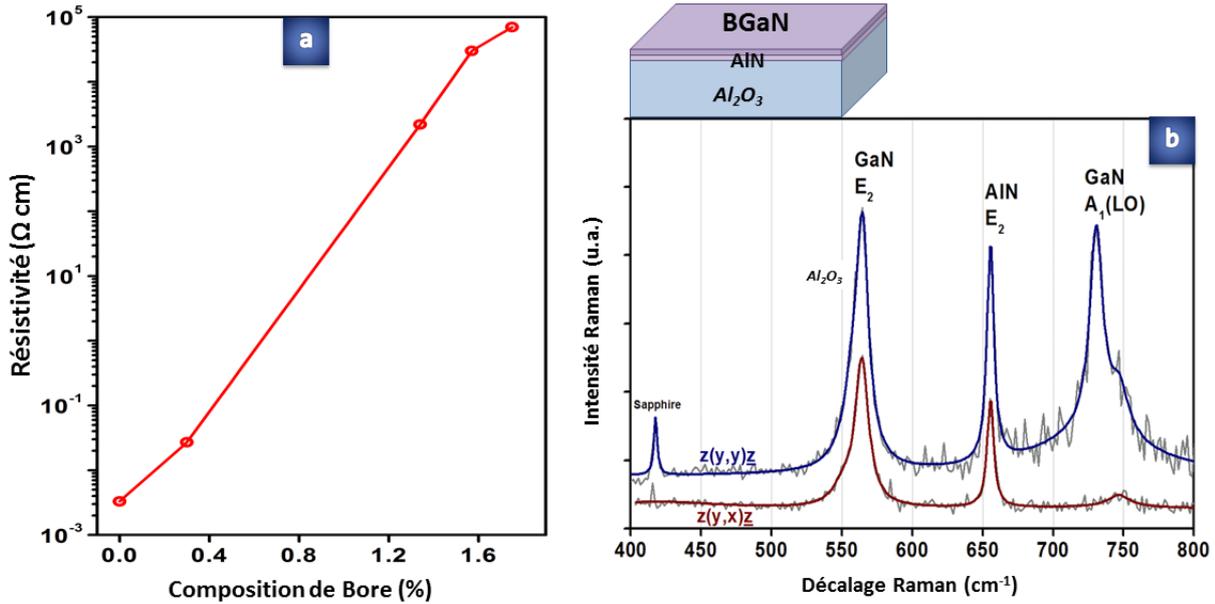


FIGURE 1.9 – Évolution de la résistivité du BGaN en fonction de la composition de bore (a) ; Spectres Raman, pour deux configurations, croisée et parallèle, et une composition de bore de 1.34% (b). L’extinction du pic A_1^{LO} dans la configuration croisée, comme prévu par les règles de sélection Raman, montre l’orientation de la couche de BGaN.

alliage nouveau et nous avons découvert une propriété électrique inédite : l’incorporation du bore modifie drastiquement la résistivité du GaN de façon contrôlée et prédictible. En effet, le GaN, et plus globalement les matériaux III-N, ont un dopage résiduel de type N [3, 5]. Ce dopage non-intentionnel, qui peut dans certains cas dépasser 10^{19} cm^{-3} [23], est préjudiciable pour les composants tels que les transistors à haute mobilité électroniques (HEMT), les détecteurs UV ou les cellules solaires.

La figure 1.9 montre l’évolution de la résistivité de BGaN en fonction de la composition de bore : une faible **incorporation de bore** induit une **augmentation drastique de la résistivité** : d’un matériau très conducteur (à 0 % de bore) à un matériau semi-isolant (au-delà de 1 % de bore). Les analyses Raman ont montré, d’une part, que les couches de BGaN sont orientées selon l’axe cristallographique c pour les faibles compositions de bore considérées ici (au-delà de 2 % de bore, la séparation de phase change radicalement la donne). D’autre part la cartographie Raman a montré que les couches de BGaN sont homogènes, toujours pour les faibles compositions de bore considérées. Nous avons aussi mis en évidence le couplage phonon-plasmon dans ces couches, grâce à la corrélation entre les mesures Raman et les mesures des propriétés électriques des couches par la technique de van der Pauw / effet Hall. L’analyse de ce couplage phonon-plasmon s’est avérée être particulièrement puissante pour l’étude du transport dans les matériaux III-N, en plus de l’étude classique des propriétés structurales. Ces aspects sont détaillés dans le chapitre 2.

Le mécanisme que nous avons proposé pour expliquer ce phénomène d’augmentation drastique de la résistivité met en œuvre un processus de compensation via la formation par le bore

d'un niveau accepteur qui, à l'instar du carbone dans GaN [24], compense le dopant résiduel. L'application fondamentale de cette découverte est la possibilité de contrôler la résistivité du GaN, ce qui est primordial pour les composants tels que les transistors à haute mobilité électronique AlGaIn/GaN et les détecteurs UV « Solar Blind ». Et ainsi utiliser le BGaN comme couche tampon pour les premiers, et comme couche active pour les seconds. Ce potentiel du BGaN a donné lieu à des projets qui furent développés par la suite au laboratoire (projet PEPS CNRS sur les détecteurs UV « Solar Blind » que j'ai dirigé (**Projet.6**) et l'ANR GABORE à laquelle j'ai participé (**Projet.8**)) ainsi que d'autres projets à l'UMI CNRS / GeorgiaTech Lorraine.

Composant : Détecteur BGaN « Solar Blind »

Grâce au travail que nous avons effectué en amont, et en particulier sur la plateforme CAREL et les procédés de réalisation de dispositifs, nous avons pu développer une application exploitant le potentiel de ce matériau : les détecteurs ultraviolet « solar blind » (insensibles au spectre visible). Ce potentiel réside d'abord dans la largeur de la bande interdite du GaN, adaptée à la gamme UV visée, et la possibilité de moduler ses propriétés électriques par l'incorporation de bore. L'insensibilité au spectre visible permet de s'affranchir de filtres qui sont nécessaires aux détecteurs UV actuels au silicium. Deux aspects importants étaient à développer : la modélisation et la simulation numérique pour étudier les propriétés optoélectroniques en fonction des paramètres du matériau, et la réalisation du composant.

Simulation numérique des détecteurs UV L'un des verrous qu'il fallait lever, et qui est particulièrement difficile à appréhender, est la présence de défauts structuraux dans l'alliage BGaN (et par ailleurs dans le binaire GaN) du fait notamment du désaccord de maille avec le substrat. L'impact des défauts est donc essentiel à évaluer et à comprendre pour réaliser le dispositif final. Nous avons donc étudié en détail, avec la simulation numérique, la réponse spectrale de détecteurs UV MSM (Métal/Semi-conducteur/Métal) en fonction de la géométrie et des paramètres physiques impactant le plus la réponse spectrale^{14 15}. Ces études ont quantifié l'impact des défauts sur l'efficacité quantique et montré qu'il est prépondérant à partir d'un certain seuil qui dépend d'autres paramètres tel que le dopage, la géométrie, la nature du contact métallique ou encore la composition de bore. La dépendance en fonction du dopage résiduel et la possibilité de contrôler ce dernier par l'incorporation de bore permet des possibilités d'optimisation de la fabrication du composant final.

Réalisation des détecteurs UV Nous avons réalisé des dispositifs ohmiques et Schottky et notamment des diodes Schottky, à la base du détecteur UV, en utilisant les procédés décrits précédemment. La figure 1.10 montre l'évolution de la caractéristique courant-tension de diodes Schottky BGaN en fonction de la composition de bore. La modélisation de ces caractéristiques

14. S OULD SAAD HAMADY. « A simulation of doping and trap effects on the spectral response of AlGaIn ultraviolet detectors ». *Journal of Semiconductors* 33.3 (2012), p. 034002.

15. S OULD SAAD HAMADY. « Simulation of AlGaIn and BGaN metal-semiconductor-metal ultraviolet photo-detectors ». *Physica Status Solidi (c)* 9.3-4 (2012), p. 1099–1104.

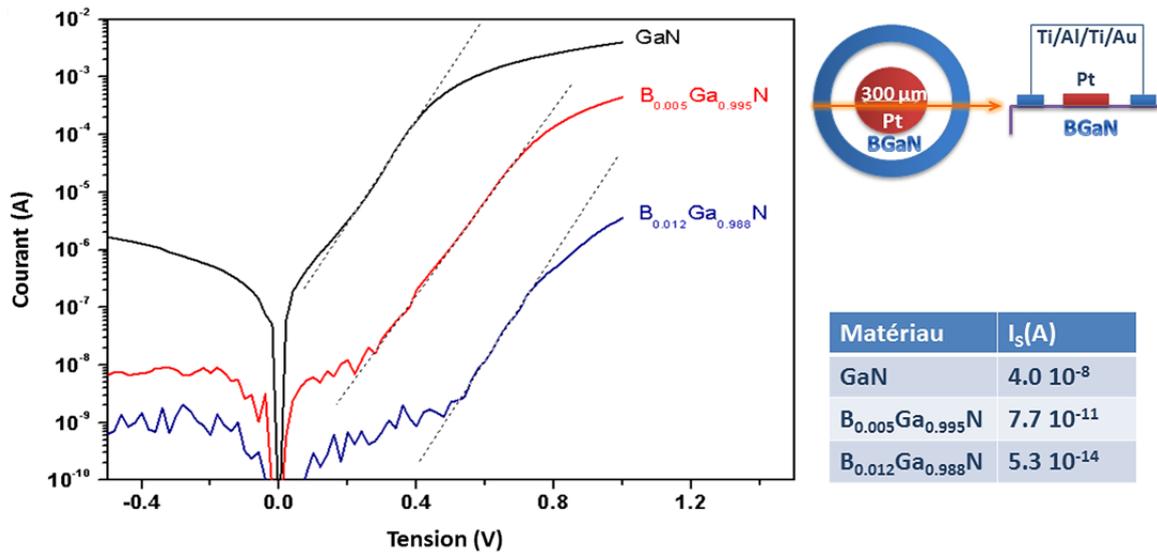


FIGURE 1.10 – Caractéristiques courant-tension de diodes Schottky BGaN en fonction de la composition de bore. Le tableau montre le courant de saturation inverse des diodes en fonction de la composition de bore, déduit de la modélisation de la caractéristique courant-tension expérimentale, en tenant compte des résistances, série et parallèle.

courant-tension, en tenant compte des résistances, série et parallèle, a montré que le courant de saturation inverse chute drastiquement avec l'incorporation de bore, en parfaite cohérence avec les résultats de la mesure de résistivité par van der Pauw / effet Hall. Ce résultat est essentiel dans la mesure où, pour un détecteur, polarisé en inverse, il constitue le courant d'obscurité et le ratio entre photocourant et ce courant d'obscurité mesure la sensibilité du détecteur. Cela montre tout l'intérêt potentiel de ce matériau BGaN pour cette application. Néanmoins d'autres paramètres influenceront sur les performances d'un détecteur et peuvent contrebalancer cet intérêt, notamment la présence de défauts actifs comme quantifié par la simulation.

En effet, le travail de simulation a montré de façon quantitative et précise que l'impact des défauts rend nécessaire d'aller au-delà des technologies actuelles pour réaliser des détecteurs UV BGaN à la fois sélectifs et sensibles. Pour tenter de diminuer l'impact de ces défauts, l'équipe « épitaxie » de l'Unité Mixte Internationale CNRS/GeorgiaTech a élaboré un super-réseau BGaN/GaN¹⁶, ce qui permet de faire croître des couches contraintes, formant un pseudo-alliage, avec une densité de défauts plus faible que celle dans une couche massive de BGaN naturellement relaxée sur un substrat AlN/Saphir. Avec ce pseudo-alliage, et en utilisant le travail d'optimisation des contacts Schottky et ohmiques de la plateforme CAREL, un détecteur a été réalisé. Néanmoins ce « pseudo-alliage », même si globalement et du point de vue de l'élaboration, il est l'équivalent d'un alliage avec un taux de bore « moyen », il présente un diagramme d'énergie et des discontinuités de bandes, des mécanismes de transport et une réponse spectrale

16. H SROUR, JP SALVESTRINI, A AHAI TOUF, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B ASSOUAR, M ABARKAN, S OULD SAAD HAMADY et A OUGAZZADEN. « Solar blind metal - semiconductor - metal ultraviolet photodetectors using quasi-alloy of BGaN/GaN superlattices ». *Applied Physics Letters* 99.22 (2011), p. 221101.

qui ne sont pas ceux d'un détecteur réalisé à partir d'un alliage massif et doit faire l'objet d'études spécifiques poussées, à la fois fondamentales et pratiques.

Matériau : AlGaInAs

Outre le B GaN, nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale d'autres matériaux semi-conducteurs et notamment des composés III-V dans le cadre d'un contrat avec Alcatel Thales III-V Lab¹⁷.

L'objectif a été d'étudier, à l'échelle micrométrique, les variations de composition et de contraintes dans des matériaux AlGaInAs élaborées par épitaxie aux organométalliques en régime SAG (« Selective Area Growth ») [29]. La croissance en régime SAG se fait à travers un masque sur le substrat avec des ouvertures ayant des géométries variées, selon l'application visée. Le masque et les conditions d'élaboration sont tels que la croissance a lieu uniquement dans l'ouverture et pas sur le masque lui-même.

Cette analyse des matériaux AlGaInAs a été faite avec une cartographie Raman en surface et une résolution spatiale d'un peu moins d'un micromètre (la résolution spectrale étant de l'ordre de 0.5 cm^{-1}) et en fonction d'un certain nombre de géométries de masques utilisés lors de la croissance en régime SAG.

La figure 1.11 représente les spectres Raman du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{InAs}$ en fonction de la composition d'aluminium dans toute sa gamme de variation. Les modes analysés (« InAs-like », « GaAs-like », « AlAs-like ») sont particulièrement sensibles à la composition et aux contraintes avec une dynamique d'environ 10 cm^{-1} , ce qui est tout à fait suffisant pour étudier des variations relativement faibles de composition, étant donnée la résolution spectrale de notre équipement.

La figure 1.12 montre un exemple de résultat pour une série de masques SAG avec l'évolution de l'intensité et de la fréquence du pic « InAs-like » en fonction de la position dans le masque. Cette évolution permet de cartographier les contraintes et la composition, paramètres clés pour le dispositif, à l'échelle micrométrique. Elle a permis de montrer qu'en fonction de la géométrie des masques et la gamme de composition d'aluminium, on a une composition d'indium plus importante dans l'ouverture des masques que près des bords. Ces variations de composition ont bien évidemment un impact crucial sur les applications puisque ce paramètre détermine les propriétés optoélectroniques du composant final.

Nous avons par la suite appliqué ces analyses de cartographie Raman micrométrique au GaN élaboré en régime SAG sur carbure de silicium¹⁸. Actuellement les analyses quantitatives et l'évolution du Raman vers l'échelle nanométrique permettront d'aller encore plus loin dans l'analyse des dispositifs nano-épitaxiés [31].

17. S OULD SAAD HAMADY, N DUPUIS, J DÉCOBERT et A OUGAZZADEN. « Micro-Raman for compositions characterization of selective area growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ materials by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 310.23 (2008), p. 4741–4746.

18. W GOH, J MARTIN, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, AA SIRENKO, A MARTINEZ, L LE GRATIET, A RAMDANE, N MALOUFI et A OUGAZZADEN. « Selective growth of GaN nanodots and nanostripes on 6H-SiC substrates by metal organic vapor phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009).

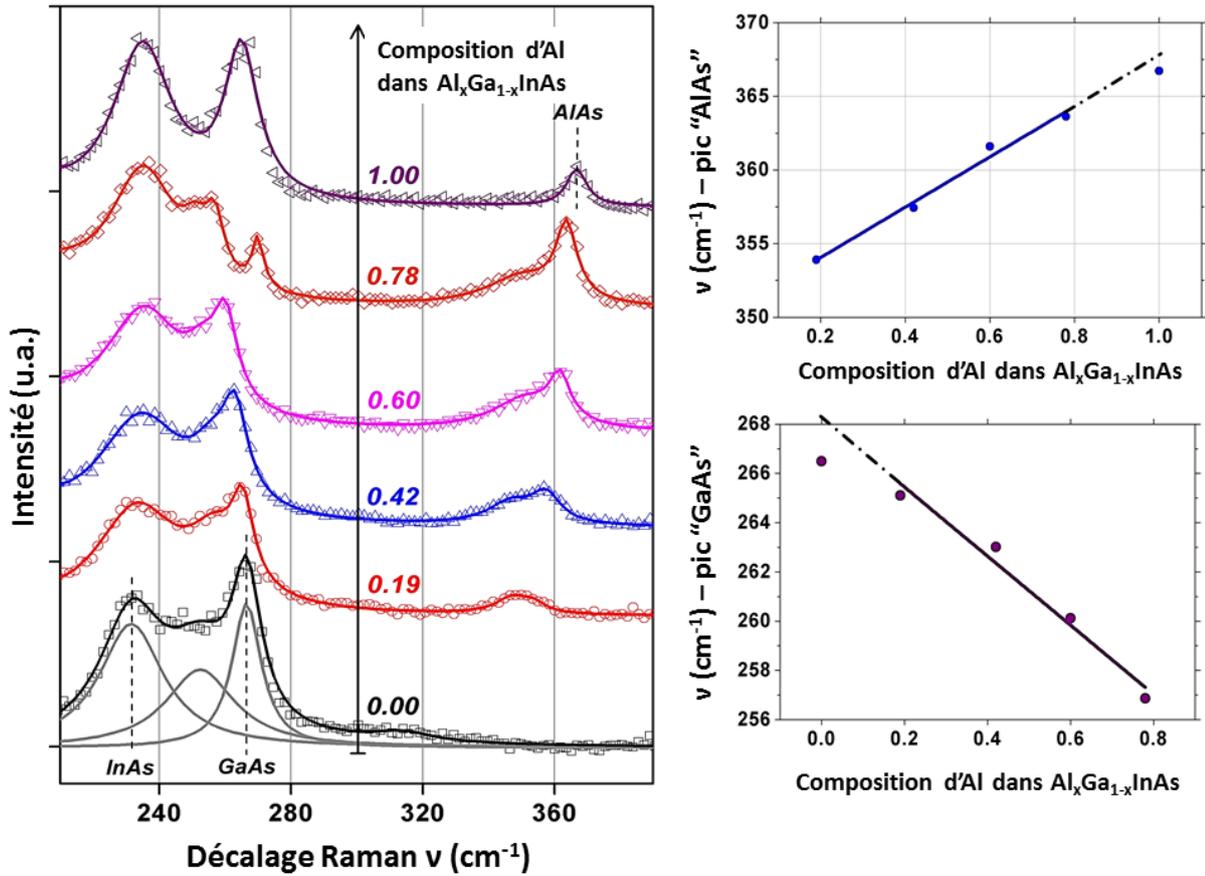


FIGURE 1.11 – Spectres Raman du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{InAs}$ en fonction de la composition d'aluminium. Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes à l'ajustement avec des lorentziennes. Les variations de la fréquence des pics « GaAs-like » et « AlAs-like » en fonction de la composition d'aluminium est représentée dans les sous-figures avec les points expérimentaux et les ajustements linéaires.

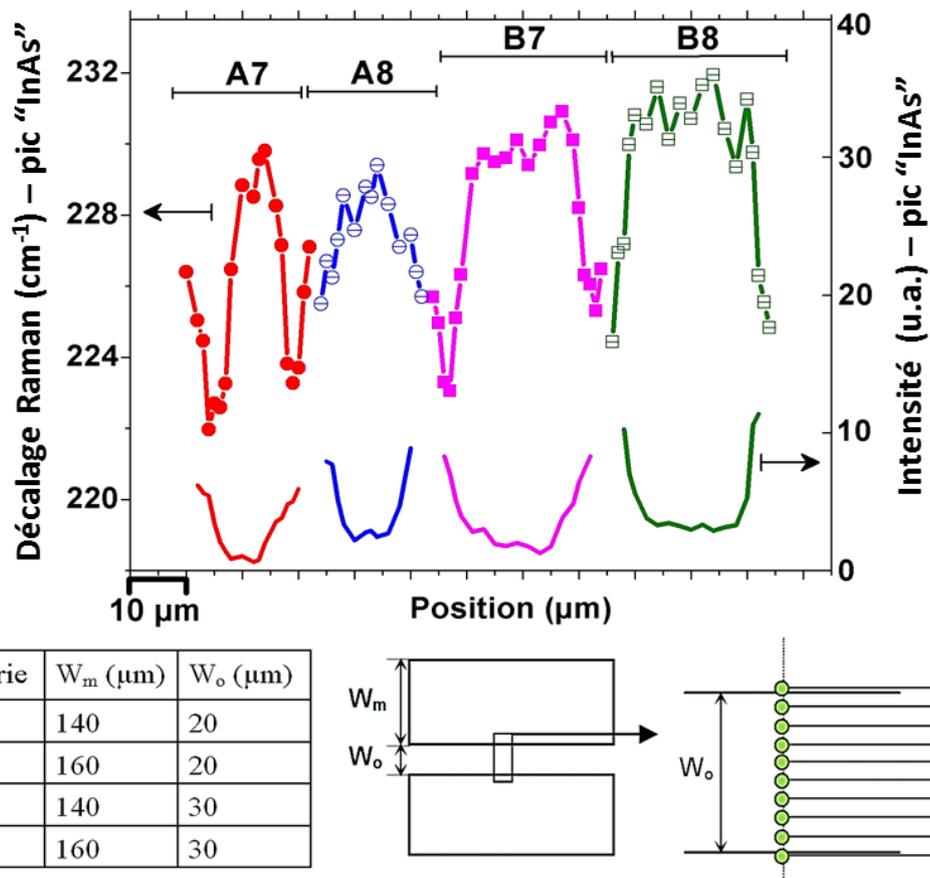


FIGURE 1.12 – Évolution de l'intensité et de la fréquence du pic « InAs-like » du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{InAs}$ en fonction de la position dans le masque SAG. Sur la figure sont aussi représentées les géométries des masques étudiés et la cartographie correspondante (les points P_i représentent les spots laser lors du scan Raman).

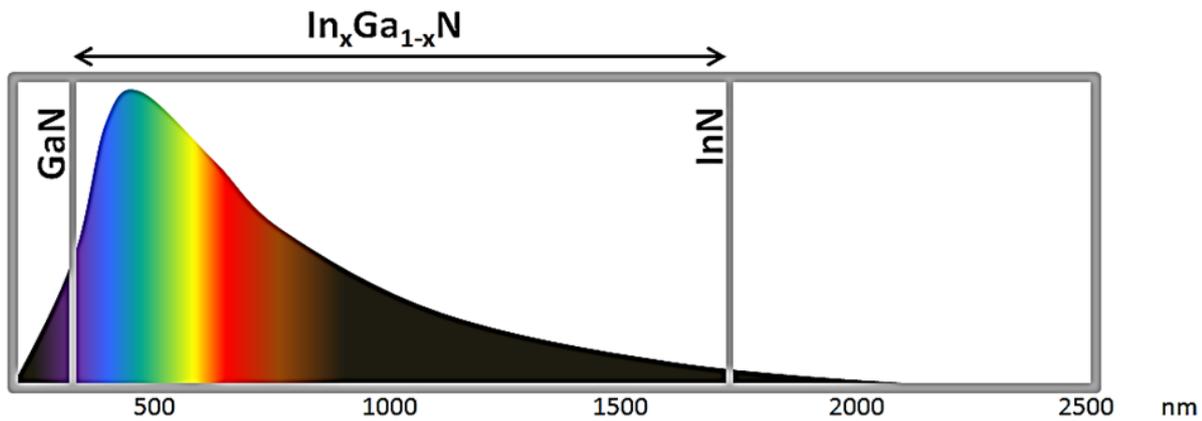


FIGURE 1.13 – Illustration montrant l’adaptabilité de la largeur de la bande interdite de l’InGaN au spectre solaire. La figure représente schématiquement le spectre solaire AM0. La largeur de la bande interdite de l’InGaN varie, en fonction de la composition d’indium, dans une gamme allant, en longueur d’onde, de 350 nm (GaN) à 1700 nm (InN).

1.3 Modélisation et simulation numérique de cellules solaires In-GaN

Un autre matériau III-N auquel nous nous intéressons est le nitrure d’indium et de gallium (InGaN), particulièrement prometteur pour le photovoltaïque, en plus de son application déjà développée pour les diodes électroluminescentes [32, 33]. Ses principaux avantages sont :

- son absorption très élevée compatible avec la réalisation de cellules solaires en couches minces [34].
- son exceptionnelle résistance aux conditions extrêmes (rayonnements et température) [35].
- sa largeur de bande interdite modulable avec la composition d’indium pour s’adapter au spectre solaire, entre 350 nm (GaN) et 1700 nm (InN) [36], comme illustré sur la figure 1.13.

Néanmoins, le développement de ce matériau pour le solaire est encore très en amont et, à ce jour, les meilleures cellules solaires InGaN ont un rendement autour 3 % [37, 38]. Les verrous qui restent à lever sont liés à :

- l’élaboration de matériaux de qualité. Les couches d’InGaN sont épitaxiées sur substrat en désaccord de maille et au-delà de l’épaisseur critique elles seront relaxées avec la présence de dislocations, une séparation de phase et des défauts structuraux [39, 40, 41]. Cette épaisseur critique est très faible (quelques dizaines de nanomètres pour une composition d’indium inférieure à 40 %) et très inférieure à celle nécessaire à une cellule solaire [42].
- la difficulté du dopage P dû à la fois à la présence du dopage résiduel [6, 7], déjà présenté pour le B GaN, et à l’inexistence de dopants adaptés. Généralement le magnésium est utilisé comme dopant P mais il nécessite des procédés d’activation à haute température et un taux d’incorporation élevé qui dégrade les couches.

- la réalisation de contacts ohmiques, particulièrement délicate pour ces matériaux [2].
- la présence d’une polarisation piézoélectrique et spontanée dans ces matériaux à structure wurtzite [43].

Cette thématique étant très en amont, il y a encore peu d’études fondamentales et physiques et peu de modélisations et de simulations rigoureuses et réalistes, étapes indispensables vers le développement de la cellule solaire à haut rendement. Nous nous sommes, dans ce cadre, intéressés à la modélisation de cellules solaires InGaN avec deux contraintes que nous nous sommes imposées et deux objectifs que nous nous sommes assignés. Les contraintes sont l’utilisation systématique de modèles empiriques et donc de données issues de l’expérience, et la mise en œuvre de méthodes d’optimisation mathématique rigoureuses. Les deux objectifs sont l’étude des cellules solaires InGaN en lien avec les verrous technologiques cités plus haut, et la conception des dispositifs permettant d’aller vers le haut rendement avec les contraintes technologiques actuelles ou atteignables à moyen terme.

Nous résumons ici des résultats, qui seront détaillés dans le chapitre 3, de l’optimisation de deux structures de cellules solaires InGaN : une structure de type Schottky et une cellule à double jonction interconnectée par une diode tunnel.

1.3.1 Optimisation multivariée de cellules solaires

Actuellement, pour simuler ou réaliser une cellule solaire en fonction des paramètres physiques (dopage, composition, etc.) ou géométriques (épaisseur, motifs, etc.) on procède de la façon suivante [44, 45, 46, 47, 48] : on fait varier un paramètre (i.e. le dopage) en maintenant constants les autres (i.e. composition, épaisseur, etc.) et on simule ou mesure les performances. Cette méthode, que nous appellerons l’« analyse paramétrique », ne tient pas compte des dépendances entre paramètres (un dopage optimal l’est pour une composition et une épaisseur données et uniquement pour celles-là). Nous avons introduit une nouvelle méthodologie dans ce domaine basée sur des algorithmes mathématiques de type gradient conjugué qui permet d’optimiser les performances d’une cellule solaire en fonction simultanément de tous les paramètres, permettant ainsi d’obtenir l’optimum absolu tenant compte des interdépendances entre paramètres. C’est l’« optimisation multivariée ». Ce développement a donné lieu à un logiciel d’optimisation, nommé SLALOM, qui a été soutenu financièrement par l’université de Lorraine via une action de valorisation non-économique (**Projet.1**) et dont le code source sera mis à la disposition des chercheurs prochainement.

SLALOM implémente la méthode classique « analyse paramétrique » et la nouvelle méthode d’« optimisation multivariée » basée sur deux algorithmes choisis parmi une dizaine d’autres après une étude exhaustive :

- L-BFGS-B : une variante de l’algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), une méthode itérative dite « quasi-Newton » dans la mesure où, contrairement à la méthode

de Newton, elle ne nécessite pas le calcul explicite de la matrice hessienne, coûteux en temps de calcul et en mémoire [49]. Le préfixe L pour « Limited memory » indique que la méthode utilise une variante qui ne conserve en mémoire qu'une partie de la matrice hessienne tandis que le suffixe B indique que la méthode est contrainte (« Bound constrained »). Ce dernier point est essentiel dans notre application car il signifie que les paramètres seront contraints dans un intervalle donné correspondant aux limites physiques et technologiques et seules les méthodes d'optimisation contraintes ont été prises en considération. Le dopage, par exemple, ne pourra varier que dans l'intervalle $[1.0 \times 10^{14} ; 1.0 \times 10^{19}] \text{ cm}^{-3}$, l'épaisseur dans l'intervalle $[0.01 ; 1.00] \mu\text{m}$, etc.

- SLSQP : pour « Sequential Least Squares Programming », une autre méthode de type Newton qui utilise une approximation de la matrice hessienne [50]. Cette méthode effectue moins d'évaluations de la fonction à optimiser et converge généralement plus rapidement que la méthode L-BFGS-B.

Pour chacune de ces méthodes, la « fonction » à optimiser est celle qui calcule le rendement de conversion de la cellule solaire en fonction des paramètres physiques (composition, dopage, contraintes, polarisation, défauts, etc.) et géométriques (épaisseur, motifs). Dans notre cas ce calcul est fait en résolvant le système d'équations aux dérivées partielles couplées constitué par l'équation de Poisson et les équations de continuité. Le simulateur permettant de résoudre ce système de dérive-diffusion est utilisé en « backend » pour déterminer le rendement avec le calcul de la caractéristique courant-tension sous éclairage solaire AM1.5. SLALOM ne dépend pas spécifiquement d'un simulateur donné et peut être adapté à n'importe quel simulateur de composants à semi-conducteurs ayant une interface de définition du dispositif standard et pouvant être contrôlé en ligne de commande, c'est-à-dire tout simulateur bien conçu. Nous avons principalement utilisé le simulateur commercial Silvaco[®] Atlas[®].

Le choix des méthodes d'optimisation dépend d'un paramètre crucial : le temps d'exécution, qui est proportionnel au nombre d'évaluations de la « fonction » d'optimisation c'est-à-dire le nombre de fois où l'algorithme fera appel au simulateur pour calculer la caractéristique courant-tension sous éclairage en résolvant, dans la plage de tension *ad hoc*, le système de dérive-diffusion. Chaque évaluation dure d'une minute à une dizaine de minutes sur notre serveur de calcul principal¹⁹, selon la structure de la cellule, ses paramètres, son maillage, etc. A titre d'exemple, l'utilisation de la méthode « force brute » (qui parcourt itérativement de façon imbriquée les intervalles de variation) pour optimiser une cellule solaire PN en fonction des deux taux de dopage et des deux épaisseurs requiert, si on se contente de dix points par paramètre, 10^4 évaluations c'est-à-dire au moins 10000 minutes ou encore 166 heures soit 7 jours. Avec la méthodologie que nous avons développée, et en utilisant la méthode SLSQP, l'optimisation se terminera au bout d'environ 100 évaluations c'est-à-dire un peu plus d'une heure et demie.

L'implémentation de la méthode « optimisation multivariée » et de SLALOM sera détaillée dans le chapitre 3.

19. Serveur de calcul doté de deux processeurs Intel[®] Xeon[®] à 8 cœurs et de 32 Go de mémoire vive.

1.3.2 Cellules solaires Schottky et MIN à base d'InGaN

L'optimisation multivariée de cellules solaires InGaN nous a permis de proposer une structure ne nécessitant pas de dopage P qui est, comme décrit précédemment, l'un des verrous du photovoltaïque InGaN. Nous avons proposé et étudié en détail deux structures qui permettent de s'affranchir de ce dopage P et qui utilisent un contact Métal/Semi-conducteur redresseur : une structure Schottky avec une couche active d'InGaN et une structure que nous avons appelée **MIN** pour « Metal/Intrinsic/N » qui se différencie de la première par la présence d'une couche très faiblement dopée (« intrinsèque »), en plus de la couche N. Nous avons optimisé ces structures avec SLALOM et qualifié leurs performances en utilisant les modèles empiriques tirés des données expérimentales disponibles pour être aussi proche que possible du composant réel^{20 21 22}.

Les paramètres clés de telles structures sont la composition d'indium, l'épaisseur des couches absorbantes I et N, leurs dopages (de type N donc) et le travail de sortie du métal dont dépend, entre autres, la hauteur de la barrière Métal/Semi-conducteur. Le rendement de conversion de la cellule solaire Schottky est de 18.2 % à l'optimum, très proche de ce que nous obtenons pour la cellule solaire PIN en InGaN. Le tableau 1.1 présente les valeurs optimales obtenues pour les paramètres considérés. L'optimum est celui pour lequel l'absorption (dépendant de la composition et de l'épaisseur principalement), les recombinaisons (dépendant de la composition et du dopage) et la collecte des porteurs photogénérés (dépendant de la composition, de la hauteur de la barrière Schottky, entre autres) sont, *simultanément*, adaptés au spectre solaire AM1.5.

Nous avons aussi étudié l'effet de couche interfaciale entre le contact métallique et la couche active, souvent mise en évidence expérimentalement et liée à la formation de l'interface à haute température lors du recuit. Les résultats ont montré que l'impact de cette couche interfaciale restera limité tant que la densité des défauts est maintenue en dessous d'un certain seuil qui peut expérimentalement être contrôlé par les procédés de recuit.

Nous avons en outre effectué des analyses détaillées des tolérances des deux structures. En effet la tolérance est un paramètre clé pour l'élaboration des couches et la réalisation du composant final. Cette tolérance quantifie précisément les variations des paramètres (compositions, épaisseurs, dopages, etc.) admises pour garder les performances dans une certaine gamme « acceptable ». Nous avons défini cette tolérance comme celle permettant de garder le rendement à au moins 90 % de son niveau optimal, comme indiqué dans le tableau 1.1. À titre d'exemple, l'épaisseur optimale (de 0.86 μm pour la Schottky) peut varier de 0.53 μm à 1 μm en gardant le rendement entre 16.4 % et 18.2 %. L'épaisseur est en effet un paramètre crucial, avec la composition, comme nous l'avons vu précédemment. L'InGaN étant élaboré sur substrat en désaccord de maille, l'épaisseur critique est très faible, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres selon la composition. La réalisation de la cellule solaire, avec les contraintes actuelles et à

20. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Simulation study of a new InGaN p-layer free Schottky based solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 96 (2016), p. 121–133.

21. S OULD SAAD HAMADY, A ADAINE et N FRESSENGEAS. « Numerical simulation of InGaN Schottky solar cell ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016), p. 219–225.

22. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Comparative study of PN, PIN and new Schottky based InGaN thin films solar cells ». *International Nanotechnology Conference, Paris, France*. 2016.

	$L_i(\mu\text{m})$	$L_n(\mu\text{m})$	$N_i(\text{cm}^{-3})$	$N_d(\text{cm}^{-3})$	$W_f(\text{eV})$	x	$\eta(\%)$ $V_{oc}(V)$ $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ FF(%)
Intervalle	[0.10; 1.00]	[0.10; 1.00]	$[1.0 \times 10^{14}; 1.0 \times 10^{17}]$	$[1.0 \times 10^{16}; 1.0 \times 10^{19}]$	[5.50; 6.30]	[0.00; 1.00]	
MIN	0.61 [0.10 – 1.00]	0.83 [0.10 ; 1.00]	6.1×10^{16} $[1.0 \times 10^{14} - 1.0 \times 10^{17}]$	3.6×10^{17} $[1.8 \times 10^{16} - 1.0 \times 10^{19}]$	6.30 [6.11 – 6.30]	0.60 [0.48 – 0.72]	19.8 0.835 30.29 78.39
Schottky		0.86 [0.53 ; 1.00]		6.5×10^{16} $[1.0 \times 10^{16} - 3.0 \times 10^{17}]$	6.30 [6.15 – 6.30]	0.56 [0.50 – 0.72]	18.2 0.863 26.80 78.82

TABLEAU 1.1 – Performances photovoltaïques optimales des cellules solaires MIN et Schottky à base d’InGaN : rendement η , tension de circuit-ouvert V_{OC} , courant de court-circuit J_{SC} et facteur de remplissage FF avec les paramètres correspondants. x est la composition d’indium. L_i et L_n sont les épaisseurs des couches I (pour la structure MIN) et N ; N_i et N_d leurs taux de dopage. W_f est le travail de sortie du métal. Le rendement optimal est obtenu après plusieurs optimisations avec, à chaque fois, des valeurs initiales aléatoires de façon à obtenir *in fine* l’optimum absolu dans le domaine considéré. L’intervalle de tolérance est inclus en dessous de la valeur optimale pour chaque paramètre. Cet intervalle de tolérance correspond à la gamme de valeurs pour laquelle le rendement η reste supérieur à 90 % de sa valeur optimale. La structure PIN de référence a un rendement optimal de 19 % pour un dopage et une épaisseur de la couche P de 0.01 μm et 10^{19} cm^{-3} respectivement, un dopage et une épaisseur de la couche I de 0.54 μm et $5.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, un dopage et une épaisseur de la couche N de 0.5 μm et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et une composition d’indium de 0.59.

moyen terme, impose des épaisseurs de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres, étant donnée la composition d’indium visée. L’intérêt de la structure MIN réside notamment là : en introduisant une couche « intrinsèque » entre le contact métallique et la couche N, on améliore fortement les tolérances, tout en augmentant le rendement. L’absorption est optimisée, les recombinaisons réduites et la collecte des porteurs photogénérés améliorée. Et la tolérance largement étendue. Les épaisseurs des couches I et N, par exemple, peuvent varier de 100 nm à 1 μm en gardant le rendement dans l’intervalle [17.8 ; 19.8] %.

Les études menées sur ces nouvelles structures Schottky et MIN et les méthodologies précises développées seront un atout indispensable et précieux pour la réalisation et, à plus long terme, l’industrialisation de cellules solaires InGaN à haut rendement de conversion et bas coût. Certains verrous restent à lever pour franchir l’étape de la réalisation et en particulier la croissance de couches d’épaisseur suffisante pour le photovoltaïque et avec une composition d’indium dépassant 50 %. D’autres verrous concernent plus spécifiquement la technologie du dispositif et en particulier la réalisation de contacts Schottky avec une barrière importante et une interface maîtrisée.

Concernant les aspects liés à l’élaboration du matériau, certains résultats préliminaires qui viennent d’être communiqués [54] montrent que les mécanismes de croissance commencent à être mieux appréhendés pour les compositions d’indium relativement proches de ce seuil (42 %).

Et en ce qui concerne la technologie du dispositif, seules trois publications, à notre connaissance, ont rapporté la réalisation d’une cellule solaire Schottky sur InGaN fonctionnelle [55, 56,

57]. Parmi ces trois travaux, celui d'une équipe de Virginia Tech (États-Unis) [57] qui a récemment publié ses résultats, quelques mois après notre article sur la cellule solaire Schottky [52]. Cette équipe a élaboré une cellule solaire à multipuits quantiques InGaN/GaN sur un substrat de GaN et avec un contact Schottky en nickel et or. L'absorbeur dans ce cas est différent de celui que nous avons considéré mais le principe de l'utilisation du contact Schottky est le même. Ils ont utilisé une composition d'indium de 9 %, qui est faible par rapport à celle nécessaire, du fait que seule la gamme des faibles compositions (moins de 20 %) ²³ est actuellement expérimentalement accessible. Ils ont pu mesurer une tension de circuit-ouvert V_{OC} de 0.4 V sous éclairement AM1.5, ce qui est très prometteur. Néanmoins, le photocourant reste encore très faible avec un courant de court-circuit J_{SC} de 0.019 mA/cm². Toutefois, la marge de progression est très importante du fait notamment de la faible composition d'indium utilisée (une composition optimale telle que celle que nous avons calculée permettra d'augmenter considérablement le photocourant), du dopage non-adapté, de l'épaisseur totale trop faible, du travail de sortie des métaux utilisés qui est plus faible que l'optimum prédit par nos calculs, des défauts d'interface et de l'absorption dans les contacts « semi-transparents ». La faisabilité est expérimentalement démontrée et un travail de recherche passionnant est encore à faire pour réaliser une cellule solaire Schottky ou MIN performante telle que prédite par ce travail de simulation.

1.3.3 Cellules solaires à multijonction à base d'InGaN

Les structures précédentes, Schottky et MIN, ont l'avantage d'être réalisables avec des procédés simples et ne nécessitant pas de dopage P, lorsque les verrous présentés précédemment seront levés. Néanmoins leur rendement optimal ne dépasse pas 20 % et est limité par la physique du dispositif. Pour aller au-delà, il faut concevoir des structures à multijonction, à l'instar des cellules III-V InGaP/GaAs/InGaAs (ou InGaP/GaAs/Ge). La structure à laquelle nous sommes intéressés inclut deux cellules InGaN ^{24 25 26} : une cellule « top » à « faible » composition d'indium et une « bottom » à plus forte composition d'indium, reliées par une jonction Tunnel. Dans cette structure plus complexe que la Schottky ou la MIN, on doit impérativement prendre en compte :

- les mécanismes de conduction par la diode Tunnel.
- la présence d'une polarisation spontanée et d'une polarisation piézoélectrique dans l'hétérostructure, chacune des cellules ayant une composition d'indium particulière et différente de celle de la diode Tunnel.

23. L'élaboration d'InGaN avec une composition plus grande que 20 % est encore très peu maîtrisée et la qualité des couches épitaxiées est encore en deçà de ce qui est nécessaire pour le photovoltaïque.

24. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effects of structural defects and polarization charges in InGaN-based double-junction solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 107 (2017), p. 267–277.

25. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effect of the interface properties on the electrical characteristics in InGaN-based multijunction solar cell ». *12th International Conference on Nitride Semiconductors - July 24-28, 2017 - Strasbourg, France*. 2017.

26. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Modeling and optimization of InGaN based double-junction solar cell ». *Compound Semiconductor Week - May 14-18, 2017 - Berlin, Germany*. 2017.

— la présence de défauts liés notamment à l'état de la couche (relaxée ou contrainte).

Nous avons tenu compte des défauts structuraux qui ont été expérimentalement identifiés dans l'InGaN. Nous y avons ajouté la modélisation du désordre dans le matériau à travers le formalisme de queue de bande avec une énergie d'Urbach qui varie jusqu'à 200 meV, ce qui est considérable mais permet justement d'étudier une structure dans laquelle la qualité structurale est fortement impactée par la relaxation (i.e. séparation de phase, inhomogénéités, etc.). Le rendement optimal de cette structure est de 24.4 %, avec $J_{SC} = 12.92 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 2.287 \text{ V}$. Ces valeurs sont obtenues, de la même façon que pour les structures Schottky et MIN, en utilisant les modèles empiriques pour l'absorption, l'indice de réfraction, la mobilité, le « bandgap renormalization » (décalage du seuil d'absorption induit par le dopage), etc. L'étude de l'impact de cette énergie d'Urbach a montré que le courant de court-circuit J_{SC} y est très sensible du fait des mécanismes de recombinaison tandis que le V_{OC} est relativement peu sensible à ces mécanismes physiques.

L'impact des pièges profonds présents dans InGaN a lui été modélisé par des distributions gaussiennes tenant compte du type de défauts déjà expérimentalement identifiés pour GaN. On a ainsi pu quantifier précisément l'impact sur le rendement des cellules InGaN et nous arrivons à un rendement très proche de celui des quelques résultats expérimentaux préliminaires, c'est-à-dire autour de 3 % [34, 61] même si ces résultats expérimentaux concernent des structures simples et non pas à multijonction qui sont à ce jour encore complexes à élaborer.

L'impact de la polarisation piézoélectrique et spontanée sur les caractéristiques courant-tension de la cellule à double jonction a aussi été étudié en détail. L'état de la polarisation piézoélectrique a été déterminé en se référant aux mesures de l'épaisseur critique en fonction de la composition d'indium et en les extrapolant, par le modèle de Fischer, pour les compositions pour lesquelles aucune mesure n'existe (c'est-à-dire toutes les compositions au-delà de 20 %). La polarisation piézoélectrique et spontanée modifie la courbure des bandes à la jonction tunnel et est à l'origine d'un champ électrique qui s'oppose à la collecte des porteurs photogénérés, induisant un effet de seuil : dès que la polarisation piézoélectrique et spontanée est suffisamment élevée le photocourant chute considérablement. Les valeurs de la polarisation que nous avons considérées couvrent une gamme très large afin de permettre une étude exhaustive et précise de son impact sur le composant final. Une modification de la structure incluant des couches intermédiaires très minces et permettant de contrôler la polarisation piézoélectrique et spontanée et son orientation ouvrira des voies de recherche particulièrement intéressantes pour atténuer, voire inverser, l'effet de cette polarisation sur la cellule solaire. L'élaboration sur des plans non-polaires pourrait aussi être une voie à explorer pour s'affranchir des effets de cette polarisation.

Chapitre 2

BGaN pour détecteurs UV : étude du matériau, réalisation de contacts ohmiques et Schottky, caractérisation et simulation

« Quand l'expérimentateur déduira des rapports simples de phénomènes précis et d'après des principes connus et établis, le raisonnement se développera d'une façon certaine et nécessaire. »

Claude Bernard

Sommaire

2.1	Incorporation du bore dans GaN : état de l'art et objectifs	32
2.2	Matériau B GaN : Étude des propriétés structurales par spectroscopie Raman	34
2.2.1	Orientation des couches de B GaN	34
2.2.2	Homogénéité et qualité cristalline des couches de B GaN	38
2.3	Étude des propriétés électriques par van der Pauw / effet Hall . . .	41
2.4	Matériau B GaN : Corrélation entre propriétés électriques, structurales et optiques	45
2.4.1	Corrélation entre propriétés électriques et Raman	45
2.4.2	Impact des propriétés électriques sur le « bandgap » de B GaN	47
2.5	Composants à base de B GaN : Diodes Schottky/Détecteurs	50
2.6	Composants à base de B GaN : Simulation numérique	52
2.7	Matériau et composants B GaN : Perspectives et limites	55

2.1 Incorporation du bore dans GaN : état de l'art et objectifs

Comme présenté de façon résumée dans le chapitre 1 « synthèse des activités de recherche », l'objectif d'incorporer le bore dans le GaN fut d'abord pour des raisons liées à la croissance : obtenir l'accord de maille sur carbure de silicium (SiC) ou nitrure d'aluminium (AlN) et donc améliorer la qualité des couches épitaxiées en limitant les contraintes dues au désaccord de maille. Pour le GaN il n'existe pas encore de substrat en accord de maille et la densité de dislocations et de défauts structuraux y est usuellement élevée, même s'il présente une meilleure tolérance aux défauts étendus que les matériaux III-V tels que l'arséniure de gallium [62]¹. Il est encore nécessaire de développer des procédés d'hétéroépitaxie minimisant les contraintes et la densité de défauts, même si des études très récentes montrent la possibilité d'obtenir à moyen terme du GaN massif [19, 20] pour l'homoépitaxie.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés, au laboratoire, à ce nouveau ternaire qui, aux débuts de nos travaux (en 2005-2006) avait encore été peu étudié. Une équipe japonaise de la « Kohgakuin University » à Tokyo avait effectué un travail précurseur en élaborant des couches de B_xGa_{1-x}N [21, 64, 65, 66] et permis de susciter l'intérêt autour de cet alliage et aussi de mesurer les difficultés à venir pour maîtriser un tel matériau. En effet, il faut incorporer environ 8 % de bore dans GaN pour atteindre l'accord de maille sur AlN et environ 17 % pour atteindre l'accord de maille sur SiC, comme schématisé sur le diagramme de la figure 2.1. Or, le gap de miscibilité entre le BN et le GaN (comme par ailleurs entre l'InN et le GaN) est large et, au delà d'une composition relativement faible, il se produit une séparation de phase entre les deux binaires [67]. Cette séparation de phase est encore plus forte pour le B_xGa_{1-x}N étant donné que, *dans sa forme stable*, le GaN cristallise sous la forme wurtzite tandis que le BN cristallise sous trois formes : cubique (métastable), hexagonale (stable, similaire à la forme graphène) et wurtzite (métastable, comme la forme cubique). Le désaccord de maille entre le GaN et le BN, très important (près de 20 % [67]), est un paramètre clé dans la séparation de phase et rend très difficile l'obtention d'un alliage. Les calculs *ab initio* de [67] ont montré que la séparation de phase dans B_xGa_{1-x}N a lieu pour une composition x de bore entre 2.8 % et 99.5 % c'est-à-dire qu'on ne pourra pas, d'après ces calculs, incorporer plus de 2.8 % de bore dans GaN.

Cette limitation du taux maximum de bore que l'on peut incorporer dans GaN est établie, théoriquement, pour les conditions de croissance « standard », c'est-à-dire que si l'on développe un procédé nouveau permettant de réduire l'effet du désaccord de maille, qui est l'un des mécanismes de la séparation de phase, on pourrait repousser cette limite. Il ne s'agit donc que d'une limite relative à des conditions de croissance « standard » et l'objectif du travail de recherche expérimental est d'aller au delà, en travaillant sur des méthodes de croissance innovantes. Notons qu'une autre équipe, toujours au Japon, avait publié, durant la même période, un résultat de croissance par épitaxie par jet moléculaire (MBE) de B_xGa_{1-x}N avec une composition de 4.56 % [68] mais la technique utilisée est différente et les résultats ne peuvent être transposés à ceux obtenus

1. Les travaux précurseurs [62] confirmés par la suite [63] ont montré cette tolérance/robustesse : avec des densités de dislocations aussi fortes que 10^{10} cm^{-2} , les performances des LEDs chutent moins fortement que dans le cas des matériaux III-V. Mais le cas est fondamentalement différent pour les détecteurs et les cellules solaires.

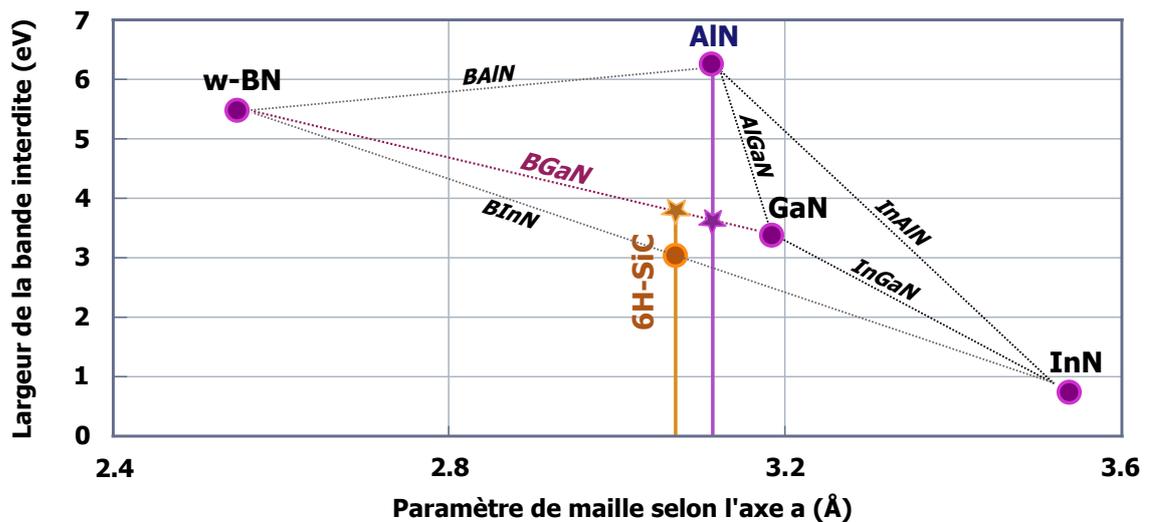


FIGURE 2.1 – Largeur de bande interdite de matériaux III-N et du 6H-SiC en fonction du paramètre de maille selon l'axe a. Les lignes en pointillés sont uniquement des guides pour les yeux et ne tiennent pas compte du bowing d'alliage. Sont mis en évidence par des étoiles les accords de maille entre BGaN et AlN et entre BGaN et SiC.

en épitaxie en phase vapeur aux organométalliques.

Le travail entrepris au laboratoire, dans ce cadre, a permis d'incorporer du bore dans GaN jusqu'à 2 % (composition déterminée par la diffraction de rayons X (DRX)) sur substrat AlN/Saphir par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE), sans séparation de phase. Les couches de BGaN épitaxiées ont des épaisseurs typiquement entre 600 nm et 700 nm, mesurées *in situ* par réflectométrie et *ex situ* par transmittance. Les différentes caractérisations structurales (notamment DRX et spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)) ont en effet permis de montrer qu'il n'y a pas de séparation de phase pour ces faibles compositions. *A contrario*, au-delà de cette composition de 2 %, il y a une séparation de phases entre BN et GaN et l'apparition de phases autres que wurtzite (notamment du BN cubique). Cela est parfaitement cohérent avec les prédictions théoriques de [67]. Il est donc nécessaire de développer des procédés d'élaboration innovants pour repousser cette limite et espérer atteindre l'accord de maille sur SiC ou AlN.

Au delà de l'objectif initial pour l'élaboration, obtenir l'accord de maille sur SiC ou AlN, nous nous sommes intéressés à l'étude du BGaN avec un faible taux d'incorporation de bore^{2 3 4}. Ce travail a impliqué, sous mon encadrement, deux thèses (**Doctorat.4** en caractérisation et **Doctorat.3** en simulation), cinq stages de recherche (**Stage.5**, **Stage.6**, **Stage.7**, **Stage.8**,

2. S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, J MARTIN et A OUGAZZADEN. « Raman scattering study of $B_xGa_{1-x}N$ growth on AlN template substrate ». *Physica Status Solidi (c)* 5.9 (2008), p. 3051–3053.

3. T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B BENYOUSSEF et A OUGAZZADEN. « Electrical and structural characterizations of BGaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009).

4. S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, N MALOUFI, J MARTIN, F JOMARD et A OUGAZZADEN. « MOVPE growth study of $B_xGa_{1-x}N$ on GaN template substrate ». *Superlattices and Microstructures* 40.4 (2006), p. 233–238.

Stage.9), et a été soutenu financièrement par l’université, le CNRS et la Région Lorraine (**Projet.6, Projet.9, Projet.10**). Ces études ont permis de découvrir des propriétés inédites, induites par le bore, et particulièrement intéressantes que nous détaillons dans les sections qui suivent.

2.2 Matériau BGaN : Étude des propriétés structurales par spectroscopie Raman

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour analyser les propriétés structurales de l’alliage BGaN, principalement élaboré sur un « template » d’AlN/Saphir, en fonction de la composition de bore. L’objectif était de qualifier la qualité cristalline, l’orientation et l’homogénéité des couches et de faire des corrélations avec d’autres méthodes de caractérisation. Nous avons utilisé un spectromètre confocal micro-Raman (photo de la figure 2.2) avec les caractéristiques suivantes :

- Un objectif $\times 100$ avec une ouverture numérique de 0.90.
- Configuration « backscattering » $q(-, -)\bar{q}$, q étant la direction correspondant à celle du faisceau laser.
- Trois lasers : vert à 514 nm, rouge à 633 nm et infrarouge à 785 nm.
- Une résolution latérale de l’ordre du micromètre.
- Une résolution spectrale de l’ordre de 0.5 cm^{-1} .
- Une densité de puissance sur l’échantillon typiquement entre $0.1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ et $1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$.

L’intérêt de la confocalité dans la spectroscopie Raman est le fait qu’elle permet d’analyser un volume réduit (typiquement de l’ordre du micromètre cube pour l’objectif $\times 100$) et donc de faire de la cartographie pour analyser l’homogénéité à l’échelle micrométrique. Le spectromètre micro-Raman utilisé est équipé de platines motorisées x, y, z permettant des déplacements fins, jusqu’à la centaine de nanomètres.

2.2.1 Orientation des couches de BGaN

L’AlN et le GaN sont des matériaux qui cristallisent dans la phase hexagonale wurtzite (2H) correspondant au groupe de symétrie C_{6v}^4 qui prédit huit modes de vibration dont six optiques et deux acoustiques [71] : $2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$ parmi lesquels un A_1 , un E_1 et deux E_2 sont actifs en Raman comme illustré sur la figure 2.3. Chacun des deux modes polaires A_1 et E_1 se sépare en deux modes, un longitudinal optique (LO) et un transverse optique (TO), ce qui fait un total de six modes actifs en Raman : $A_1^{\text{LO}}, A_1^{\text{TO}}, E_1^{\text{LO}}, E_1^{\text{TO}}, E_2^{\text{L}}$ et E_2^{H} . Le tableau 2.1 récapitule ces modes dans les quatre configurations accessibles avec notre équipement Raman : $z(y, y)\bar{z}, z(y, x)\bar{z}, x(z, z)\bar{x}$ et $x(z, y)\bar{x}$. La notation de la configuration est celle, standard, de Porto [72] : $z(y, y)\bar{z}$ par exemple signifie que le faisceau incident est selon l’axe z avec un champ incident polarisé selon y et que la lumière diffusée est détectée en « backscattering »,

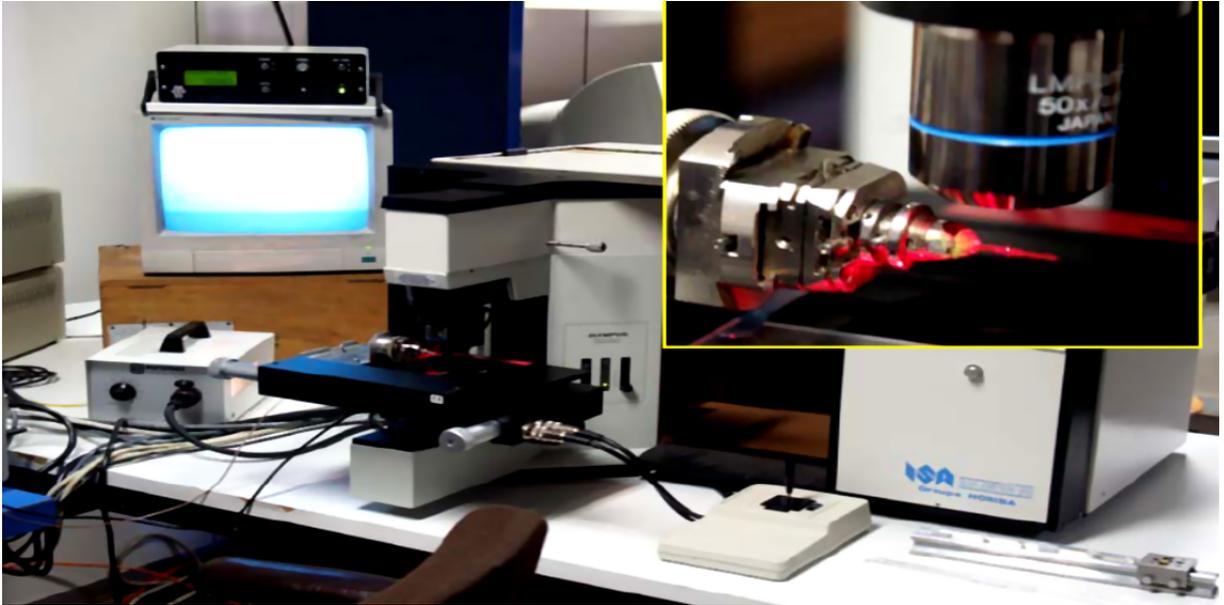
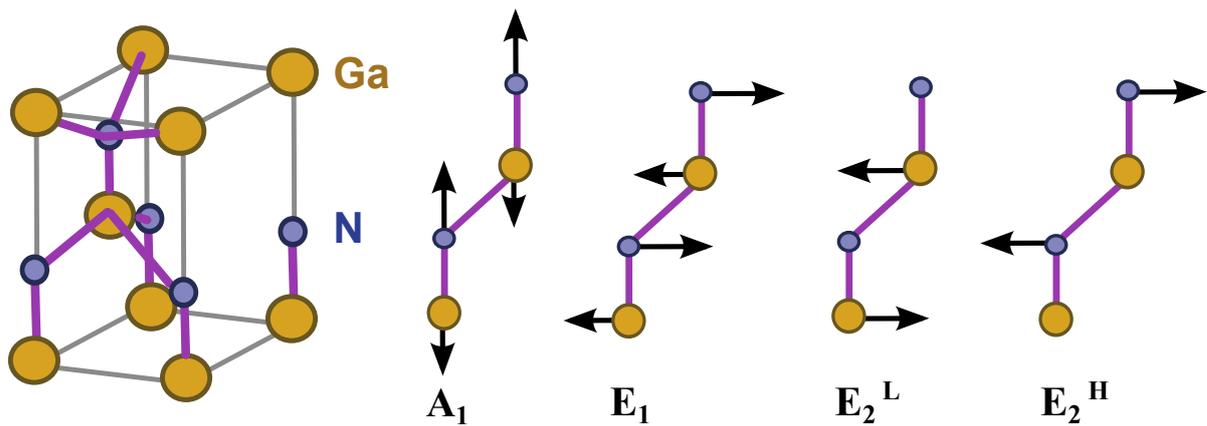


FIGURE 2.2 – Photo du spectromètre confocal micro-Raman.

FIGURE 2.3 – Maille élémentaire du GaN et les modes de vibration correspondants. Seuls sont représentés les quatre modes actifs en Raman : un A_1 , un E_1 et deux E_2 .

	E_2^L	A_1^{TO}	E_1^{TO}	E_2^H	A_1^{LO}
AlN	233	614	666	655	875
AlN*	×	610	669	656	889
AlN**	249	611	671	657	890
GaN	138	550	572	574	733
GaN*	×	534	562	570	735
GaN**	144	532	559	568	734
Configurations	$z(y, y)\bar{z}$ $z(y, x)\bar{z}$	$x(z, z)\bar{x}$	$x(z, y)\bar{x}$	$z(y, y)\bar{z}$ $z(y, x)\bar{z}$	$z(y, y)\bar{z}$

TABLEAU 2.1 – Fréquences des modes Raman de l'AlN et du GaN tels que prédits par les calculs *ab initio* de [69]. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} . L'exposant LO désigne le mode longitudinal optique et TO le mode transverse optique. Seules les configurations en « backscattering » (i.e. $z(-, -)\bar{z}$ et $x(-, -)\bar{x}$), qui sont accessibles avec notre équipement, ont été listées. Les lignes **AlN*** et **GaN*** correspondent aux valeurs expérimentales déduites de nos mesures. Les lignes **AlN**** et **GaN**** correspondent aux données de [70].

selon \bar{z} donc, avec un polariseur ayant la même orientation y que le champ incident. Il s'agit d'une configuration dite « parallèle » dans la mesure où le champ incident et le polariseur de la détection ont la même orientation. Il s'agira d'une configuration « perpendiculaire » ou « croisée » lorsque les deux polarisations, excitation et détection, seront perpendiculaires. La polarisation du laser et l'axe d'excitation sont toujours les mêmes et on passe d'une configuration à l'autre en modifiant la polarisation de la détection et l'orientation de l'échantillon (excitation par la surface ou sur la tranche). Dans chaque configuration, les règles de sélection Raman prédisent les modes actifs, pour un matériau monocristallin et donc parfaitement orienté. Dans le cas d'un matériau désordonné ou dans le cas de poudre, tous les pics Raman apparaîtront dans le spectre. Les fréquences des modes de l'AlN et du GaN obtenues sur nos matériaux sont en bon accord avec ceux prédits par la théorie. L'écart entre les fréquences théoriques et expérimentales s'explique par les limitations des calculs *ab initio* qui ne prennent pas en compte la complexité du matériau. Les pics expérimentaux ont naturellement une certaine largeur qui dépend d'un ensemble lié de paramètres : conditions d'élaboration, substrat utilisé, état des contraintes, dopage, etc. La procédure d'ajustement avec des fonctions de Lorentz, utilisée pour déterminer les fréquences, les intensités et les largeurs à mi-hauteur des pics, est sensible, entre autres, à la résolution spectrale de l'équipement et à l'existence de pics spectralement proches, comme c'est le cas du E_1^{TO} et du E_2^H . De plus, l'ouverture numérique, très large, de l'objectif du Raman confocal peut aussi contribuer à la détection de modes « interdits ». La calibration rigoureuse et l'utilisation de toutes les configurations disponibles permettent néanmoins de déterminer les fréquences avec une bonne précision.

La figure 2.4 montre les spectres Raman du substrat AlN/Saphir dans toutes les configurations

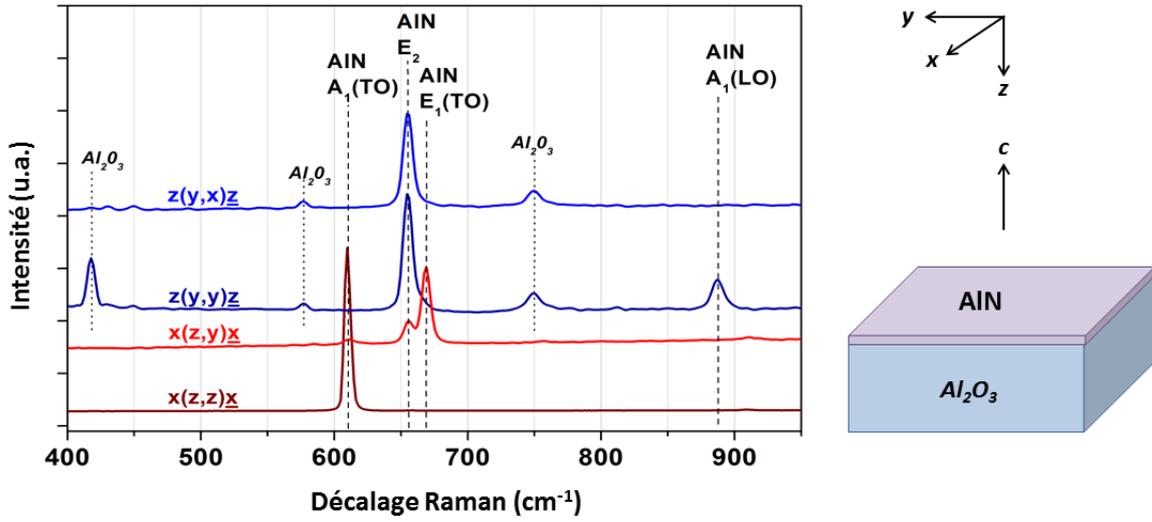


FIGURE 2.4 – Spectre Raman du substrat AlN/Saphir utilisé pour la croissance de BGaN. Les spectres sont mesurés dans les quatre configurations accessibles avec notre micro-Raman : $z(y, y)\bar{z}$, $z(y, x)\bar{z}$, $x(z, y)\bar{x}$ et $x(z, z)\bar{x}$.

accessibles avec notre spectromètre. Tous les pics, à l'exception du mode basse-fréquence⁵, ont été identifiés et sont en bon accord avec les prédictions théoriques (moyennant la remarque précédente), et montre que l'AlN est orienté selon c avec néanmoins une relaxation des règles de sélection, i.e. le mode E_2^H est détecté dans la configuration $x(z, y)\bar{x}$ alors que les règles y prédisent son extinction. Ce phénomène est très souvent observé dans les matériaux III-N [70] qui sont élaborés sur des substrats en désaccord de maille avec une densité de défauts importante par rapport aux matériaux III-V classiques.

L'orientation du BGaN a été étudiée pour des compositions de bore jusqu'à 2 %⁶. La figure 2.5 montre des spectres Raman de BGaN pour une composition de bore de 1.57 %. Comme prédit théoriquement, et expérimentalement mesuré pour le GaN, on observe bien les pics E_2 et A_1^{LO} dans la configuration $z(y, y)\bar{z}$ avec l'extinction du A_1^{LO} dans la configuration croisée $z(y, x)\bar{z}$. Pour la configuration $x(z, y)\bar{x}$ on observe les modes E_2 et A_1^{TO} bien qu'ils soient « interdits » dans cette géométrie. On observe aussi le mode E_1^{LO} dans la configuration $x(z, z)\bar{x}$ où il est « interdit ».

Ces résultats, qui sont obtenus pour toutes les compositions de bore jusqu'à 2 %, montrent que :

- Les couches de BGaN sont orientées de la même façon que le substrat d'AlN, selon l'axe c , ne présentent pas de caractère polycristallin et présentent les modes de vibration du groupe de symétrie C_{6v}^4 de la phase hexagonale wurtzite (2H). Aucune séparation de phase n'est

5. La fréquence de ce pic E_2^L est trop basse par rapport à la fréquence de coupure du filtre « notch » (réjection du laser) de notre équipement de l'époque (2005-2010) et n'est donc pas observée. Néanmoins avec le nouvel spectromètre installé aujourd'hui (2017) au laboratoire, on observe très bien ce mode.

6. Comme nous l'avons indiqué, au delà de 2 % de bore dans GaN, il y a une séparation de phase GaN-BN.

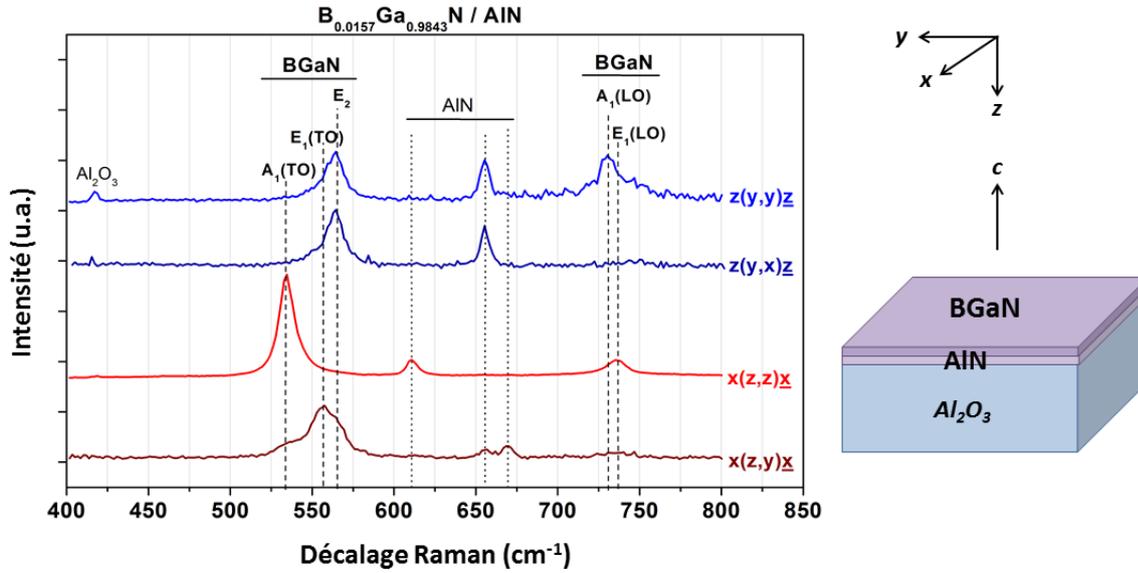


FIGURE 2.5 – Spectres Raman du BGaN élaboré sur AlN/Saphir avec 1.57 % de bore pour les quatre configurations accessibles avec notre micro-Raman : $z(y, y)\bar{z}$, $z(y, x)\bar{z}$, $x(z, z)\bar{x}$ et $x(z, y)\bar{x}$.

mise en évidence, en accord avec d'autres caractérisations structurales.

- Une relaxation des règles de sélection est observée dans la configuration $x(z, z)\bar{x}$ avec l'apparition du mode E_1^{LO} qu'on ne devrait pas observer, et dans la configuration $x(z, y)\bar{x}$ avec l'apparition des modes E_2 et A_1^{TO} . Cela s'explique, d'une part, par les défauts d'alliage dans BGaN qui, à ces faibles compositions, est en désaccord de maille sur AlN et, d'autre part, par l'ouverture numérique de l'objectif $\times 100$ et son angle solide important qui permet l'apparition de ces modes « interdits ».

2.2.2 Homogénéité et qualité cristalline des couches de BGaN

Parmi les modes de vibration du GaN, le mode E_2 est plus particulièrement sensible aux aspects structuraux (contraintes, composition et défauts) et peu sensible à la concentration de porteurs libres [70]. Sa largeur à mi-hauteur et son intensité relative sont de bons indicateurs de la qualité de la couche épitaxiée. Des cartographies Raman à l'échelle micrométrique, « imageant » ces indicateurs peuvent révéler les inhomogénéités structurales d'une couche III-N. La figure 2.6 monte un exemple d'un ensemble de spectres le long d'une ligne sur une couche de BGaN avec un pas de $0.5 \mu m$, extrait d'une cartographie de surface. La cartographie est habituellement effectuée sur ces matériaux avec un pas (X,Y) de $100 nm$ à $10 \mu m$ selon l'objectif de l'étude, sachant que la taille du spot laser sur les couches est d'environ $1 \mu m$ avec l'objectif $\times 100$. Pour toutes les compositions en dessous de 2 %, les inhomogénéités à cette échelle sont très faibles : la largeur du pic E_2 , par exemple, varie peu et dans la limite de la résolution spectrale. Ce résultats *per se* ne démontrent évidemment pas qu'il n'y a pas de séparation de phase GaN–BN puisque, à ces faibles compositions, la dimension des domaines BN serait nanométrique. Mais leur analyse

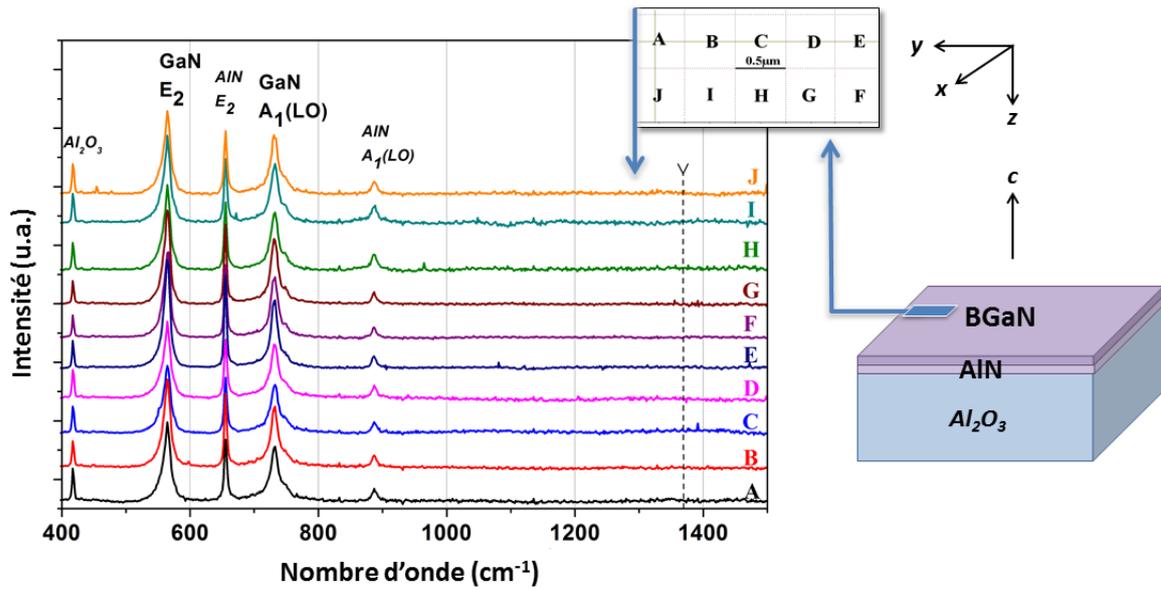


FIGURE 2.6 – Cartographie Raman d’une couche de BGaN élaborée sur AlN/Saphir avec 1.57 % de bore avec un pas de $0.5 \mu m$.

plus fine, couplée avec les résultats obtenus par d’autres techniques d’analyse structurale, montre qu’il n’y a pas de séparation de phase. D’une part, aucun pic Raman du BN n’a été détecté et ce quelle que soit la configuration et, d’autre part, les analyses DRX et SIMS montrent que pour ces faibles compositions de bore on a bien formation de l’alliage BGaN.

Ces analyses montrent que les couches de BGaN sont homogènes, pour une composition de bore donnée, en dessous de 2 %, mais les caractéristiques des pics Raman évoluent fortement avec la composition de bore. La figure 2.7 montre l’évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des pics E_2 et A_1^{LO} de BGaN en fonction de la composition de bore. La largeur du pic à 0 % de bore (GaN) est proche de la largeur obtenue pour un GaN de référence (GaN « template » épais ayant une densité de dislocations et de défauts relativement faible). La largeur du pic E_2 est multipliée par deux lorsque la composition de bore dans BGaN passe de 0 % à 1.75 %. L’élargissement du pic E_2 , observé ici pour la première fois pour le ternaire BGaN, a déjà été observé pour l’AlGaIn [73] et est lié à la densité de défauts structuraux croissante avec la composition. Ces défauts sont liés en partie au désaccord de maille avec le substrat d’AlN/Saphir et plus globalement aux conditions de croissance. Cet élargissement explique aussi en partie, et confirme, le mécanisme de séparation de phase qui a lieu au dessus de 2 % de bore : le désaccord de maille, l’un des mécanismes de la séparation de phase, a un effet très important (beaucoup plus que dans le cas d’autres alliages III-N) puisque, pour une composition aussi basse que 1.75 % de bore, la largeur du pic E_2 est doublée. Le mécanisme en œuvre a donc lieu très rapidement avec l’incorporation de bore et le seuil de séparation de phase de 2.8 % de bore dans BGaN [67] trouve ici tout son sens. Ceci est encore très visible sur l’évolution de la fréquence et la largeur à mi-hauteur du pic A_1^{LO} en fonction de la composition de bore. La largeur de ce pic varie drastiquement avec la composition de bore et atteint près de 20 cm^{-1} pour 1.75 % de bore.

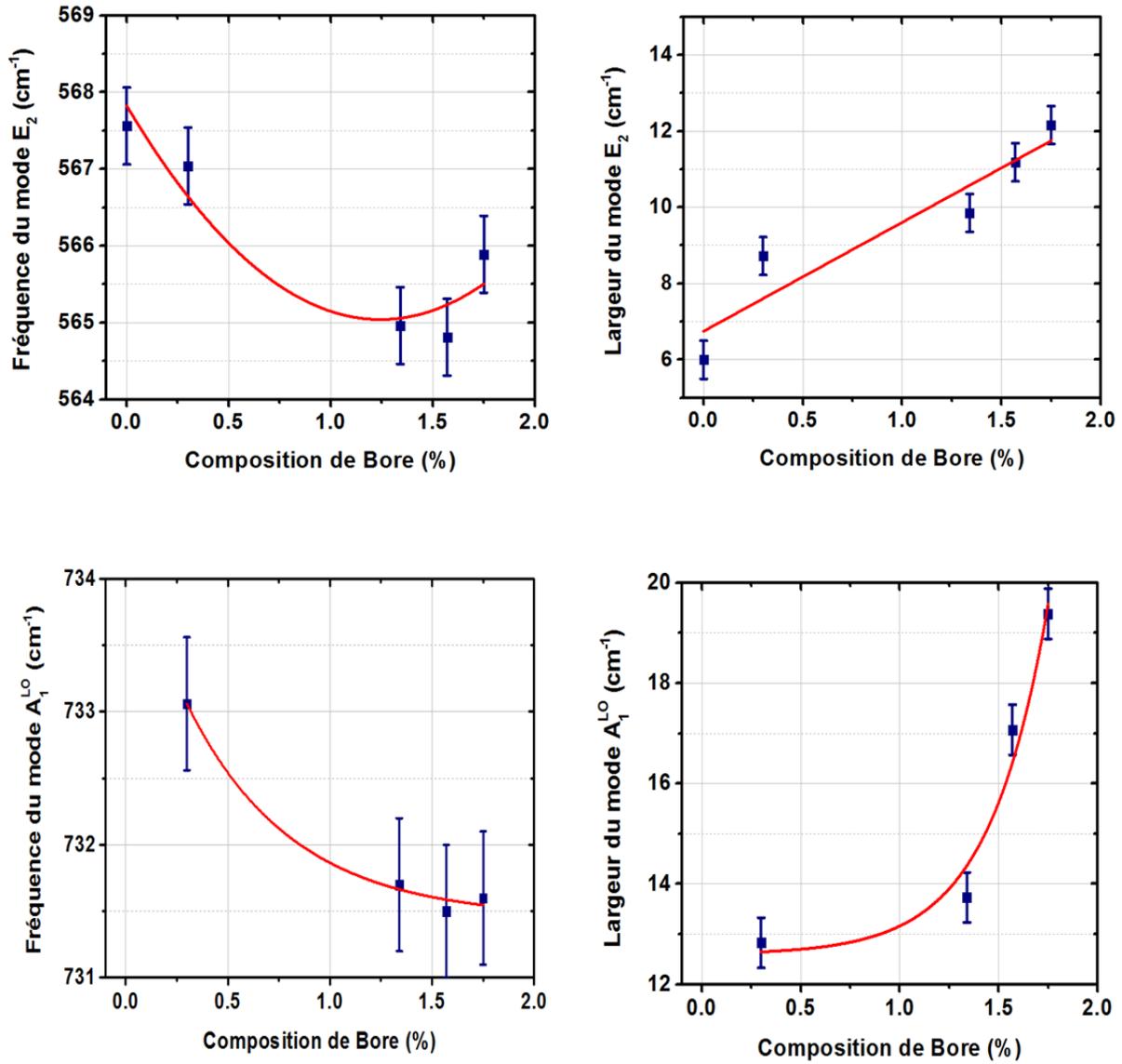


FIGURE 2.7 – Évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des pics E_2 et A_1^{LO} de B GaN élaboré sur AlN/Saphir en fonction de la composition de bore.

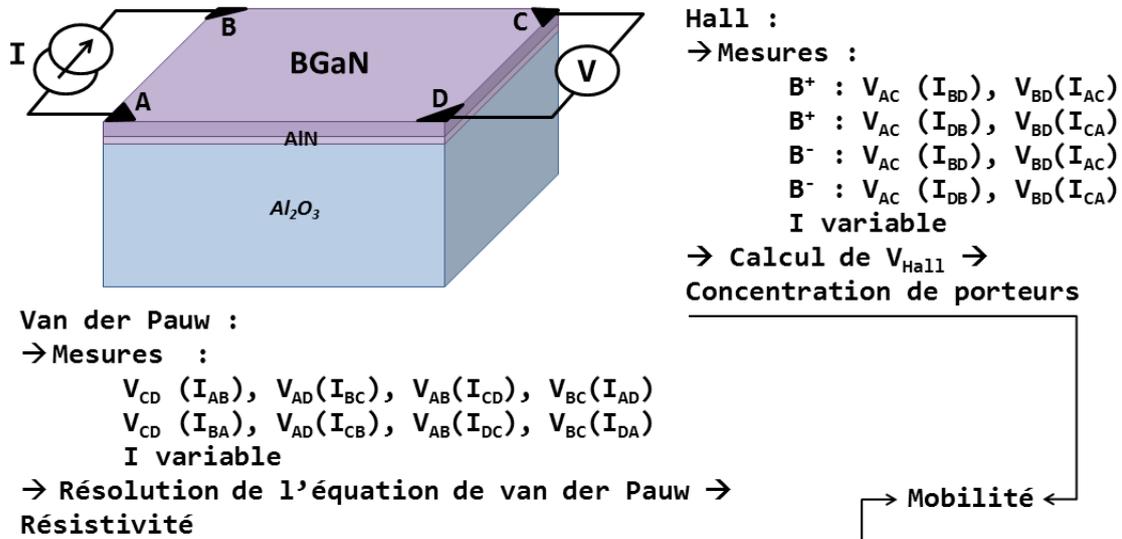


FIGURE 2.8 – Principe de la technique van der Pauw / effet Hall. Le schéma décrit les séquences des mesures qui sont effectuées dans toutes les configurations possibles afin d'avoir les valeurs les plus précises de la résistivité et de la concentration de porteurs libres.

2.3 Matériau BGaN : Étude des propriétés électriques par la méthode van der Pauw / effet Hall

Grâce à la plateforme de caractérisation électrique CAREL, que nous avons présentée dans le chapitre 1 « synthèse des activités de recherche », nous avons pu étudier les propriétés électriques du BGaN. Nous avons utilisé le banc effet Hall / van der Pauw de CAREL qui permet d'accéder aux paramètres fondamentaux de transport : la concentration de porteurs libres et la résistivité et d'en déduire la mobilité. La figure 2.8 illustre le principe de cette technique :

- Quatre contacts sont déposés sur le bord d'un échantillon de forme quelconque⁷. Ces contacts doivent être ohmiques et de dimension faible devant leur écartement. Généralement on choisit d'utiliser de l'indium, métal à faible travail de sortie et avec une température de fusion relativement basse.
- La procédure van der Pauw est appliquée : on injecte un courant entre deux points (selon le côté du rectangle, si forme rectangulaire) et on mesure la tension entre les deux autres points. Afin d'obtenir une mesure fiable et la plus précise possible, on refait ces mesures en changeant la géométrie, en inversant le courant, etc.
- On procède à la mesure Hall : on injecte un courant entre deux points (selon la diagonale) et on mesure la tension entre les deux autres points, en appliquant un champ magnétique.

7. Généralement on choisit une forme d'échantillon carrée ou rectangulaire pour les mesures van der Pauw / effet Hall pour des raisons de faisabilité et de vérification de la cohérence des mesures.

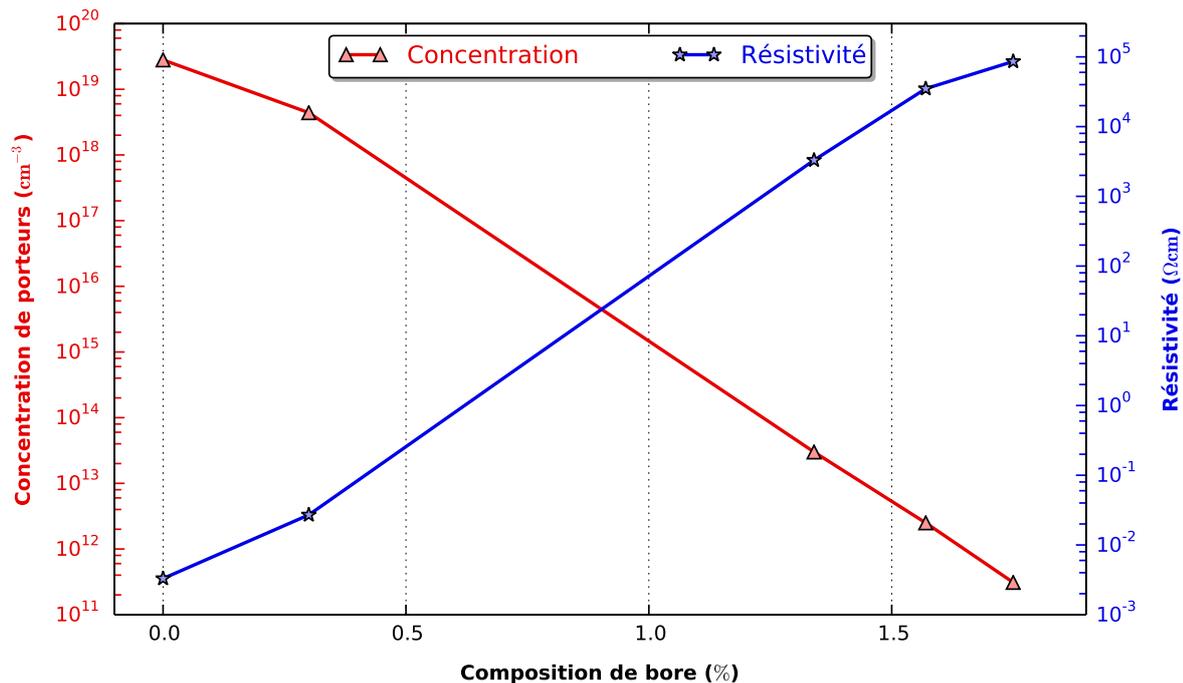


FIGURE 2.9 – Évolution de la concentration des porteurs et de la résistivité de B GaN en fonction de la composition de bore.

Tout comme en van der Pauw, on refait ces mesures en changeant la géométrie, en inversant le courant, en inversant le champ magnétique, etc.

— On extrait des mesures : la résistivité, la concentration des porteurs libre et leur mobilité.

Ces procédures sont élaborées à partir des standards du NIST (National Institute of Standards and Technology). Toutes les mesures sont effectuées pour une large gamme de valeurs du courant pour s'assurer de leur fiabilité et leur reproductibilité. En outre, le banc permet de faire les mesures à la température de l'azote liquide. Le banc effet Hall / van der Pauw de CAREL dispose aussi de deux unités électriques dont l'une permet de réguler des courants très faibles (moins du nA) et est particulièrement adaptée à la caractérisation de couches semi-isolantes.

La figure 2.9 montre l'évolution de la concentration des porteurs libres et de la résistivité de B GaN en fonction de la composition de bore. La concentration des porteurs est importante pour une composition de 0 % de bore. C'est la concentration due au dopage résiduel typique dans les matériaux III-N [3, 4, 5], même si sa valeur est ici dans la fourchette haute des valeurs habituellement mesurées. Cette valeur est aussi cohérente avec les mesures effectuées sur GaN élaboré sur AlN notamment par [74].

L'origine de ce dopage résiduel, très sensible aux conditions d'élaboration, est attribuée à diverses causes dont l'oxygène (qui peut se substituer à l'azote lors de la croissance) ou le silicium, présents dans le bâti d'épitaxie [75, 76].

Avec une incorporation de bore de 0.3 %, la résistivité augmente d'un facteur dix environ

avec une concentration de porteurs libres qui diminue quasiment du même facteur. Pour une composition de bore au delà de 1 %, l'augmentation de la résistivité est drastique : le BGaN devient semi-isolant avec une résistivité plus grande que $10^4 \Omega\text{cm}$. Ce résultat, mis en évidence ici pour la première fois, montre qu'une faible incorporation de bore change considérablement les propriétés de transport du GaN.

Ce phénomène peut être expliqué par plusieurs mécanismes, qui ne sont pas forcément exclusifs :

- L'incorporation du bore agit sur l'incorporation d'impuretés qui sont considérées comme étant à l'origine de la conduction résiduelle dans GaN. Ces impuretés, dont l'oxygène qui occupe le site de l'azote et agit en donneur dans GaN [3, 4, 5], s'incorporeraient plus difficilement avec la présence du bore et, *in fine*, réduirait le dopage résiduel. Dans cette hypothèse, il peut y avoir un effet de seuil rendant nécessaire une incorporation de bore plus importante que la concentration d'impuretés de type donneur.
- L'incorporation du bore agit sur l'activation des donneurs résiduels par la formation de complexes qui induisent une augmentation de l'énergie d'activation de ces donneurs. Ce n'est pas la concentration des donneurs qui est réduite mais leur activation et par conséquent la concentration de porteurs libres.
- L'incorporation du bore introduit un niveau profond accepteur qui compense les donneurs résiduels, à l'image du mécanisme de compensation par le carbone dans GaN [24].
- L'incorporation du bore induit des modifications structurales dans la couche de GaN avec l'augmentation de la densité de défauts étendus qui ont un impact sur les propriétés de transport.

Les mesures en température faites sur des couches de BGaN permettent d'avancer l'un de ces mécanismes comme possible explication de ce changement drastique de la résistivité avec l'incorporation de bore. La figure 2.10 montre l'évolution de la résistivité de BGaN pour deux composition de bore : 0 % (GaN) et 0.3 %. La concentration de porteurs libres varie très peu avec la température dans la gamme de température accessible par nos cryostats, de 80 K jusqu'à 500 K⁸. Pour 0 % de bore (GaN), la résistivité diminue (i.e. la mobilité augmente) avec la température jusqu'à une certaine température T_0 et augmente ensuite. Ce comportement non-monotone de la résistivité (i.e. de la mobilité) est lié aux mécanismes de diffusion dans GaN [77] :

- Aux « basses températures », la diffusion est dominée par l'interaction avec les phonons acoustiques qui, *naturellement*, diminue lorsque la température augmente.
- Aux plus hautes températures, la diffusion par les impuretés ionisées devient prépondérante, et augmente avec la température.

8. De plus, l'utilisation de l'indium pour réaliser les contacts ohmiques ne permet pas d'aller au dessus de 500 K.

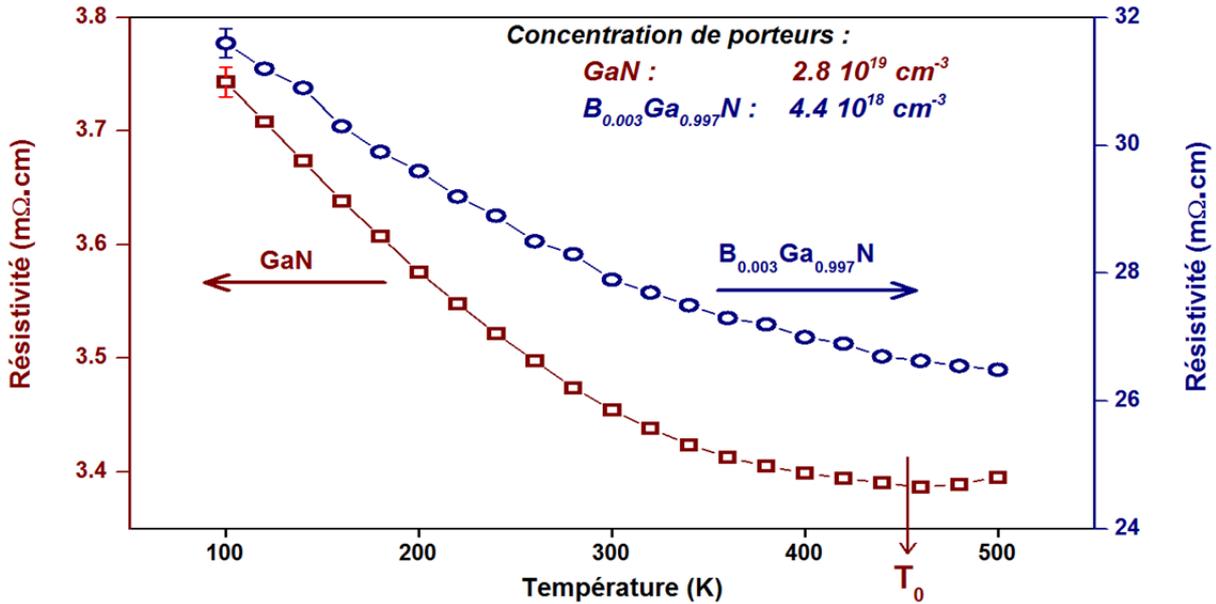


FIGURE 2.10 – Évolution de la résistivité de B GaN en fonction de la température. La concentration de porteurs libres varie très peu avec la température dans la gamme considérée ici.

La température T_0 est la limite entre ces deux mécanismes de diffusion et dépend, entre autres, de l'énergie d'activation des impuretés et augmente avec celle-ci. Lorsque la composition de Bore est 0.3 %, cette température T_0 augmente fortement, au dessus de 500 K. En modélisant la variation de la résistivité en fonction de la température et en fonction de la concentration de porteurs, nous avons pu déduire la valeur de la température T_0 en fonction de la composition de bore. Ce travail de modélisation a permis de conclure que l'énergie d'activation des donneurs est très peu modifiée par le bore, tous les donneurs étant ionisés dès 100 K, et que le mécanisme expliquant l'augmentation drastique de la résistivité est probablement lié à un phénomène mettant en œuvre l'introduction d'un niveau accepteur profond qui compenserait le niveau donneur responsable de la conduction résiduelle. Ce mécanisme est analogue à celui déjà avancé pour expliquer la compensation de dopants résiduels dans GaN par le carbone [24]. D'autres mécanismes peuvent aussi contribuer à ce phénomène et notamment l'augmentation de la densité de défauts étendus.

Pour analyser l'effet du substrat, nous avons aussi étudié du B GaN élaboré sur GaN semi-insolant (compensé fer). Pour la croissance, on est bien évidemment dans une problématique différente de l'épitaxie sur AlN puisqu'en incorporant un faible taux de bore (moins de 2 %, comme pour le B GaN sur AlN) on reste proche des conditions de l'homoépitaxie. Mais pour nos études de caractérisation, il était important de pouvoir analyser le changement des propriétés de transport en fonction du substrat. Ces études de B GaN élaboré sur GaN semi-insolant ont montré le même processus : augmentation importante de la résistivité avec la composition de bore, due à la diminution de la concentration de porteurs libres, montrant ainsi que le phénomène lié à l'incorporation de bore dans GaN est présent *quel que soit* le substrat. L'influence du substrat est dans les valeurs des paramètres de transport, pour une gamme de bore donnée, valeurs sensibles

aux conditions d'élaboration et aux défauts structuraux (plus importants dans BGaN/AlN que dans BGaN/GaN, dans la gamme de composition considérée).

2.4 Matériau BGaN : Corrélation entre propriétés électriques, structurales et optiques

L'analyse de l'impact de la variation, drastique, de la résistivité et de la concentration de porteurs libres sur les propriétés structurales et optiques est importante, pour l'application visée, la détection UV, et pour une meilleure compréhension des mécanismes liés à l'incorporation de bore.

2.4.1 Corrélation entre propriétés électriques et Raman

Le mode de vibration LO (longitudinal optique) dans les matériaux III-N est très sensible à la concentration de porteurs libres à travers le mécanisme de couplage phonon-plasmon ou LOPC (« LO phonon-plasmon coupled mode ») [78, 79, 80]. Ce couplage se traduit par l'apparition de deux branches du mode LO :

- Une branche basse-fréquence L^- dont la fréquence augmente avec la concentration de porteurs libres, jusqu'à la fréquence du mode A_1^{TO} , avec un élargissement croissant.
- Une branche haute-fréquence L^+ qui a une fréquence qui augmente avec la concentration de porteurs libre, à partir de la fréquence du mode A_1^{LO} .

La figure 2.11 montre des spectres Raman de BGaN avec 0 % et 0.3 % de bore où le couplage phonon-plasmon est mis en évidence. Pour 0 % de bore, la branche L^- est visible sur le spectre, dans une gamme de fréquences autour de 500 cm^{-1} , tandis que la branche L^+ est détectée autour de 950 cm^{-1} . Lorsque la concentration de bore augmente à 0.3 %, La branche L^- n'est plus détectée, tandis que la fréquence de la branche L^+ diminue et se distingue nettement du pic du Saphir, autour de 750 cm^{-1} . En utilisant les variations de la fréquence des branches L^- et L^+ compilées par [70] à partir de données expérimentales sur GaN publiées et d'ajustements théoriques, représentées sur la figure 2.12, nous avons extrait la concentration N de porteurs libres pour le matériau à 0 % de bore :

$$N \approx 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (2.1)$$

En utilisant une formule simple proposée par [78] pour GaN, nous avons extrait une autre estimation de la concentration N de porteurs libres pour le même matériau :

$$N = 1.1 \times 10^{17} \times (\Delta\omega)^{0.764} \approx 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (2.2)$$

$\Delta\omega$ (en cm^{-1}) étant le décalage en fréquence de la branche L^+ .

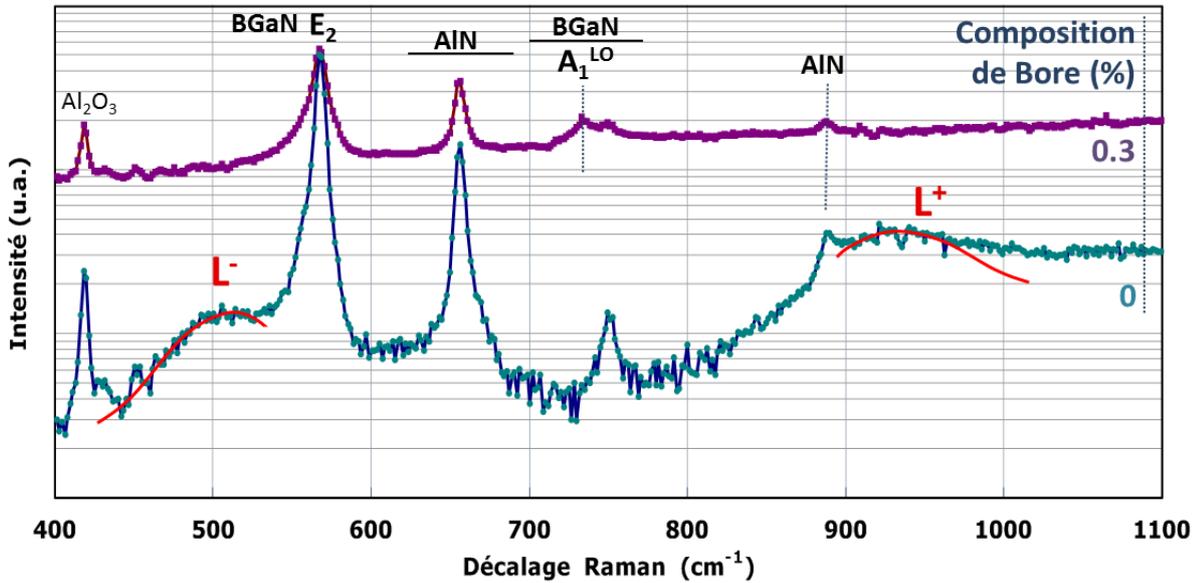


FIGURE 2.11 – Spectres Raman de B GaN avec 0 % et 0.3 % de bore mettant en évidence le couplage phonon-plasmon. L'intensité est en échelle logarithmique.

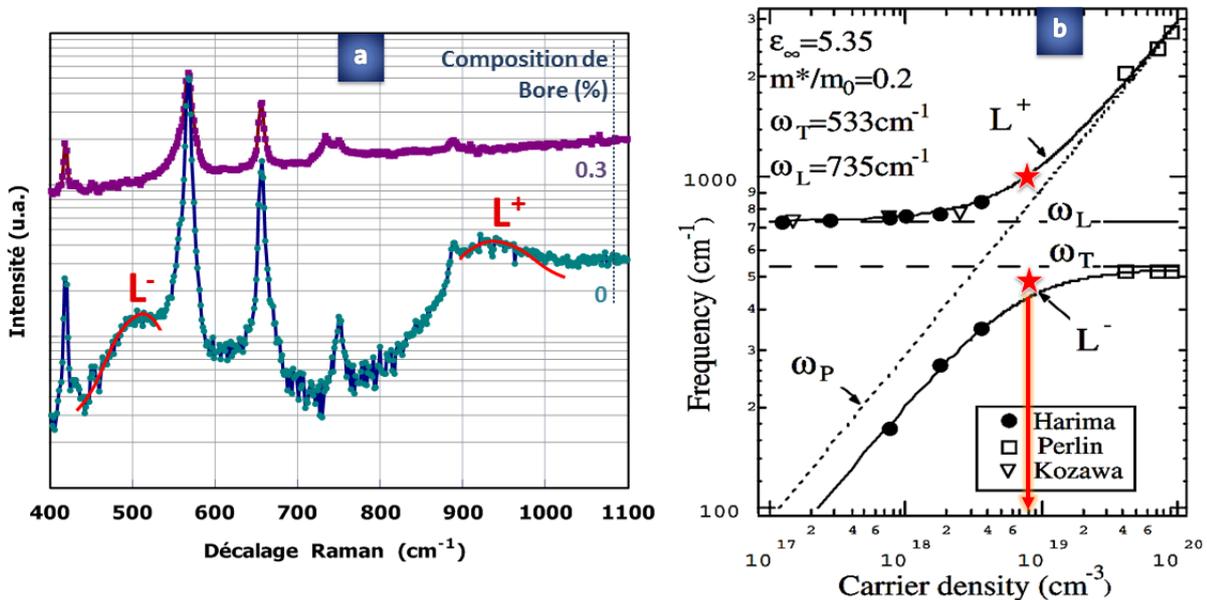


FIGURE 2.12 – Spectres Raman de B GaN avec 0 % et 0.3 % (figure a, intensité en échelle logarithmique) et comparaison avec les données de GaN compilées par [70] à partir de données expérimentales sur GaN et d'ajustement théoriques (figure b). Les étoiles sur la figure b représentent les fréquences des branches L^- et L^+ mesurées ici.

Les deux valeurs ainsi extraites sont très proches entre elles et en deçà de celle obtenue par van der Pauw / effet Hall, $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, même si elles sont dans la même gamme des fortes concentrations, autour de 10^{19} cm^{-3} . Trois difficultés rendent délicate la détermination quantitative précise de la concentration de porteurs libres et de la mobilité par l'analyse du mode LOPC :

- La proximité des autres pics dans le spectre Raman limite l'analyse de ce mode. Lorsque la concentration de porteurs augmente, la branche L^- se décale vers les plus hautes fréquences, s'élargit et se retrouve masquée par les autres pics, notamment le A_1^{TO} qui est sa limite supérieure en fréquence. Lorsque la concentration de porteurs diminue, la branche L^+ se décale vers les plus basses fréquences et se retrouve masquée principalement par le pic A_1^{LO} qui est sa limite inférieure en fréquence. L'ajustement n'est donc possible à faire de manière rigoureuse et précise que dans une gamme limitée de concentration de porteurs dans laquelle la sensibilité est optimale.
- La nécessité d'effectuer un ajustement du mode [79, 81, 80] avec des paramètres dont on ne peut que spéculer sur les valeurs pour un matériau nouveau comme le BGaN.
- La nécessité de tenir compte d'autres paramètres structuraux dans le cas d'un alliage comme le BGaN qui influent aussi sur le spectre Raman.

La conséquence en est que la détermination de la concentration de porteurs libres et de la mobilité par l'analyse du mode LOPC sera limitée à une gamme de valeurs donnée et devra nécessairement être faite en corrélant et en calibrant avec les mesures par van der Pauw / effet Hall. Elle est néanmoins très riche dans la mesure où une fois calibrée pour un matériau donné, elle peut permettre de faire la cartographie à l'échelle micrométrique de la concentration de porteurs, ce qui est d'un intérêt fondamental pour les applications et ce que ne permet pas de faire la technique van der Pauw / effet Hall. Dans le cas du matériau à 0 % de bore, nous avons cartographié les couches et montré une faible variation de la concentration de porteurs libres mais qui reste dans la limite de la précision relative à l'ajustement des branches LOPC.

2.4.2 Impact des propriétés électriques sur le « bandgap » de BGaN

Nous avons utilisé systématiquement la transmittance pour remonter à l'épaisseur des couches épitaxiées (cette épaisseur étant par ailleurs mesurée *in situ* par réflectométrie laser), paramètre essentiel pour les caractérisations électriques et les modélisations. En plus de l'épaisseur, la transmittance permet, moyennant un travail de modélisation, de remonter à la largeur de bande interdite ou « bandgap » optique E_g . Le moyen simple est de calculer le coefficient d'absorption α à partir de la transmission et de la réflexion, de tracer α^2 en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie) et d'en déduire E_g graphiquement à partir de la pente. Un moyen plus complet consiste à utiliser une procédure rigoureuse décrite dans la bibliographie, e.g. [82], ou des logiciels dédiés qui ajustent le spectre de transmittance en utilisant des modèles physiques relativement complets.

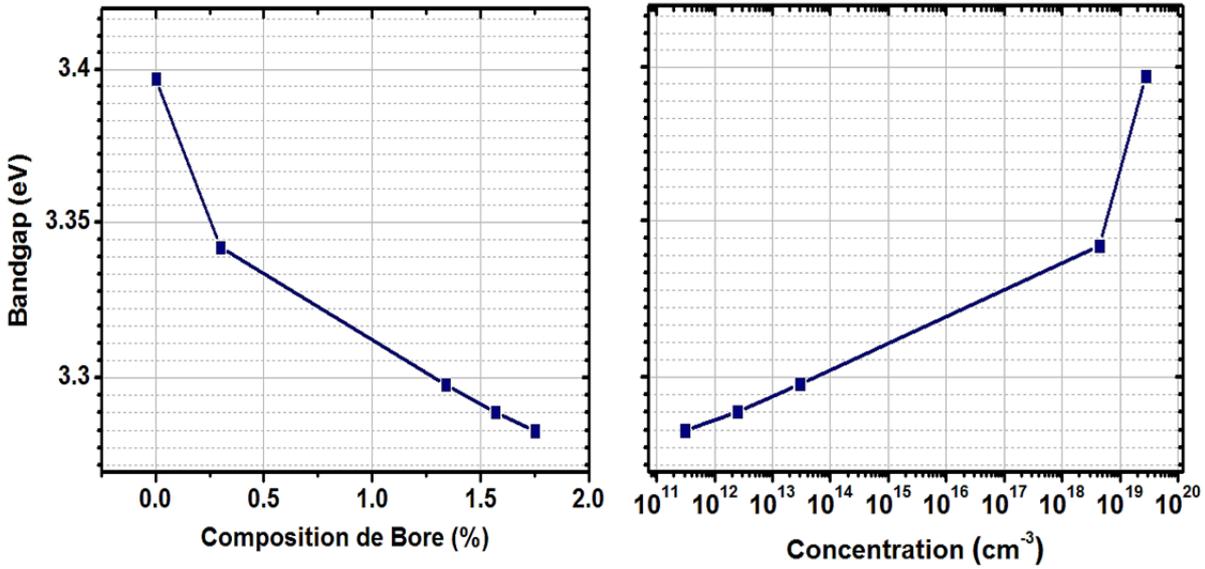


FIGURE 2.13 – Évolution de la largeur de bande interdite (« bandgap ») du BGaN en fonction de la composition de bore et en fonction de la concentration de porteurs libres. Le « bandgap » est déduit des mesures de transmittance utilisant le tracé de α^2 en fonction de l'énergie. La concentration de porteurs libres est mesurée par la technique de van der Pauw / effet Hall (figure 2.9).

La figure 2.13 montre l'évolution de la largeur de la bande interdite du BGaN avec la composition de bore, d'une part, et avec la concentration de porteurs libres d'autre part. La largeur de la bande interdite est déduite des mesures de transmittance en utilisant la procédure simple décrite ci-dessus, à partir du tracé de α^2 en fonction de l'énergie. La concentration de porteurs libres est mesurée par la technique de van der Pauw / effet Hall (figure 2.9). Le « bandgap » de BGaN diminue lorsque la composition de bore augmente ou, ce qui est équivalent dans notre cas, augmente lorsque la concentration de porteurs libres augmente. Or, les résultats théoriques expérimentalement vérifiés [21] obtenus par les précurseurs dans l'élaboration de ces matériaux ont montré que la largeur de la bande interdite du $B_xGa_{1-x}N$ augmente avec la composition de bore x et de façon monotone.

Pour interpréter le résultat obtenu ici comme étant un fort « bowing » de l'alliage BGaN⁹ inédit il faut remplir trois critères, au moins :

- Le matériau BGaN élaboré doit être un alliage uniforme et sans aucune séparation de phase.
- L'état de contraintes doit être le même ou, du moins, pris en compte dans les mesures. De même pour les propriétés structurales (densité de défauts étendus, qualité des couches, etc.).

9. La relation de Végard exprime une variation linéaire du « bandgap » E_g d'un alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ entre le « bandgap » des deux binaires AC et BC qui le constituent en fonction de la composition x . Le « bowing » b est l'écart par rapport à cette relation linéaire : $E_g^{ABC} = x E_g^{AC} + (1-x) E_g^{BC} + b x (1-x)$. A partir d'un « bowing » b relativement fort, on a une variation non-monotone du « bandgap » avec la composition x .

- La concentration de porteurs libres doit être prise en compte et son effet sur la largeur de la bande interdite méthodiquement analysé.

Le premier critère, absence de séparation de phase, est rempli, comme nous l'avons montré précédemment. Concernant le second critère, état de contraintes, toutes les couches que nous avons étudiées étaient relaxées (avec des épaisseurs entre 600 nm et 700 nm, mesurées par transmittance et réflectométrie laser). Néanmoins la densité et la nature des défauts structuraux est *probablement* variable avec la composition de bore et peuvent avoir un effet sur la largeur de la bande interdite.

Concernant la concentration de porteurs libres, leur effet est prépondérant, étant donné les concentrations élevées mesurées pour 0 % et 0.3 % de bore. Deux effets de la concentration de porteurs libres sur la largeur de la bande interdite sont connus et fréquemment observés pour le GaN [83, 84] et pour une variété de semi-conducteurs : l'effet Burstein–Moss (BMS = « Burstein–Moss Shift »), connu depuis 1954 [85, 86], et la renormalisation du « bandgap » BGR (« BandGap Renormalization »). Ces deux effets n'ont pas de rapport avec un fort « bowing » d'alliage. L'effet Burstein–Moss peut s'énoncer ainsi : lorsque la concentration de porteurs libres est importante (par rapport à la densité d'états dans la bande de conduction), le seuil d'absorption est déplacé vers les hautes énergies du fait du remplissage des états du bas de la bande de conduction, augmentant ainsi la largeur apparente de la bande interdite. Cet effet BMS est en compétition avec l'effet BGR : si l'effet BMS est prépondérant, on a un « blueshift » avec l'augmentation de la concentration de porteurs libres, et on a un « redshift » lorsque le BGR est prépondérant. Dans notre cas nous observons une diminution de la largeur de la bande interdite avec la composition de bore. Étant donné que la concentration de porteurs libres diminue drastiquement avec la composition de bore, nous avons donc une augmentation de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration de porteurs libres et donc un « blueshift » (en se référant à concentration de porteurs), comme le montre la figure 2.13.

Une autre étude [83] a permis de montrer que la largeur de la bande interdite de GaN se décale vers les hautes énergies de 15 meV lorsque la concentration de porteurs libres varie de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{19} cm^{-3} . Plus récemment, [84] a mesuré les décalages BMS et BGR et trouvé que le BMS est prépondérant lorsque la concentration de porteurs libres est plus élevée que $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Le décalage, vers les hautes énergies, observé par [84] est d'environ 50 meV entre 10^{18} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} et est très proche de celui que nous avons mesuré entre les couches de BGeN avec 0.3 % de bore (et une concentration de porteurs libres de $4.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et 0 % de bore (et une concentration de porteurs libres de $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Ces résultats, encore confirmés récemment [87], montrent que le décalage de la largeur de la bande interdite observé ici est lié à l'effet Burstein–Moss et n'est pas l'effet d'un fort « bowing » d'alliage¹⁰.

10. Par ailleurs, et en plus de l'effet de la concentration de porteurs libres, attribuer cette variation du « bandgap » à un fort « bowing » d'alliage dans une gamme de composition aussi réduite (0 % à 2 % de bore dans BGeN) est bien évidemment difficile à concevoir. Lorsque les procédés d'élaboration permettront d'accéder à une gamme de composition relativement large sans séparation de phase, l'étude d'un éventuel fort « bowing » d'alliage sera pertinente.

2.5 Composants à base de BGaN : Diodes Schottky/Détecteurs

La modulation de la conductivité du BGaN avec l'incorporation de bore mise en évidence nous a amené à développer une nouvelle application pour exploiter ce potentiel : un détecteur ultraviolet « solar blind » (insensibles au spectre visible). Ce potentiel réside dans :

- La largeur de la bande interdite du BGaN, très proche de celle du GaN pour les faibles compositions de bore considérées ici, adaptée à la détection UV « solar blind ».
- La résistance du BGaN, comme celle du GaN, aux conditions extrêmes et notamment à des températures et des niveaux de radiation UV élevés.
- La résistivité qui augmente drastiquement pour une faible incorporation de bore.

Le premier point permet de s'affranchir de filtres complexes et coûteux nécessaires aux détecteurs UV actuels au silicium. Les deuxième et troisième points peuvent permettre une meilleure robustesse et une sensibilité accrue en diminuant le courant d'obscurité.

La première étape du développement du détecteur UV à base de BGaN fût de développer les procédés de réalisation de contacts ohmiques et Schottky et de réaliser des diodes Schottky fonctionnelles. Nous avons fait le choix de la technologie Métal/Semi-conducteur/Métal (MSM) pour le détecteur à cause de sa relative simplicité (pas de dopage P comme pour les détecteurs PIN, pas de procédés de gravure, etc.) qui nous permet, avec les moyens du laboratoire, de maîtriser toute la chaîne de fabrication. Ces procédés de réalisation comprennent les étapes suivantes :

Le **traitement chimique** de la surface de BGaN avant le dépôt des contacts. Le traitement typique auquel nous avons abouti consiste en l'utilisation d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) pendant quelques minutes à un quart d'heure, et d'un traitement à l'acétone sous ultrasons. La durée du traitement HCl est cruciale : en dessous d'une certaine durée minimale (à une dilution donnée) et au dessus d'une durée maximale, l'ohmicité des contacts n'est pas optimale. Un autre traitement s'est révélé aussi particulièrement efficace, celui à l'eau régale, mais il présente des inconvénients liés à sa délicate mise en œuvre.

La **réalisation de masques** pour le dépôt des contacts ohmiques et Schottky. Nous avons conçu et utilisé deux types de masques. D'abord des masques « macroscopiques » que nous avons réalisés avec de fines plaques d'aluminium et avec les moyens de l'atelier du laboratoire. Ces masques, de dimensions de l'ordre du millimètre, furent utilisés pour les mesures TLM (« Transfer Length Method ») et pour les mesures de photocourant. Ensuite les masques « microscopiques » réalisés pour la lithographie optique pour la fabrication de motifs pour la caractérisation électrique et pour la fabrication de détecteurs UV et de diodes Schottky. Ces derniers masques furent réalisés avec les moyens du centre de compétences MiNaLor.

Le **dépôt des contacts métalliques** grâce au bâti d'évaporation thermique et au canon à électrons du laboratoire. Pour les contacts ohmiques, nous avons utilisé l'indium, l'aluminium et le titane et, le plus souvent, une structure multicouche titane/aluminium/titane/or (le titane et

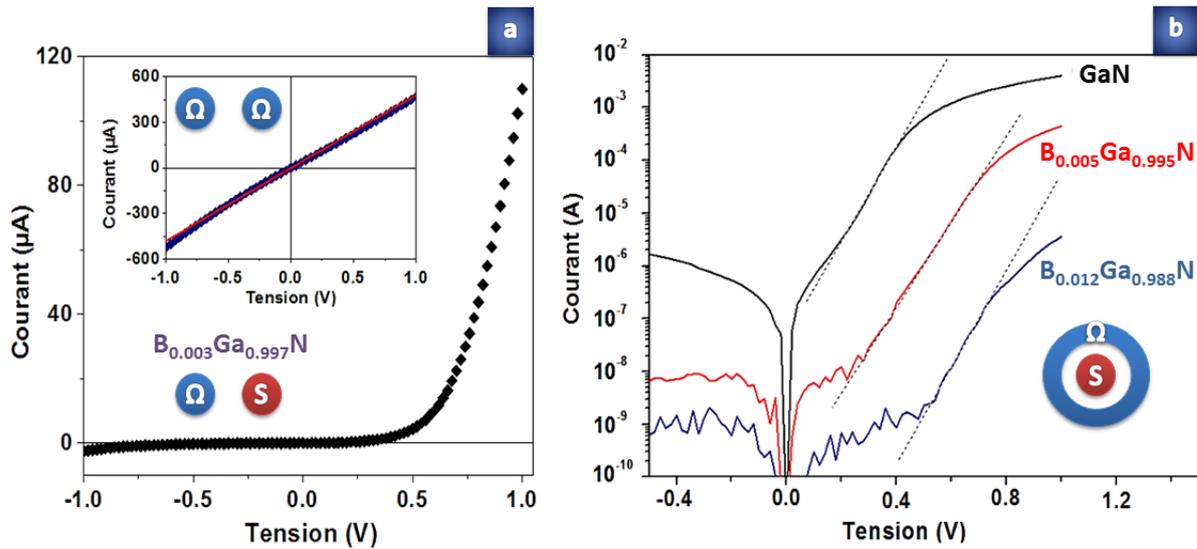


FIGURE 2.14 – Caractéristique courant-tension d’une diode Schottky coplanaire sur B GaN avec 0.3 % de bore (figure a) et caractéristiques courant-tension de diodes Schottky sur B GaN avec des compositions de bore de 0 % à 1.2 % (figure b). Les motifs Schottky sont ceux des masques de lithographie représentés sur la figure 1.7 du chapitre 1. Les contacts ohmiques (en titane/aluminium/titane/or) sont notés Ω sur la figure et les contacts Schottky (en platine) sont notés S. Dans la figure a est incrustée la caractéristique courant-tension entre deux contacts titane/aluminium/titane/or montrant leur ohmicité.

l’aluminium formant le contact ohmique et l’or le protégeant de l’oxydation). Pour les contacts Schottky, nous avons utilisé le plus souvent le platine et dans une moindre mesure l’or.

Le **recuit** nécessaire pour former les contacts ohmiques. Nous avons utilisés deux types de recuit. Le premier type de recuit, à « basse température », utilise un four tubulaire que nous avons monté au laboratoire et qui permet d’atteindre 700 degrés Celsius sous atmosphère d’azote. Les temps de montée avec ce four sont relativement longs et les durées de recuit minimales y sont de l’ordre de 15 minutes. Les recuits avec ce four ont permis de former les contacts ohmiques titane/aluminium sur GaN avec des résistances spécifiques de l’ordre de $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$, suffisantes pour réaliser des composants et des structures pour les caractérisations électriques. Le second type de recuit, à « haute température », utilise un four RTA (« Rapid Thermal Annealing ») ou « four flash » équipé de lampes infrarouge qui permet d’atteindre une température de 900 degrés Celsius en quelques secondes. Les contacts recuits avec ce four ont des résistances spécifiques entre $10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ et $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$.

En utilisant ces procédés, nous avons réalisé des diodes Schottky coplanaire, selon les masques de lithographie représentés dans la figure 1.7 du chapitre 1 « synthèse des activités de recherche ». Ces diodes Schottky sont les éléments de base du détecteur Métal/Semi-conducteur/Métal et leur maîtrise en est le préalable.

La figure 2.14 montre une caractéristique courant-tension d’une diode Schottky coplanaire sur

BGaN avec 0.3 % de bore. Les contacts ohmiques sont réalisés avec une structure multicouche titane (30 nm) / aluminium (200 nm) / titane (30 nm) / or (100 nm) et les contacts Schottky en platine (100 nm) sur des motifs circulaires de 300 μm de diamètre. L'ohmicité des contacts sur BGaN est à l'image de celle sur GaN et permet la réalisation de composants performants. Le redressement de la diode Schottky sur BGaN est lui aussi proche de celui des structures sur GaN. La figure 2.14 montre aussi des caractéristiques courant-tension de diodes Schottky sur BGaN avec des compositions de bore de 0 % à 1.2 %. La modélisation complète (tenant compte des résistances, série et parallèle) de ces caractéristiques courant-tension expérimentales a montré que le courant de saturation inverse des diodes Schottky diminue drastiquement avec l'incorporation de bore, passant de 4×10^{-8} A pour 0 % de bore à 5×10^{-14} A pour 1.2 % de bore, en parfaite cohérence avec les résultats de la mesure de résistivité par van der Pauw / effet Hall. Ce résultat est très prometteur et peut constituer un atout majeur pour la réalisation de détecteurs UV sur BGaN puisqu'il a pour conséquence une meilleure sensibilité, qui dépend notamment du rapport entre le photocourant et le courant d'obscurité¹¹. Néanmoins la sensibilité est un paramètre parmi d'autres pour réaliser un détecteur. Il est aussi nécessaire d'avoir une faible densité de défauts dans les couches actives pour réaliser un photodétecteur UV fonctionnel. La densité de défauts dans le BGaN influera notamment sur la durée de vie des porteurs photogénérés, qui est déjà très faible dans GaN, de l'ordre de la nanoseconde [88], sur la sensibilité et sur le taux de réjection UV / visible, paramètres clés du détecteur. Cette densité de défauts est encore importante dans les couches de BGaN pour envisager la réalisation d'un détecteur UV ayant les caractéristiques au moins équivalentes à celle de détecteur en silicium, en diamant ou en carbure de silicium. Il est encore nécessaire d'optimiser les procédés de croissance, de réduire la densité et l'impact des défauts et un travail de simulation est un atout majeur dans ce sens.

2.6 Composants à base de BGaN : Simulation numérique

Pour quantifier l'impact des défauts et ouvrir la voie à la réalisation de détecteurs UV performants, nous avons étudié en détail, avec la simulation numérique, la réponse spectrale d'un détecteur UV Métal/Semi-conducteur/Métal (MSM) en fonction de la géométrie et des paramètres physiques essentiels^{12 13}. Nous avons utilisé le simulateur Silvaco[®] Atlas[®] pour résoudre en deux dimensions le système d'équations aux dérivées partielles couplées constituant le modèle de dérive diffusion : l'équation de Poisson et les deux équations de continuité. La structure simulée est la même que celle réalisée avec les masques de lithographie représentés sur la figure 1.7 du chapitre 1 : un motif circulaire avec, au centre, le contact Schottky entouré en anneau par le contact ohmique, sur une couche active de BGaN. La coupe en deux dimensions de la structure simulée est représentée sur la figure 2.15 où l'on visualise aussi la photogénération dans la struc-

11. Le courant d'obscurité est le courant de saturation inverse de la diode Schottky dans le cas d'un détecteur Métal/Semi-conducteur/Métal (Schottky/ohmique).

12. S OULD SAAD HAMADY. « A simulation of doping and trap effects on the spectral response of AlGaIn ultraviolet detectors ». *Journal of Semiconductors* 33.3 (2012), p. 034002.

13. S OULD SAAD HAMADY. « Simulation of AlGaIn and BGaN metal-semiconductor-metal ultraviolet photo-detectors ». *Physica Status Solidi (c)* 9.3-4 (2012), p. 1099-1104.

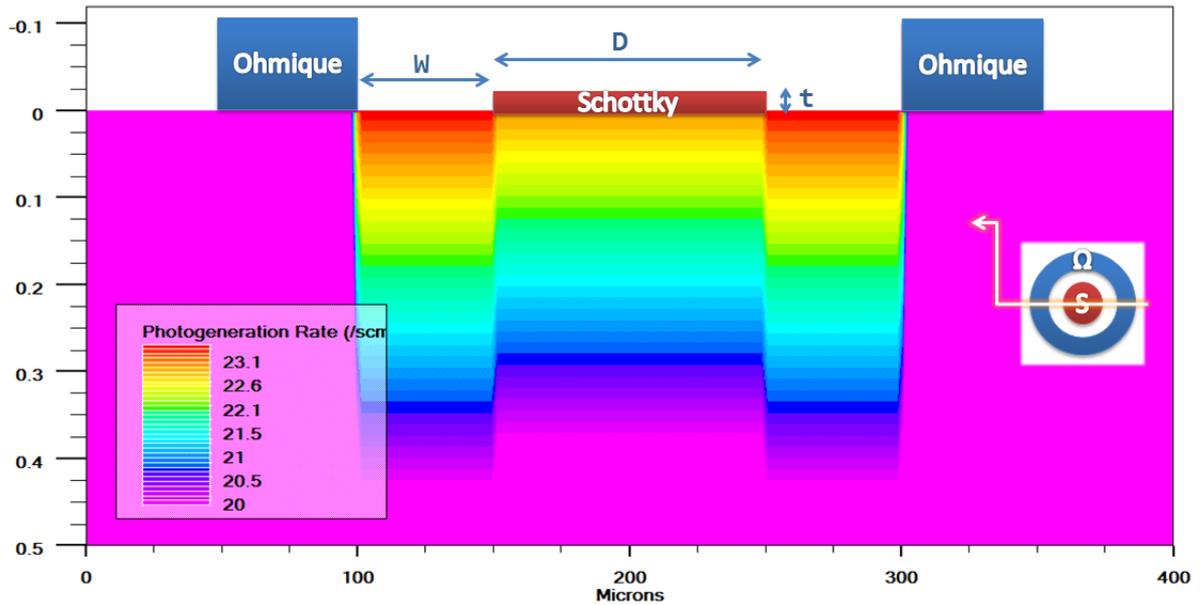


FIGURE 2.15 – Structure 2D d'un détecteur UV BGaN avec le profil de photogénération (en échelle logarithmique) calculé à une longueur d'onde de 260 nm. Sont aussi représentées les dimensions géométriques importantes du détecteur : diamètre D et épaisseur t du contact Schottky, distance W entre contact ohmique et contact Schottky.

ture calculée à une longueur d'onde de 260 nm. Les paramètres essentiels de la structure simulée sont : les propriétés physiques de la couche de BGaN (épaisseur, largeur de la bande interdite, affinité électronique, mobilité, indice de réfraction complexe, taux de dopage, propriétés des défauts et leur localisation), travail de sortie, épaisseur, diamètre et indice complexe du contact Schottky, distance entre contact ohmique et contact Schottky. La valeurs de tous les paramètres sont soit issues de nos mesures (c'est le cas de l'épaisseur, de la mobilité, du taux de dopage, de la largeur de la bande interdite, de l'indice de réfraction complexe) soit issues d'extrapolation à partir de mesures sur GaN publiées dans la littérature (c'est le cas notamment de la durée de vie et de l'affinité électronique dont dépend la barrière du contact Schottky). Les paramètres géométriques et les propriétés des défauts sont variables pour en étudier l'impact sur l'efficacité quantique externe du détecteur.

La figure 2.16 (c) montre, pour comparaison, l'efficacité quantique externe d'un détecteur BGaN avec 0 % de bore (GaN) et 1 % de bore en l'absence de défauts. Une amélioration notable de la réponse spectrale est obtenue avec l'incorporation de bore, due à la diminution du dopage résiduel. Le « redshift » est simplement la conséquence de la diminution de la largeur de la bande expérimentalement mesurée par transmittance et discutée dans la section 2.4.2.

La figure 2.16 (a) montre l'impact de la densité de défauts sur l'efficacité quantique externe d'un détecteur BGaN à une longueur d'onde de 260 nm. Le défaut considéré ici est de type accepteur avec une énergie d'activation de 0.35 eV par rapport à la bande de valence. Le contact Schottky considéré ici est semi-transparent avec une épaisseur de 10 nm un diamètre de 100 μm . Dans ce cas l'efficacité quantique externe est en dessous de 20 %, le contact absorbant une bonne

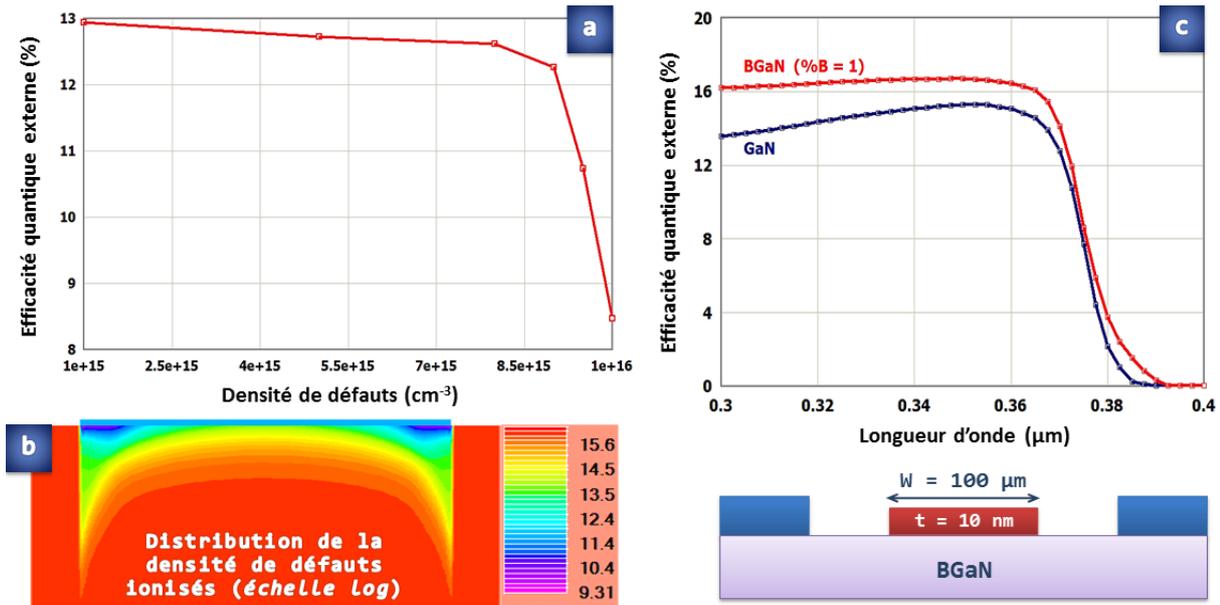


FIGURE 2.16 – Impact des défauts sur l'efficacité quantique externe d'un détecteur B GaN à une longueur d'onde de 260 nm (figures a et b) et comparaison entre détecteurs GaN et B GaN (figures c). Est aussi représentée schématiquement la structure simulée avec un contact Schottky semi-transparent de 10 nm d'épaisseur et de 100 μm de diamètre. La distribution de la densité de défauts ionisés (figures b) est obtenue pour une densité de défauts de 10^{16} cm^{-3} .

partie de la lumière UV incidente. Cette efficacité quantique externe change relativement peu pour une densité de défauts inférieure au taux de dopage, qui est ici de 10^{16} cm^{-3} , et chute drastiquement à partir de ce seuil. Le taux de dopage a été fixé à la valeur de 10^{16} cm^{-3} qui donne la réponse optimale du détecteur.

Ce résultat montre qu'il faut maîtriser à la fois le taux de dopage du B GaN et réduire sa densité de défauts. Cela conduit à rechercher un compromis, qui peut être délicat à atteindre, pour réaliser un détecteur UV performant sur B GaN. D'une part l'incorporation de bore augmente la résistivité et diminue le courant de saturation inverse (courant d'obscurité) de la diode Schottky comme l'ont montré les mesures électriques. Néanmoins il y a un optimum pour le dopage et incorporer du bore au delà de 1 % permettra certes de diminuer le courant d'obscurité mais augmentera dans le même temps l'impact des défauts en diminuant trop fortement le taux de dopage résiduel. A noter aussi que l'incorporation de bore induit elle-même des défauts structuraux qui affecteront les performances du détecteur.

La difficulté de réalisation d'un détecteur B GaN et les possibilités d'utiliser l'incorporation du bore pour trouver un compromis mises en évidence dans ce travail de simulation a montré la nécessité d'aller au-delà des technologies actuelles pour réaliser des détecteurs UV qui présentent des performances en termes de sélectivité, de sensibilité et de rapidité au moins équivalentes à celles des détecteurs actuels en GaN, AlGaN, SiC ou diamant.

L'incorporation du bore doit être maîtrisée pour cette application dont les exigences, quantifiées par la simulation numérique, sont particulières. Pour tenter de remplir en partie les exigences

de cette application, l'équipe « épitaxie » de l'Unité Mixte Internationale CNRS/GeorgiaTech a élaboré, dans le bâti MOVPE du laboratoire, un super-réseau BGaN/GaN¹⁴. Ce super-réseau BGaN/GaN, formé d'une alternance de couches de GaN et de BGaN contraintes pourrait avoir une densité de défauts plus faible que celle dans une couche massive de BGaN naturellement relaxée sur un substrat AlN/Saphir. Un détecteur a été réalisé avec comme « couche » active ce super-réseau en utilisant le travail d'optimisation des contacts Schottky et ohmiques de la plateforme CAREL. Du point de vue de l'élaboration, ce super-réseau est l'équivalent d'un alliage avec un taux de bore « moyen ». Néanmoins l'assertion de l'équivalence super-réseau \leftrightarrow alliage est beaucoup plus délicate et demande à être démontrée. Ces super-réseaux, ou « digital alloys », largement utilisés avec les matériaux III-N élaborés par MOVPE [89], ne sont assimilables à des alliages conventionnels que si certaines conditions liées au ratio de composition, à la structure des bandes d'énergie, au recouvrement des fonctions d'ondes sont remplies [90]. Un travail expérimental d'élaboration reste à effectuer pour faire des super-réseaux BGaN/GaN une alternative à un alliage BGaN ayant peu de défauts structuraux.

2.7 Matériau et composants BGaN : Perspectives et limites

Comme nous l'avons présenté en préambule, l'un des objectifs premiers de l'incorporation du bore dans le GaN fut d'obtenir l'accord de maille sur carbure de silicium (SiC) ou nitrure d'aluminium (AlN) et donc d'améliorer la qualité des couches épitaxiées en limitant les contraintes dues au désaccord de maille. Cet objectif fait face à la limite de solubilité GaN \leftrightarrow BN qui est, théoriquement, de 2.8 % [67]. Récemment une équipe de l'université de Vilnius en Lituanie [91] a développé un procédé d'élaboration par MOVPE qui lui a permis d'épitaxier des couches de BGaN de bonne qualité avec une composition de bore jusqu'à 2.9 %, valeur très proche de la composition théorique maximale sans séparation de phase. Cette équipe a aussi mesuré par photoluminescence la largeur de la bande interdite et montré un « redshit » similaire à celui que nous avons mesuré par transmittance (section 2.4.2) et avance l'hypothèse qu'il peut être dû à la concentration de porteurs libres. Il s'agirait alors d'une valeur maximale possible d'un « bowing ». La même équipe de l'université de Vilnius a aussi publié récemment [92, 93] les résultats d'une étude sur l'élaboration de BGaN sur trois substrats, GaN, AlN et SiC, et a réussi à atteindre 5.5 % de bore. Cette équipe a mesuré cette fois un « redshit » plus faible (un « bowing » de 4 eV au lieu de 10 eV précédemment rapporté) montrant que ce « redshit » doit être interprété de façon plus minutieuse en tenant compte notamment de la concentration de porteurs libres. Le taux d'incorporation rapporté par cette étude, 5.5 %, doit être pondéré par le fait que la qualité des couches se dégrade rapidement. Néanmoins ces résultats très récents montrent que l'objectif d'atteindre l'accord de maille de BGaN sur AlN (voire sur SiC) est encore possible, même si les difficultés qui restent à surmonter sont grandes. Pour le matériau, il s'agit de diminuer la densité de défauts structuraux qui augmentent considérablement avec l'incorporation de bore et d'éviter

14. H SROUR, JP SALVESTRINI, A AHAILOUF, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B ASSOUAR, M ABARKAN, S OULD SAAD HAMADY et A OUGAZZADEN. « Solar blind metal - semiconductor - metal ultraviolet photodetectors using quasi-alloy of BGaN/GaN superlattices ». *Applied Physics Letters* 99.22 (2011), p. 221101.

la séparation de phase GaN \leftrightarrow BN. Pour le composant, il s'agit, en plus, de maîtriser le dopage P et d'améliorer les procédés de réalisation des contacts pour les compositions de bore au delà de 2 %. Ces objectifs ne sont atteignables qu'avec l'utilisation de méthodes de caractérisation fiables et précises pour analyser les propriétés structurales et électriques, couplées à la simulation numérique rigoureuse, à la fois pour optimiser les procédés d'élaboration et pour faire des études fondamentales. Autant de perspectives de recherche passionnantes et de défis difficiles.

Chapitre 3

InGaN pour cellules solaires :

simulation numérique et optimisation

« Et qu'on ne dise pas que nous réduisons ainsi les théories physiques au rôle de simples recettes pratiques ; ces équations expriment des rapports et, si les équations restent vraies, c'est que ces rapports conservent leur réalité. »

Henri Poincaré

Sommaire

3.1	InGaN : potentiel et verrous pour les cellules solaires	58
3.2	Optimisation multivariée de cellules solaires	59
3.2.1	Analyse paramétrique	60
3.2.2	Optimisation par la « force brute »	61
3.2.3	Optimisation mathématique multivariée	62
3.3	Cellules solaires InGaN : paramètres et modèles physiques	71
3.3.1	Modèle de dérive-diffusion	71
3.3.2	Modèles physiques et paramètres	72
3.4	Cellules solaires Schottky et MIN à base d'InGaN	74
3.4.1	Optimisation de la structure MIN	76
3.4.2	Impact des défauts et faisabilité de la structure MIN	80
3.5	Cellules solaires à multijonction à base d'InGaN	83
3.5.1	Optimisation de la cellule solaire à double jonction	84
3.5.2	Impact des défauts et des polarisations spontanée et piézoélectrique	86
3.6	Cellules solaires InGaN : Perspectives et limites	89

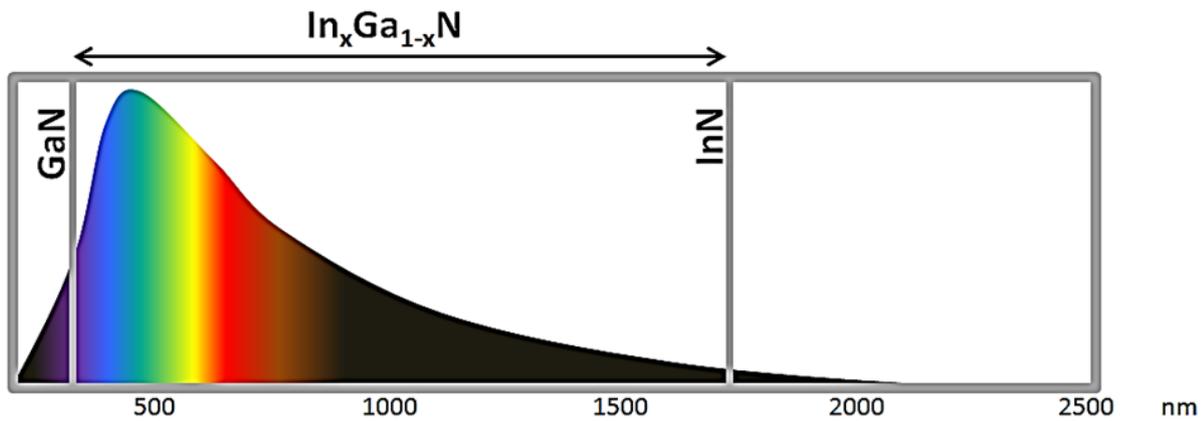


FIGURE 3.1 – Illustration montrant l’adaptabilité de la largeur de la bande interdite de l’InGaN au spectre solaire. La figure représente schématiquement le spectre solaire AM0. La largeur de la bande interdite de l’InGaN varie, en fonction de la composition d’indium, dans une gamme allant, en longueur d’onde, de 350 nm (GaN) à 1700 nm (InN).

3.1 InGaN : potentiel et verrous pour les cellules solaires

Le nitrure d’indium et de gallium (**InGaN**), comme nous l’avons présenté dans le chapitre 1 « synthèse des activités de recherche », est largement utilisé pour les lasers et les diodes électroluminescentes [32, 33] et possède un potentiel particulièrement intéressant pour les cellules solaires en couches minces et haut rendement. Ce potentiel réside dans son **absorption très élevée** [34], sa **résistance aux hautes températures et aux radiations** [35] et sa **largeur de bande interdite modulable** pour s’adapter à quasiment tout le spectre solaire [36], comme illustré sur la figure 3.1.

Cet potentiel de l’InGaN pour le solaire est encore très loin d’être exploité, et les meilleurs rendements actuels sont encore très faibles, de l’ordre de 3% [37, 38]. Cela est dû notamment à la difficulté d’atteindre les objectifs suivants, les plus cruciaux :

Élaborer des couches d’InGaN de qualité, avec des épaisseurs suffisamment élevées et dans une très large gamme de composition d’indium. Les problèmes à résoudre sont liés à la présence de dislocations, la séparation de phase et la densité importante de défauts structuraux [39, 40, 41].

Maîtriser le dopage P dont la difficulté est liée à la présence de dopants résiduels, comme pour le B GaN, et au manque de dopants P actifs dans les conditions standards [6, 7]. Le magnésium, le dopant P standard des matériaux III-N, nécessite l’utilisation de procédés complexes d’activation à haute température et a un impact sur la qualité des couches.

Réaliser des contacts métalliques de qualité, étape aussi essentielle que difficile dans le cas de l’InGaN, à l’instar des autres matériaux III-N [2]. Les procédés, comme nous l’avons présenté au chapitre 2, sont relativement complexes et devront, dans ce cas, être maîtrisés pour l’InGaN dans une large gamme de composition d’indium.

« Contrôler » l'impact des polarisations piézoélectrique et spontanée dont l'effet est important dans ces matériaux à structure wurtzite [43] et qui, le plus souvent, dégraderont les performances des cellules solaires.

Pour atteindre ces objectifs, ou plus précisément relever ces défis, le travail expérimental rigoureux et méticuleux doit nécessairement être couplé avec un travail de modélisation et de simulation numérique rigoureux et réaliste. L'objectif est double. D'une part, étudier, en utilisant les théories physiques les plus précises, les aspects permettant la levée des verrous technologiques, permettant ainsi d'accélérer le développement de cellules solaires. Et, d'autre part, proposer des structures innovantes et réalisables avec des contraintes technologiques actuelles ou accessibles à court ou moyen terme. Le premier aspect est celui de la modélisation et de la simulation numérique *stricto sensu* et le second aspect celui de la conception ou « design ».

Dans ce cadre, nous avons développé cette activité « simulation numérique de cellules solaires InGaN » avec deux objectifs et deux contraintes. Le premier objectif est l'étude des cellules solaires InGaN en lien avec les verrous cités plus haut : qualité des couches d'InGaN, dopage P, contacts et polarisations piézoélectrique et spontanée. Le second objectif est de concevoir des structures innovantes et réalisables avec les très restrictives contraintes technologiques actuelles ou possiblement accessibles. La première contrainte que nous nous sommes imposée est l'utilisation de modèles physiques aussi réalistes que possibles et de données issues de l'expérience. La seconde contrainte est la mise en œuvre, pour la première fois dans ce domaine, de méthodes d'optimisation mathématique rigoureuses.

Nous avons d'abord développé une nouvelle approche d'optimisation multivariée de cellules solaires qui sera présentée dans la section 3.2 ci-après avec un logiciel dédié que nous avons développé. Nous avons ensuite appliqué cette méthodologie pour proposer une nouvelle structure de cellule solaire InGaN sans dopage P, l'un des verrous de cette filière (section 3.4). Des études ont aussi été effectuées sur des structures à multijonction où l'effet des défauts et des polarisations piézoélectrique et spontanée a été particulièrement analysé (section 3.5). Nous évoquerons enfin les perspectives de cette filière InGaN et ses limites dans la section 3.6.

Plusieurs chercheurs en formation ont participé, sous mon encadrement, à ce travail : un en thèse de Doctorat, M. Abdoulwahab Adaine (**Doctorat.1**), et deux en stage de Master, M. Karim Manamanni (**Stage.3**) et M^{lle} Rania Mezouari (**Stage.2**). Ce travail a en outre été soutenu financièrement par l'université de Lorraine (**Projet.1**).

3.2 Optimisation multivariée de cellules solaires

Lorsqu'on veut étudier les performances d'une cellule solaire en fonction des paramètres physiques (composition, dopage, mobilité, indice, absorption, défauts, polarisation, etc.) et géométriques (dimensions ou motifs de contacts, épaisseurs, etc.) on utilise habituellement deux méthodes, l'« analyse paramétrique » et la « force brute ».

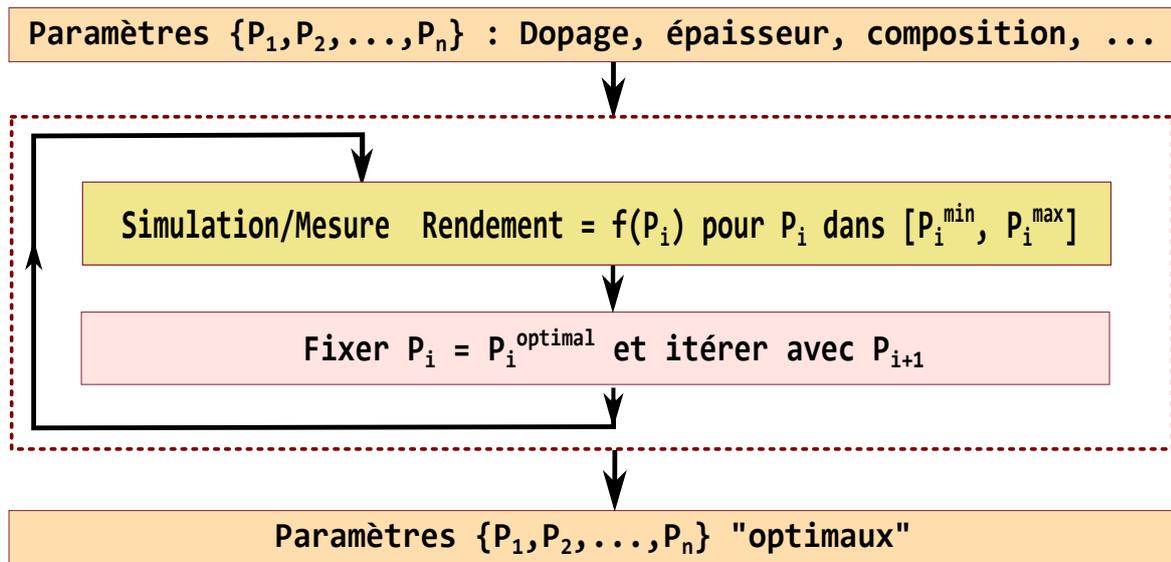


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la méthode d'« analyse paramétrique » pour l'optimisation de cellules solaires.

3.2.1 Analyse paramétrique

La méthode que nous appelons « analyse paramétrique », actuellement utilisée de manière standard [44, 45, 46, 47, 48], est illustrée sur la figure 3.2. Nous pouvons la décrire par les étapes suivantes :

- Définir un ensemble de paramètres $\{P_1, P_2, \dots, P_n\}$ pour lequel on cherche le rendement optimal de la cellule solaire. Ce ensemble sera constitué, par exemple, de la composition dans le cas d'alliage, des taux de dopage, des épaisseurs, etc.
- Choisir un paramètre P_i et le faire varier dans un intervalle donné $[P_i^{\min}, P_i^{\max}]$ avec un nombre de points (« échantillons ») donné, et en maintenant tous les autres paramètres constants. Le rendement maximal est ainsi déterminé (i.e. calculé par un simulateur de composants ou mesuré dans le cas de l'optimisation expérimentale) pour une valeur optimale P_i^{optimal} .
- Choisir un autre paramètre P_j en fixant tous les autres paramètres, incluant la valeur optimale déterminée précédemment pour P_i , et déterminer la valeur optimale de P_j dans son intervalle $[P_j^{\min}, P_j^{\max}]$
- Itérer pour chacun des autres paramètres de l'ensemble.

Cette méthode de l'« analyse paramétrique » est une méthode « univariée » dans la mesure où elle fait varier un et un seul paramètre à la fois, tous les autres paramètres étant fixes. A titre d'exemple, supposons que nous voulons optimiser une cellule solaire InGaN à homojonction PN avec comme paramètres la composition d'indium, les taux de dopage P et N et les deux épaisseurs (P et N). On aura cinq paramètres à optimiser, et si nous choisissons dix échantillons

(i.e. nombre de points par paramètre), nous aurons besoin au total de $5 \times 10 = 50$ évaluations (ou, dit autrement, 50 échantillons). Avec seulement dix échantillons par paramètre nous aurons bien évidemment une précision insuffisante. Si nous passons à cent échantillons par paramètre nous aurons, linéairement, un total de $5 \times 100 = 500$ échantillons. Cette méthode univariée souffre de deux problèmes majeurs :

- A la fin de la procédure, le rendement maximal obtenu ne correspond pas au maximum absolu étant donné que cette procédure, par définition, ignore toute interdépendance entre paramètres. Ainsi, par exemple, un taux de dopage optimal ne l'est que pour l'ensemble des autres paramètres fixes. Lorsque l'épaisseur sera, à son tour, optimisée et donc modifiée, le dopage précédemment obtenu ne correspondra plus au maximum du rendement. Ainsi, si nous changeons l'ensemble initial des valeurs des paramètres, d'autres valeurs optimales seront obtenues.
- Cette procédure est en pratique très longue dès qu'une précision raisonnable est requise. Dans le cas d'une optimisation expérimentale, si nous reprenons l'exemple précédent de la cellule InGaN PN, cela demandera d'élaborer 500 échantillons si on veut une précision acceptable ou 50 échantillons pour une précision insuffisante. Dans les deux cas, c'est très souvent impossible, à la fois en terme de coût, de temps nécessaire à l'élaboration et en terme de temps d'analyse des données. Dans le cas de l'optimisation théorique, 500 échantillons correspondent à autant de simulations. Avec notre simulateur de composants et notre serveur de calcul, avec deux processeurs Intel[®] Xeon[®] à huit cœurs et 32 Go de mémoire, la durée d'une telle optimisation sera entre une dizaine d'heures et une cinquantaine d'heures, selon la complexité du maillage et des modèles physiques utilisés. Le temps total varie linéairement avec le nombre d'échantillons par paramètre.

Ces problèmes intrinsèques à la méthode univariée en font une méthode peu rigoureuse et peu précise, même si, par habitude et grâce à son apparente simplicité, elle est encore la méthode d'usage courant.

3.2.2 Optimisation par la « force brute »

C'est la variante multivariée de l'« analyse paramétrique », connue aussi sous le nom de « recherche exhaustive », dont le principe peut être décrit de la façon suivante :

- Comme précédemment, on définit un ensemble de paramètres $\{P_1, P_1, \dots, P_n\}$ à optimiser. Ce ensemble constitue un espace à n-dimensions, n étant le nombre de paramètres.
- L'espace à n-dimensions sera parcouru, avec un nombre de points m donné dans chacun des n intervalles $[P_i^{\min}, P_i^{\max}]$, $1 \leq i \leq n$. L'espace des paramètres est ainsi constitué de m^n échantillons et pour chaque échantillon, le rendement sera mesuré ou numériquement simulé. L'optimum correspondra simplement à l'échantillon donnant le rendement maximal. La précision est d'autant plus grande que le nombre d'échantillons par paramètre est important. La durée de l'optimisation varie exponentiellement avec le nombre de paramètres.

Le problème majeur de cette méthode de « force brute » n'est pas des moindres : elle est tout simplement impossible à mettre en œuvre dès que la précision requise est acceptable. Reprenons l'exemple de la cellule solaire InGaN PN avec ses cinq paramètres à optimiser. Si nous prenons dix échantillons par paramètre (ce qui correspond à une précision insuffisante), le nombre total d'échantillons sera de $m^n = 10^5 = 100000$. Avec notre serveur de calcul, si nous considérons le temps minimal d'une simulation soit environ une minute, la durée totale sera de $100000 \text{ minutes} = 1667 \text{ heures} = 69 \text{ jours}$.

Le seul avantage de cette méthode est le fait qu'elle permet d'accéder à l'optimum absolu mais cet avantage est annihilé par le fait que la précision d'un tel optimum ne sera suffisante que pour des durées rendant l'optimisation impossible à mettre en œuvre.

3.2.3 Optimisation mathématique multivariée

La dernière procédure que nous proposons est celle qui utilise les algorithmes mathématiques d'optimisation multivariée qui, intrinsèquement, prennent en compte l'interdépendance entre paramètres et requièrent des durées de calcul beaucoup plus courtes que les méthodes présentées précédemment. Cette procédure est déjà utilisée dans d'autres domaines de la physique et de la mécanique [94, 95, 96] mais n'a pas été utilisée jusqu'à présent, à notre connaissance, pour l'optimisation de composants à semi-conducteurs en général et de cellules solaires en particulier.

Principe et implémentation

On définit un ensemble de n paramètres $\{P_1, P_2, \dots, P_n\}$ de la cellule solaire (e.g. composition, taux de dopage, épaisseurs, ...). Le rendement η peut être décrit comme une fonction à n variables constituant un vecteur \vec{P} :

$$\eta = f(P_1, P_2, P_3, \dots, P_n) = f(\vec{P}) \quad (3.1)$$

Cette fonction non-linéaire f est le résultat de toute procédure, numérique ou même expérimentale, qui prend en entrée l'ensemble des n paramètres et qui fournit comme sortie le rendement. L'algorithme d'optimisation n'a aucun lien avec la façon dont cette fonction détermine en interne le rendement en fonction des paramètres de la cellule solaire. Il s'agit, du point de vue de l'optimisation, d'une « boîte noire ».

Dans notre cas, cette fonction f est décrite dans la figure 3.3 : le système d'équations aux dérivées partielles couplées constituant le modèle de derive-diffusion (équation de Poisson et équations de continuité) est résolu par un simulateur de composants à semi-conducteurs dans une large gamme de tension et sous illumination solaire AM1.5. La caractéristique courant-tension est ainsi calculée et le rendement photovoltaïque déterminé pour l'ensemble de n paramètres $\{P_1, P_2, \dots, P_n\}$ fourni au simulateur.

L'algorithme mathématique d'optimisation prend en entrée un ensemble de valeurs initiales $\{P_1^{\text{init}}, P_2^{\text{init}}, \dots, P_n^{\text{init}}\}$ des paramètres à optimiser et, après un certain nombre d'itérations et d'appels à la fonction f , fournira un ensemble de valeurs optimales maximisant cette fonction. Il existe une grande variété de méthodes d'optimisation mathématique, basées sur le calcul du

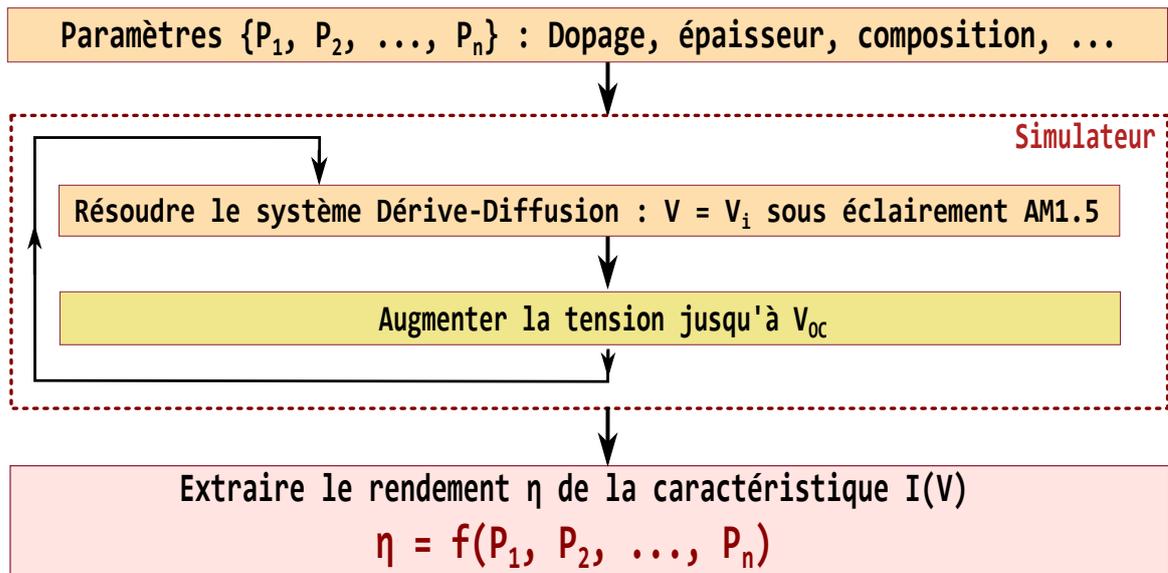


FIGURE 3.3 – Procédure permettant de déterminer le rendement d’une cellule solaire en fonction d’un ensemble de paramètres physiques et géométriques : définition des paramètres, résolution du système d’équations aux dérivées partielles couplées constituant le modèle de dérive-diffusion sous illumination AM1.5 et dans une gamme de tensions de 0 V jusqu’à la tension de circuit ouvert V_{OC} .

gradient, génétiques, heuristiques, etc. Elles diffèrent principalement par leur robustesse, vitesse de convergence et nombre d’évaluations de f et leur définition du domaine de variation. Certaines de ces méthodes ne sont pas contraintes : le domaine de variation des paramètres n’est pas borné et elles peuvent donc choisir d’appeler la fonction f pour un ensemble de valeurs réelles quelconques. D’autres sont, au contraire, contraintes : on définit un ensemble d’intervalles dans lesquels les paramètres seront contraints. Par exemple, une épaisseur qui variera entre $0.01 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ ou un taux de dopage entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} . Dans notre cas, les méthodes choisies seront *naturellement* contraintes dans les limites physiques et technologiques pour chacun des paramètres.

Nous avons évalué et testé un certain nombre de méthodes et choisi les deux qui permettent, pour notre application, le meilleur compromis entre robustesse et vitesse de convergence :

- La méthode SLSQP pour « Sequential Least Squares Programming » [50]. Il s’agit d’une méthode itérative qui, à partir d’un vecteur (ensemble des n paramètres) $\vec{P}^{(k)}$, construit le vecteur suivant $\vec{P}^{(k+1)}$ en utilisant la méthode de Newton, c’est-à-dire en choisissant, dans l’espace à n -dimensions, ce vecteur dans la direction où le gradient de la fonction f décroît. Après un certain nombre d’itérations, la méthode SLSQP converge vers le point correspondant à l’optimum de la fonction f c’est-à-dire vers l’ensemble de paramètres maximisant le rendement de la cellule solaire.
- La méthode L-BFGS-B, utilisant une variante de l’algorithme de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno (BFGS) [49]. Il s’agit d’un algorithme « quasi-Newton » itératif de recherche

du maximum d'une fonction non-linéaire de n variables qui évalue le gradient et utilise une approximation de la matrice hessienne (dérivées secondes). A partir d'un vecteur de valeurs initiales $\vec{P}^{(init)}$, l'algorithme BFGS calcule une valeur approchée de la matrice hessienne et calcule la meilleure direction dans l'espace à n -dimensions (direction d'un optimum). Il met ensuite à jour le vecteur \vec{P} d'un pas dans cette direction et met à jour la matrice hessienne en utilisant ce nouveau vecteur. Il itère jusqu'à ce que la précision requise soit atteinte ou jusqu'à un nombre d'itérations maximal donné. Mathématiquement, cette méthode a les mêmes critères de convergence que la méthode de Newton mais convergera plus rapidement grâce à sa procédure d'approximation de la matrice hessienne. Dans la variante que nous avons utilisée, le préfixe **L** (pour « Limited memory ») désigne le fait qu'elle ne mémorise qu'une partie de la matrice hessienne, et le suffixe **B** (pour « Bound constrained ») désigne le fait qu'elle est contrainte.

Chacun de ces algorithmes d'optimisation s'arrête lorsqu'un certain nombre maximal d'itérations est atteint ou que la variation de la fonction à optimiser devient inférieure à une certaine valeur.

Les paramètres à optimiser sont tous normalisés pour avoir des domaines de variation comparables et permettre aux algorithmes d'optimisation de converger. La normalisation est linéaire pour certains paramètres (épaisseur et composition par exemple) et logarithmique pour d'autres paramètres (le taux de dopage par exemple).

Lorsque la fonction à optimiser a un seul optimum, ces deux méthodes convergeront généralement vers cet optimum qui est, par définition, absolu. Le problème est beaucoup plus complexe dans notre cas, où la « fonction » à optimiser est définie par la résolution d'un système complexe d'équations aux dérivées partielles couplées, le modèle de dérive-diffusion. Ce système est ce qu'on appelle un système non-convexe. Il a un certain nombre de maxima locaux vers lesquels tous ces algorithmes peuvent converger, selon les valeurs initiales choisies. Reprenons l'exemple de la cellule solaire InGa_N PN pour illustrer la nature non-convexe de notre problème. Un rendement maximal local peut correspondre à un dopage fort de la région P avec une faible épaisseur (et donc un champ électrique fort et une zone de charges d'espace étroite côté P) ou encore à un dopage plus faible et une épaisseur plus grande (et donc un champ électrique plus faible mais une zone de charges d'espace plus étendue). Ces deux cas peuvent correspondre à des domaines, dans l'espace des paramètres, où le rendement de la cellule solaire est localement optimal. Cet aspect discuté ci-dessous est crucial dans l'application de cette nouvelle méthode d'optimisation de cellules solaires. Un autre aspect, qui ajoute à la complexité de l'optimisation, est lié à l'évaluation de la fonction à optimiser elle-même : la procédure de résolution du système de dérive-diffusion peut, assez souvent, diverger pour les paramètres demandés par l'algorithme d'optimisation.

Nous avons implémenté cette procédure d'optimisation (et celles, classiques, de l'analyse paramétrique et de la « force brute ») dans un logiciel que nous avons développé en Python [97] : SLALOM pour « open-source SoLAR cell multivariate OptiMizer »¹. Outre l'optimisation *per se*,

1. S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS et A ADAINE. *SLALOM : Open-Source Solar Cell Multivariate Optimizer*. Librement disponible sur GitHub. 2017.

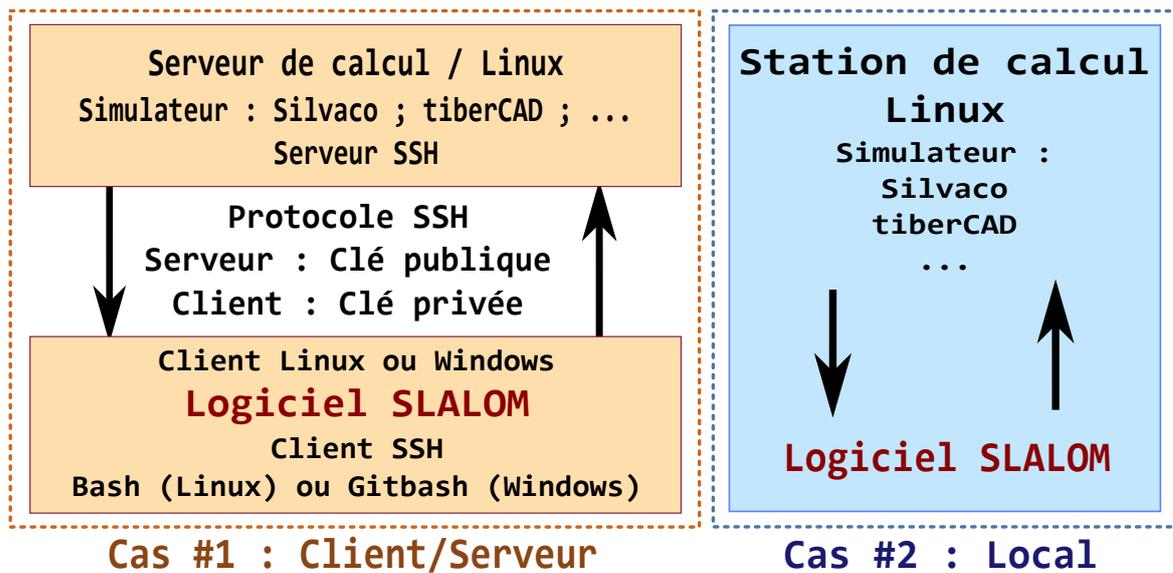


FIGURE 3.4 – Architecture globale du logiciel SLALOM. Deux configurations sont prises en charge de façon transparente pour l'utilisateur : client-serveur (cas 1) où SLALOM commandera, à travers le protocole SSH (« Secure SHell »), le simulateur installé sur un serveur de calcul distant, ou en local (cas 2) si le simulateur est installé sur la même machine.

nous avons intégré dans SLALOM toutes les facilités indispensables dans la pratique : la gestion de la communication client-serveur, la gestion des entrées du simulateur, la sauvegarde cohérente et organisée des sorties pour en faciliter l'exploitation, le suivi (« monitoring ») de la procédure, la tracé en temps réel des performances de la cellule solaire, de sa caractéristique courant-tension et de sa réponse spectrale, etc.

La figure 3.4 montre l'architecture globale de SLALOM qui peut fonctionner dans deux configurations différentes : en client-serveur où il commandera, à travers le protocole SSH (« Secure SHell »), le simulateur installé sur un serveur distant, ou en local si le simulateur est installé sur la même machine. Les règles de base qui ont été rigoureusement suivies dans les phases de développement de SLALOM sont :

- La simplicité dans le codage, selon le principe KISS, dont l'une des nombreuses significations est « Keep It Simple and Straightforward » : entre deux méthodes effectuant la même tâche, la plus simple et la plus directe est *de facto* la meilleure.
- La modularité et l'évolutivité. Le logiciel est appelé à être utilisé par le plus grand nombre, à évoluer et un codage modulaire et structuré est une absolue nécessité. D'où l'une des raisons du choix de la programmation orientée objet pour implémenter les principales fonctionnalités de SLALOM.
- La robustesse et la performance. La rapidité d'exécution est un paramètre important mais il n'a pas été privilégié par rapport à la robustesse et à la modularité étant donné que la majeure partie du temps d'exécution concerne le simulateur lui-même et non l'optimiseur. Les erreurs sont systématiquement gérées et documentées, via un contrôle *a priori* des

paramètres et *a posteriori* des sorties et en utilisant le mécanisme des exceptions.

SLALOM est codé en Python de base et peut être facilement ré-implementé dans d'autres langages (en Lua ou C / C ++, par exemple). Il utilise les modules numériques SciPy [99] et NumPy [100] qui sont des interfaces Python d'une collection de routines numériques à l'état de l'art, écrites en C et Fortran. SLALOM utilise aussi, pour sa partie graphique, les modules Tkinter [101] et Matplotlib [102].

SLALOM est constitué principalement des modules suivants :

- **slalom.py** : le module de démarrage qui règle les paramètres, la méthode d'optimisation et contrôle toute la procédure.
- **slalomCore.py** : la classe de base, implémentant l'optimisation, utilisant les méthodes mathématiques fournies par SciPy en commandant le simulateur de composants, le plus souvent Silvaco[®] Atlas[®] ou encore tiberCAD[®]. Cette classe peut facilement être étendue en utilisant le mécanisme de l'héritage afin de garder un cœur de fonctionnalités stable.
- **slalomDevice.py** : classe définissant l'interface avec le simulateur en définissant un ensemble de structures de cellules solaires (e.g. *InGaN_PN*, *CIGS_NP*, etc.) pour une optimisation aisée et fiable. Ce module utilise un ensemble de fichiers d'entrée (en C et dans le langage de description du simulateur) cohérents et facilement extensibles.
- **slalomDeviceGui.py** : classe permettant de créer graphiquement une nouvelle structure de cellule solaire. Utilisée si la structure n'a pas été définie dans la classe `slalomDevice`.
- **slalomMonitor.py** : module de suivi en temps réel de l'optimisation. Permet de suivre l'évolution des performances de la cellule solaire, de sa caractéristique courant-tension, de sa réponse spectrale, etc. durant la procédure d'optimisation.
- **slalomSimulator.py** : classe permettant d'interfacer le simulateur de composants. Le code spécifique au simulateur, Silvaco[®], tiberCAD[®] ou autre, est encapsulé dans cette classe qui peut facilement être adaptée à différents simulateurs.
- **slalomWindow.py** : classe commune encapsulant les fonctionnalités graphiques et notamment celles du moniteur temps réel.

Les fichiers d'entrée du simulateur sont codés de façon modulaire. Pour Silvaco[®], par exemple, tous les modèles physiques (« bandgap », affinité et densités d'états, mobilité, indice et absorption, recombinaisons, etc.) sont séparément implémentés dans des fichiers C que le fichier d'entrée de Silvaco[®] appelle au besoin. Ces fichiers sont utilisés par SLALOM pour créer un ensemble de fichiers d'entrée qui seront envoyés au simulateur sur le serveur de calcul.

Mise en œuvre du logiciel SLALOM

Comme évoqué précédemment, les méthodes d'optimisation mathématique utilisées convergeront vers un optimum qui n'est pas forcément l'optimum absolu. Dans notre cas, où on résout un système complexe d'équations aux dérivées partielles couplées, nous sommes en présence d'un

Paramètre	t_1 (μm)	N_1 (cm^{-3})	t_2 (μm)	N_2 (cm^{-3})	x
Intervalle	[0.001, 1.000]	$[10^{15}, 10^{19}]$	[0.100, 1.000]	$[10^{15}, 10^{18}]$	[0.200, 0.800]
Point initial					
(1)	0.284	2.59×10^{18}	0.255	2.26×10^{16}	0.210
(2)	0.545	5.07×10^{17}	0.167	2.87×10^{15}	0.706
Point final					
(1)	0.786	1.01×10^{15}	0.429	3.72×10^{17}	0.468
(2)	0.501	8.32×10^{16}	0.189	5.43×10^{16}	0.610

TABLEAU 3.1 – Paramètres à optimiser de la cellule solaire InGaN PN : épaisseur de la couche P (t_1) et son taux de dopage (N_1), épaisseur de la couche N (t_2) et son taux de dopage (N_2) et la composition d'indium (x) dans les deux couches. Sont indiqués l'intervalle de variation de chaque paramètre ainsi que le point initial choisi aléatoirement par SLALOM et le point final (optimum) calculé par l'algorithme d'optimisation SLSQP dans les cas correspondant aux courbes de la figure 3.5.

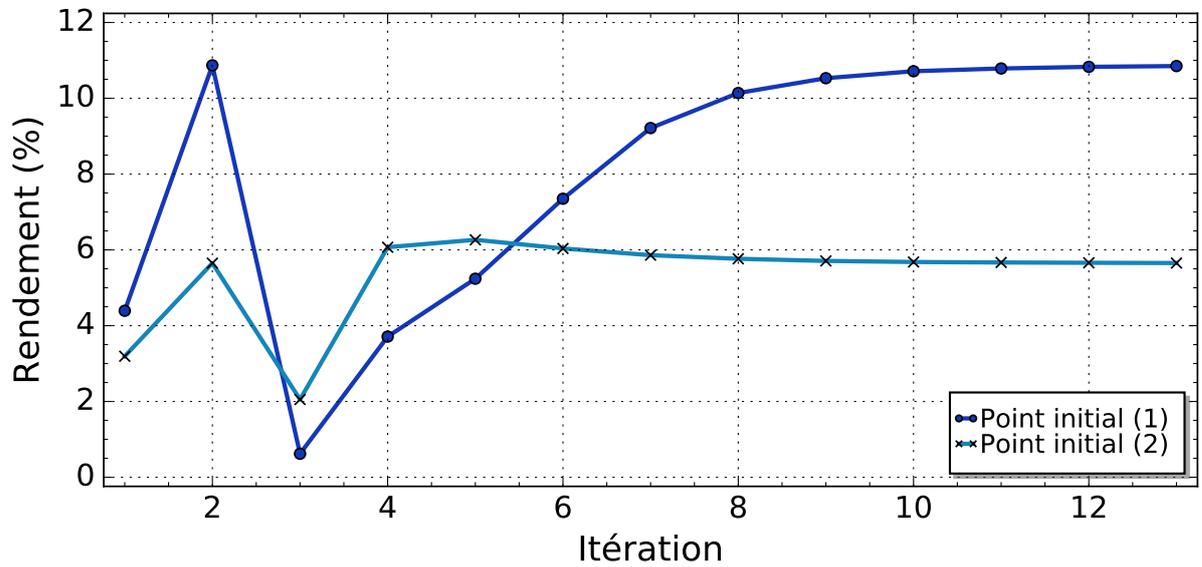


FIGURE 3.5 – Rendement de la cellule solaire InGaN PN déterminé par la méthode SLSQP à partir de deux points initiaux aléatoirement pris tels que représentés dans le tableau 3.1. Chaque point d'une courbe correspond à une itération dans l'espace à 5-dimensions (composition d'indium, deux taux de dopage et deux épaisseurs). L'optimum de la courbe (1) donne un rendement η d'environ 10.85 %, un courant de court-circuit J_{SC} de 17.17 mA/cm^2 , une tension de circuit-ouvert V_{OC} de 1.04 V et un facteur de remplissage FF de 60.7 %. L'optimum de la courbe (2) donne $\eta = 5.65 \%$; $J_{SC} = 9.69 \text{ mA/cm}^2$; $V_{OC} = 0.78 \text{ V}$; $FF = 74.8 \%$.

système non-convexe qui admet des maxima locaux. L'optimum trouvé dépendra du point initial et une stratégie doit être mise en œuvre pour trouver l'optimum absolu. Reprenons l'exemple (fourni avec SLALOM) de la cellule solaire InGaN PN. La figure 3.5 montre le suivi de la procédure d'optimisation pour la méthode SLSQP avec deux points initiaux aléatoirement pris dans le domaine spécifié pour chaque paramètre tel que figurant dans le tableau 3.1. Dans chaque cas la méthode converge vers un optimum local. Chacun des optima déterminés par l'algorithme d'optimisation correspond à une combinaison des paramètres, dopages, épaisseurs et composition d'indium, qui optimise *localement* le rendement. Le choix du point initial peut aussi se faire manuellement, permettant ainsi d'exploiter la connaissance qu'a l'utilisateur de sa structure de cellule solaire pour « orienter » l'algorithme dans la direction de l'optimum absolu. La figure 3.6 montre le suivi de la procédure d'optimisation pour les deux méthodes L-BFGS-B et SLSQP avec deux points initiaux différents : près de l'optimum absolu (que l'on connaît dans ce cas) et plus éloigné. Au bout d'une quinzaine d'itérations (correspondant sur notre serveur de calcul à environ vingt minutes) les deux méthodes convergent vers un optimum qui n'est absolu que dans le cas où le point initial se trouve dans la région correspondante. Dans un cas, l'optimum absolu (figure 3.6 (b)) correspond à une couche P très dopée et très mince (donc zone de charges d'espace étendue du côté N avec un champ fort à la jonction) tandis que l'optimum non-absolu (figure 3.6 (a)) correspond à une couche P un peu moins dopée mais plus épaisse (donc zone de charges d'espace qui s'étend des deux côtés, mais toujours plus du côté N avec un champ moins fort à la jonction).

Ce comportement, inhérent à la nature non-convexe du modèle de dérive-diffusion et à la physique sous-jacente, demande à développer des stratégies pour s'assurer de trouver l'optimum absolu. Parmi les stratégies que nous avons utilisées figurent :

- Le choix du point initial dans une région judicieusement déterminée, selon l'expérience de l'utilisateur et sa connaissance de la structure à optimiser. L'exemple de la cellule InGaN PN illustre cet aspect : les arguments physiques (caractéristiques de la zone de charges d'espace et spectre d'absorption) nous incite à donner un point initial correspondant à un fort dopage et une faible épaisseur de la zone P et l'inverse pour la zone N (qui assure le rôle de l'absorbeur), ainsi qu'une composition d'indium près de 50 % pour laquelle la largeur de la bande interdite est dans la zone optimale pour une cellule solaire.
- Le choix du point initial peut se faire de façon aléatoire dans un domaine global donné, et la procédure répétée. Les optima ainsi obtenus, pour des optimisations faites à chaque fois avec un point initial aléatoire, permet de déduire l'optimum absolu ou de connaître le domaine dans lequel il se trouve.
- L'utilisation de la méthode de la « force brute » avec très peu de points, pour connaître, de façon approximative, le domaine dans lequel se trouve l'optimum absolu. Ensuite démarrer l'optimisation mathématique dans ce domaine.
- Le réglage judicieux des paramètres des méthodes L-BFGS-B et SLSQP et notamment la précision relative, le calcul du gradient et du pas utilisé pour l'estimation de ce gradient par les différences finies.

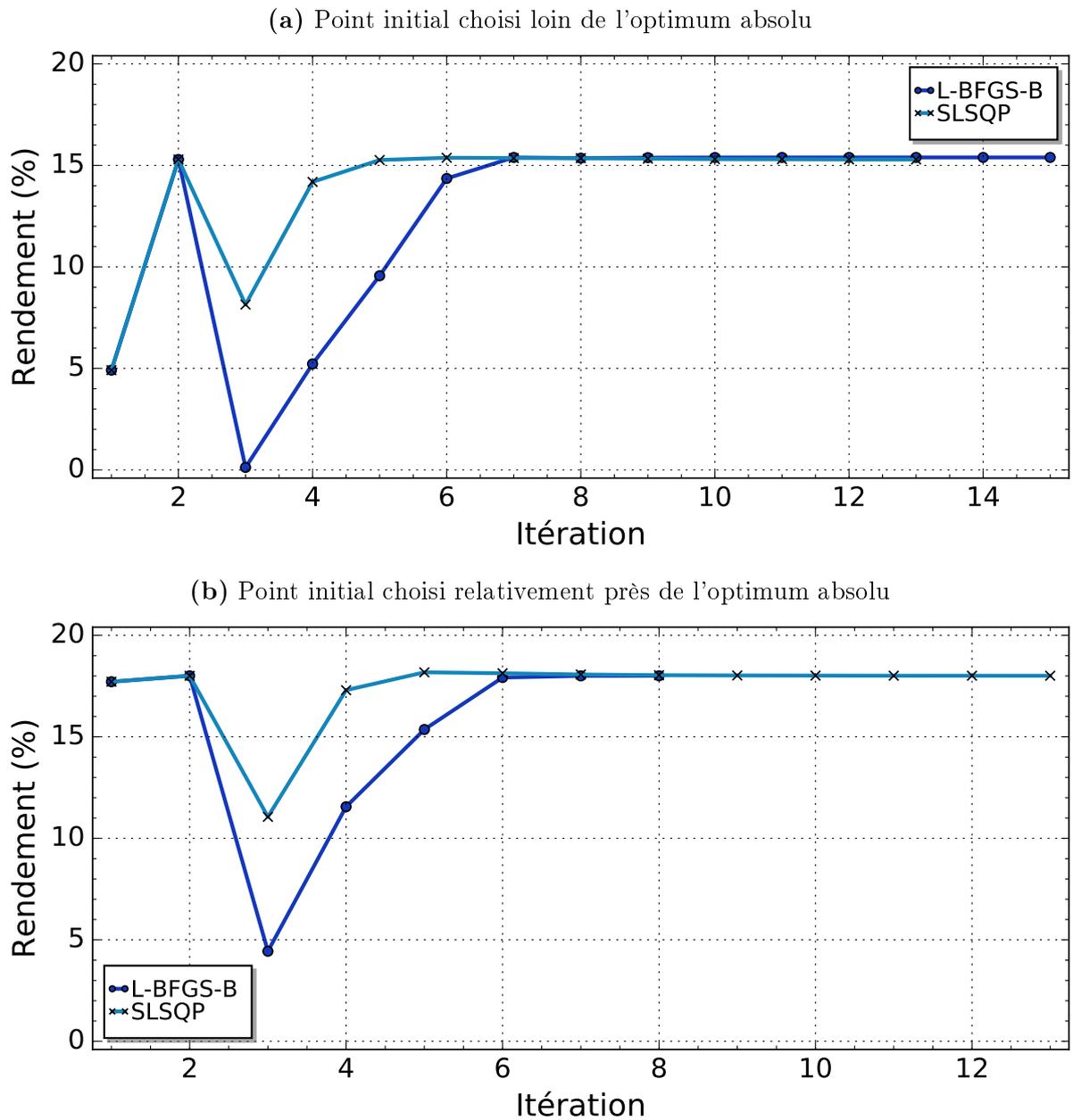


FIGURE 3.6 – Rendement de la cellule solaire InGaN PN déterminé par les méthodes L-BFGS-B et SLSQP à partir de deux points initiaux différents. Chaque point d'une courbe correspond à une itération dans l'espace à 5-dimensions (composition d'indium, deux taux de dopage et deux épaisseurs). L'optimum absolu (dernier point sur les courbes de (b)) donne un rendement η d'environ 18 %, un courant de court-circuit J_{SC} de 26.8 mA/cm², une tension de circuit-ouvert V_{OC} de 0.85 V et un facteur de remplissage FF de 78 % correspondant à une couche P d'épaisseur $t_1 = 0.01 \mu\text{m}$ et de taux de dopage $N_1 = 10^{19} \text{cm}^{-3}$, une couche N d'épaisseur $t_2 = 1 \mu\text{m}$ et de taux de dopage $N_2 = 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et une composition d'indium $x = 56 \%$. L'autre optimum (non-absolu, dernier point sur les courbes de (a)) donne $\eta = 15.4 \%$; $J_{SC} = 20.1 \text{mA/cm}^2$; $V_{OC} = 0.94 \text{V}$; $FF = 81 \%$ correspondant à $t_1 = 0.013 \mu\text{m}$; $N_1 = 7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; $t_2 = 0.52 \mu\text{m}$; $N_2 = 1.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$; $x = 52 \%$.

En combinant ces stratégies on arrive à déterminer l'optimum absolu avec un gain en temps très important par rapport aux autres méthodes. Dans le cas précédent de la cellule solaire InGaN PN, trois heures (si on inclut la mise en œuvre d'une stratégie du choix du point initial aléatoire, et vingt minutes pour l'optimisation seule) ont été nécessaires aux méthodes L-BFGS-B et SLSQP pour trouver l'optimum absolu, avec une précision relative sur les paramètres de 0.1 %². Avec la « force brute » le temps nécessaire aurait été de 69 jours avec une précision sur chaque paramètre égale à 1/10^{ème} de son intervalle de variation³.

Même si les stratégies présentées ici se sont avérées efficaces pour notre application, une autre voie sur laquelle nous travaillerons est l'utilisation de méthodes spécifiques adaptées aux problèmes non-convexes et permettant, dans certaines conditions et jusqu'à présent pour d'autres problèmes que celui qui nous intéresse, une convergence globale [103, 104].

Notons enfin qu'une autre voie serait envisageable, moyennant des développements spécifiques lourds et des contraintes importantes en termes de coût financier : la parallélisation sur un cluster de la procédure d'optimisation avec une combinaison de la « force brute » avec peu de points (et donc faisable) et des méthodes mathématiques L-BFGS-B et SLSQP.

Calcul des tolérances

Lorsqu'un ensemble de paramètres correspondant à l'optimum est déterminé par la méthode multivariée, un aspect essentiel est à analyser : la tolérance de chacun des paramètres qui est une mesure liée à la sensibilité du rendement par rapport à ce paramètre. Une tolérance importante signifie que la variation selon ce paramètre dans l'espace à n-dimensions (« dérivée partielle ») est faible⁴. Quantitativement, nous avons défini la tolérance par rapport à un paramètre P_i comme étant l'intervalle de valeurs $[P_i^A ; P_i^B]$, autour de sa valeur optimale, dans lequel le rendement η reste au dessus de 90 % de sa valeur maximale η^{\max} :

$$Tol(P_i) = [P_i^A ; P_i^B] \text{ tel que } \eta \geq 0.9 \times \eta^{\max} \forall P \in [P_i^A ; P_i^B] \quad (3.2)$$

La tolérance est une mesure essentielle pour la réalisation de la cellule solaire et nous la calculons systématiquement. Supposons que, dans l'ensemble de paramètres optimisés d'une cellule, l'épaisseur a une tolérance de [0.1 ; 1.0] μm autour d'une valeur optimale à 0.5 μm . Cela signifie concrètement que le rendement de la cellule solaire sera peu sensible à l'épaisseur et donc très robuste vis-à-vis de ce paramètre, ce qui facilitera grandement l'élaboration de la couche considérée. Et comme nous l'avons souligné, les méthodes d'optimisation mathématiques que nous utilisons peuvent converger vers un optimum local, selon les valeurs initiales des paramètres. L'analyse des optima locaux est particulièrement intéressante par rapport à cet aspect de tolérance : un optimum local ayant des tolérances larges est parfois préférable à l'optimum absolu si ce dernier est moins robuste. Cet aspect peut aisément être intégré à SLALOM et entièrement

2. Il s'agit de 0.1 % de la valeur optimisée quelle que soit cette valeur et quel que soit son intervalle de variation.

3. Exemple : si l'intervalle de variation de l'épaisseur est [0.01 ; 1.00] μm on aurait une précision d'environ 0.1 μm sur l'épaisseur optimisée par la « force brute ».

4. La tolérance est définie par rapport à un paramètre : elle fixe l'intervalle de variation acceptable pour ce paramètre avec tous les autres paramètres fixés à leurs valeurs optimales.

codé. Il suffit de calculer les optima locaux (à partir, par exemple, d'un ensemble initial aléatoire de paramètres) et pondérer chacun de ces optima par ses tolérances. On peut même aller au delà et optimiser non pas le rendement *per se* mais une fonction du rendement intégrant un facteur de pondération qui tient compte des tolérances mais aussi du coût et de la faisabilité avec les technologies actuelles.

3.3 Cellules solaires InGaN : paramètres et modèles physiques

3.3.1 Modèle de dérive-diffusion

Pour simuler les propriétés électriques des cellules solaires InGaN, nous utilisons le modèle standard de dérive-diffusion qui comprend, dans sa version utilisée ici, trois équations aux dérivées partielles couplées : l'équation de Poisson et deux équations de continuité. Un développement théorique passionnant, qui fait référence dans le domaine, est celui de Selberherr [105], qui reprend la théorie de base de la physique des semi-conducteurs pour en dériver l'ensemble des équations du modèle et détaille des aspects spécifiques à la résolution de ces équations tels que les méthodes de discrétisation et de résolution numérique, particulièrement utiles à ceux qui se lancent dans la tâche ardue de développer un simulateur de composants à semi-conducteurs⁵. Le modèle est présenté par l'équation 3.3.

$$\begin{aligned}\Delta\psi &= \frac{q}{\epsilon}(n - p + N_A^- - N_D^+) \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= +\frac{1}{q}\operatorname{div}\vec{J}_n + G - R \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{1}{q}\operatorname{div}\vec{J}_p + G - R\end{aligned}\tag{3.3}$$

Où ψ est le potentiel électrique, n la concentration des électrons et p celle des trous, N_A^- la concentration d'accepteurs ionisés et N_D^+ celle des donneurs ionisés, J_n la densité de courant d'électrons et J_p celle de trous, G le terme de génération et R le terme des recombinaisons.

Le terme source de l'équation de Poisson inclut, en plus des dopants et de la concentration des porteurs libres, un terme additionnel lié aux pièges et un autre lié à la polarisation spontanée et piézoélectrique. Le terme de génération dans les équations de continuité concerne, dans notre cas, la photogénération sous éclairage solaire et est calculé généralement en utilisant le modèle de « ray tracing » qui calcule l'intensité lumineuse dans la structure en utilisant les règles simples de l'optique géométrique. Un modèle de génération beaucoup plus complexe et exigeant des ressources en temps de calcul très importantes, est celui de la BPM (« Beam Propagation Method »). Le terme des recombinaisons inclut les mécanismes SRH (Shockley-Read-Hall, incluant pièges et dopants), Auger et bande à bande. Les courants sont exprimés en fonction des concentrations de porteurs et du gradient des quasi-niveaux de Fermi. Le dispositif est maillé, et les équations couplées sont discrétisées selon une méthodologie spécifique (discrétisation de

5. Selberherr a développé un simulateur 2D de transistors, MINIMOS, devenu une référence, et maîtrise donc parfaitement, fait rarissime, tous les aspects du domaine, de la modélisation physique des composants à semi-conducteurs à la programmation informatique.

	$E_g(eV)$	$X(eV)$	$N_C(cm^{-3})$	$N_V(cm^{-3})$	ϵ
GaN	3.42	4.1	2.3×10^{18}	4.6×10^{19}	8.9
InN	0.7	5.6	9.1×10^{17}	5.3×10^{19}	15.3

TABLEAU 3.2 – Largeur de bande interdite E_g , affinité X , permittivité ϵ et densités d'états dans la bande de conduction N_C et dans la bande de valence N_V du GaN et de l'InN [107, 108, 106].

Scharfetter-Gummel) avec comme inconnues, à calculer en chaque point du maillage, les deux quasi-niveaux de Fermi ϕ_n , ϕ_p et le potentiel ψ . Après discrétisation, le système est résolu par la méthode de Newton ou par la méthode itérative de Gummel, cette dernière étant adaptée aux problèmes où le couplage entre les trois équations est faible. Les autres grandeurs (concentrations de porteurs, champ, courant, etc.) sont ensuite calculées à partir des trois grandeurs ϕ_n , ϕ_p et ψ .

Pour obtenir des résultats réalistes et précis avec le modèle de dérive-diffusion, il faut disposer de paramètres issus de mesures expérimentales ou extrapolés judicieusement à partir de telles mesures. Les modèles physiques (absorption, mobilité, recombinaison, etc.) doivent être aussi complets et adaptés aux propriétés de l'InGaN.

3.3.2 Modèles physiques et paramètres

Paramètres de bandes

Les paramètres de base du GaN et de l'InN, largeur de bande interdite, affinité, permittivité et densités d'états, sont présentés dans le tableau 3.2. Les mêmes paramètres pour l'InGaN sont obtenus en interpolant linéairement entre ceux du GaN et de l'InN en tenant compte d'un « bowing » pour la largeur de bande interdite. Ce bowing est pris égal à 1.43 eV [106].

Modèle de mobilité

Le modèle de la mobilité utilisé est celui de Caughey-Thomas [109] :

$$\begin{aligned} \mu_n &= \mu_{1n} \left(\frac{T}{300} \right)^{\alpha_n} + \frac{\mu_{2n} \left(\frac{T}{300} \right)^{\beta_n} - \mu_{1n} \left(\frac{T}{300} \right)^{\alpha_n}}{1 + \left(\frac{N}{N_n^{\text{crit}} \left(\frac{T}{300} \right)^{\gamma_n}} \right)^{\delta_n}} \\ \mu_p &= \mu_{1p} \left(\frac{T}{300} \right)^{\alpha_p} + \frac{\mu_{2p} \left(\frac{T}{300} \right)^{\beta_p} - \mu_{1p} \left(\frac{T}{300} \right)^{\alpha_p}}{1 + \left(\frac{N}{N_p^{\text{crit}} \left(\frac{T}{300} \right)^{\gamma_p}} \right)^{\delta_p}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Avec μ_n la mobilité des électrons et μ_p celle des trous, T la température, N le taux de dopage. N^{crit} , α , β , δ et γ sont les paramètres du modèle qui dépendent de la composition d'indium [110]. Le tableau 3.3 donne les valeurs des paramètres du modèle de la mobilité extraits de mesures expérimentales.

	μ_{1n} (cm^2/Vs)	μ_{2n} (cm^2/Vs)	δ_n	N_n^{crit} (cm^{-3})	μ_{1p} (cm^2/Vs)	μ_{2p} (cm^2/Vs)	δ_p	N_p^{crit} (cm^{-3})
GaN	295	1460	0.71	7.7×10^{16}	3	170	2	10^{18}
InN	1030	14150	0.6959	2.07×10^{16}	3	340	2	8×10^{17}

TABLEAU 3.3 – Paramètres du modèle de mobilité de Caughey-Thomas de l'équation 3.4 tirés de données expérimentales de [108, 111, 112]. Les paramètres α , β et γ du modèle sont fixés à 1.

Composition d'indium	C (eV^{-1})	D (eV^{-2})
1	0.69642	0.46055
0.83	0.66796	0.68886
0.69	0.58108	0.66902
0.57	0.60946	0.62182
0.5	0.51672	0.46836
0	3.52517	-0.65710

TABLEAU 3.4 – Valeurs de C et D dans l'équation 3.5 tels que rapportées par [112].

Modèles d'absorption et d'indice de réfraction

Définir un modèle d'absorption précis et complet est une absolue nécessité pour déterminer de manière réaliste les performances d'une cellule solaire avec un retour immédiat sur la technologie et la réalisation. Nous avons utilisé, pour l'InGaN, un modèle phénoménologique de l'absorption qui utilise un ajustement à partir de données expérimentales [112] représenté par l'équation 3.5.

$$\begin{aligned} \alpha(cm^{-1}) &= 10^5 \sqrt{C(E_{ph} - E_g(x)) + D(E_{ph} - E_g(x))^2} \\ C(eV^{-1}) &= 3.525 - 18.29x + 40.22x^2 - 37.52x^3 + 12.77x^4 \\ D(eV^{-2}) &= -0.6651 + 3.616x - 2.460x^2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Avec E_{ph} l'énergie des photons incidents et E_g la largeur de la bande interdite de l'InGaN pour une composition d'indium x . Les paramètres C et D sont obtenus par ajustement en fonction de la composition d'indium x à partir des données du tableau 3.4.

Nous avons utilisé le modèle d'Adachi [113] qui définit l'indice de réfraction par l'équation 3.6.

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{A}{\left(\frac{E_{ph}}{E_g}\right)^2} \left[2 - \sqrt{1 + \frac{E_{ph}}{E_g}} - \sqrt{1 - \frac{E_{ph}}{E_g}} \right] + B} \\ A^{GaN} &= 9.31 \\ B^{GaN} &= 3.03 \\ A^{InN} &= 13.55 \\ B^{InN} &= 2.05 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Avec E_{ph} l'énergie des photons incidents et E_g la largeur de la bande interdite. Les paramètres A, B sont expérimentalement mesurés pour GaN et InN [111, 112] et interpolés linéairement pour InGaN.

En plus de ces modèles, nous avons systématiquement inclus le décalage du seuil d'absorption avec la concentration de porteurs libres (« bandgap renormalization ») [114], les recombinaisons Shockley–Read–Hall (SRH) [115], directes et Auger et utilisé la statistique de Fermi [116] adaptée aux taux de dopage élevés qu'on peut atteindre en optimisant la structure. Nous avons le plus souvent utilisé une durée de vie des porteurs proche de la nanoseconde, valeur aussi faible que réaliste et généralement admise pour l'InGaN avec une forte densité de dislocations et de défauts [117].

Dans les simulations, nous avons utilisé le spectre solaire de référence du NREL (National Renewable Energy Laboratory) accessible sur son site : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/astmg173/astmg173.html>.

3.4 Cellules solaires Schottky et MIN à base d'InGaN

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, le dopage P reste l'un des verrous pour les matériaux III-N [6, 7]. Il est encore plus difficile à mettre en œuvre pour le ternaire InGaN dont la croissance est très peu maîtrisée pour les compositions relativement importantes, au delà de 20 % d'indium [39, 40, 41]. Une alternative serait d'utiliser une structure de cellule solaire InGaN dans laquelle la couche P est remplacée par un contact Schottky.

Ce type de structure appelée SBSC (« Schottky-Barrier Solar Cell ») a déjà été développé pour plusieurs technologies de cellules solaires [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124].

Une équipe a par exemple réalisé une cellule solaire Schottky sur une couche de Cu_2O [121] en utilisant, comme contact, un oxyde transparent et conducteur. Avec cette cellule Schottky, cette équipe a obtenu un rendement de 2 % avec un courant de court-circuit de 6.78 mA/cm^2 et une tension de circuit-ouvert de 0.595 V sous éclairage AM1.5. Le semi-conducteur Cu_2O est naturellement dopé P et il est très difficile de le doper N et donc de réaliser une jonction PN. Pour InGaN, c'est le dopage N qui est naturellement présent et c'est le dopage P qui est très difficile à maîtriser mais la problématique est la même : difficulté de réaliser une jonction PN et donc utilisation d'un jonction Schottky/Semi-conducteur.

Une autre équipe, confrontée au même problème que [121] (dopage P résiduel), a réalisé une cellule solaire Schottky sur $CsSnI_3$ [123] en utilisant un contact Schottky en or et obtenu un rendement de 0.9 %.

Dans un autre travail publié [124], un rendement de 5.2 % a été obtenu avec une cellule solaire Schottky sur PbS, avec un contact Schottky en LiF/Al et un contact ohmique en ITO.

Dans la filière silicium, les premières cellules solaires Schottky ont été réalisées dès les années 1970 avec des rendements de près de 10 % [118, 119].

Ces résultats montrent non seulement la faisabilité de structures Schottky pour le photovoltaïque mais aussi le niveau de performances très encourageant.

Néanmoins, les structures Schottky sur silicium massif ont été peu développées⁶ pour trois raisons principales :

- Le dopage P dans le silicium est parfaitement maîtrisé depuis une quarantaine d'années, et il n'y avait aucune nécessité à développer une alternative qui n'aurait pas d'avantage en terme de performance / coût.
- Le métal utilisé pour le contact Schottky sur silicium doit avoir un travail de sortie très grand et former une barrière très élevée pour être équivalent à la jonction PN. Or, il existe très peu de métaux remplissant cette condition.
- Le contact doit être semi-transparent et il sera nécessaire de développer des motifs de contacts *ad hoc* pour réaliser les interconnexions.

Concernant les cellules solaires Schottky à base d'InGaN, seules trois publications, à notre connaissance, ont rapporté la réalisation d'une cellule solaire Schottky fonctionnelle sur InGaN [55, 56, 57] et aucune étude complète en simulation numérique n'avait été faite avant notre premier article sur ce dispositif [52]. Parmi ces trois travaux expérimentaux, une équipe de Virginia Tech (États-Unis) [57] a élaboré une cellule solaire à multipuits quantiques InGaN/GaN sur un substrat de GaN et avec un contact Schottky en nickel et or. Le choix d'un absorbeur multipuits quantiques InGaN/GaN est dû au fait que c'est une structure standard dans l'application phare de l'InGaN, les diodes électroluminescentes. Les multipuits quantiques présentent l'avantage d'une élaboration maîtrisée, avec des couches très minces (moins de 5 nm pour le puits et la barrière) et des compositions d'indium faibles (moins de 20 %). Cette équipe a utilisé une composition d'indium de 9 % et a mesuré une tension de circuit-ouvert V_{OC} de 0.4 V et un courant de court-circuit J_{SC} de 0.019 mA/cm^2 sous éclairage AM1.5. La valeur de V_{OC} montre le potentiel d'une telle structure. Néanmoins, le J_{SC} reste encore très faible. Toutefois, la marge de progression est très importante du fait notamment du choix de l'absorbeur, de la faible composition d'indium utilisée, de l'épaisseur de l'absorbeur trop faible, de la hauteur limitée de la barrière Schottky, des défauts d'interface et de l'absorption dans les contacts « semi-transparentes ». Ces quelques travaux expérimentaux préliminaires ont montré la faisabilité et le potentiel de cellules solaires Schottky à base d'InGaN et l'ampleur du travail de recherche à faire, en termes de simulation numérique, de conception et, *in fine*, d'élaboration et de caractérisation.

6. Pour d'autres technologies de cellules solaires au silicium, comme celles basées sur les nanofils, la structure Schottky est encore développée [125].

3.4.1 Optimisation de la structure MIN

Nous avons étudié une structure Schottky à base d'InGaN et proposé une nouvelle structure appelée **MIN** pour « Metal/Intrinsic/N »^{7 8 9}. Nous avons utilisé le logiciel SLALOM (section 3.2) et les paramètres de l'InGaN tirés des données expérimentales (section 3.3). La figure 3.7 montre cette structure de la cellule solaire InGaN MIN dans laquelle, par rapport à une structure PIN, la couche P a été remplacée par un contact Schottky. La couche « intrinsèque » est en réalité faiblement dopée pour optimiser le rendement, comme cela sera montré par la suite. Dans une telle structure, les paramètres à optimiser sont :

- x : composition d'indium.
- L_i et L_n : épaisseurs des couches I (pour la structure MIN) et N.
- N_i et N_d : taux de dopage des couches I (pour la structure MIN) et N.
- W_f : travail de sortie du métal semi-transparent (épaisseur de 5 à 10 nm).

Soit six paramètres pour la structure MIN et quatre pour la Schottky. L'épaisseur du contact Schottky a été fixée à une valeur entre 5 à 10 nm puisqu'il ne s'agit pas d'un paramètre que l'on chercherait à optimiser. Il suffit en effet d'assurer le maximum de transparence du contact tout en fixant une épaisseur minimale liée à la faisabilité pratique¹⁰. Des structures PN et PIN ont aussi été optimisées et utilisées comme références. Le tableau 3.5 montre les valeurs optimales obtenues pour ces structures de référence et le tableau 3.6 montre celles des structures Schottky et MIN. Les intervalles de variation des paramètres ont été choisis de manière à être dans les limites de ce qui est ou de ce qui serait réalisable technologiquement. Par ailleurs, les optimisations faites avec des intervalles plus larges, ou celles faites sans contraintes, ont montré que l'optimum est généralement situé dans les intervalles contraints retenus ici.

Pour les structures PN et PIN, le rendement optimal est obtenu pour le taux de dopage le plus élevé dans l'intervalle de contrainte, 10^{19} cm^{-3} , et pour l'épaisseur la plus faible, $0.01 \mu\text{m}$. La couche P intervient très peu dans l'absorption du spectre solaire et son rôle est dans la formation de la zone de charges d'espace et de la distribution du champ électrique, ce qui explique que l'optimum conduit à une structure $P^{++}N$ ¹¹. La figure 3.8 montre la variation du rendement d'une cellule solaire InGaN PN en fonction du taux de dopage et de l'épaisseur de la couche P. Pour une épaisseur donnée de la couche P, le rendement est optimal pour un certain taux

7. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Simulation study of a new InGaN p-layer free Schottky based solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 96 (2016), p. 121–133.

8. S OULD SAAD HAMADY, A ADAINE et N FRESSENGEAS. « Numerical simulation of InGaN Schottky solar cell ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016), p. 219–225.

9. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Comparative study of of PN, PIN and new Schottky based InGaN thin films solar cells ». *International Nanotechnology Conference, Paris, France*. 2016.

10. Les contacts semi-transparentes peuvent en pratique être réalisés en deux étapes, ou, si l'on préfère, avec deux masques de lithographie : un contact de moins de 10 nm d'épaisseur sur toute la surface de la cellule et un anneau épais tout autour, en or par exemple, pour pouvoir réaliser les connexions.

11. Cela est standard dans les cellules solaires. Dans le cas par exemple du silicium massif, un wafer P de quelques centaines de micromètres d'épaisseur sera implanté en surface pour créer une très mince zone dopée N et former ainsi une jonction $N^{++}P$.

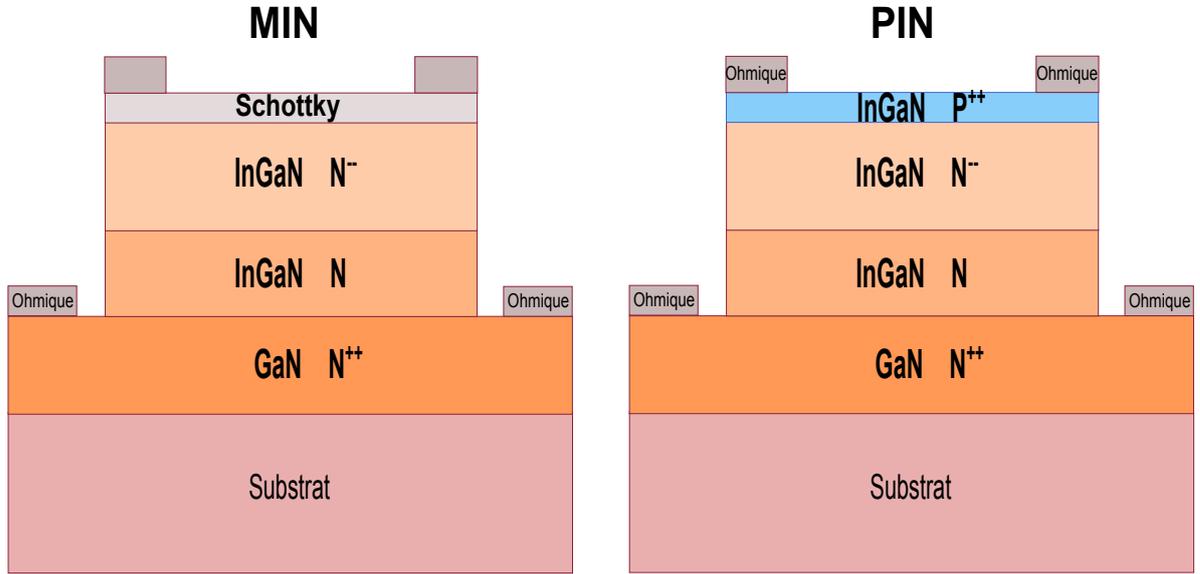


FIGURE 3.7 – Structure de la cellule solaire InGaN MIN (« Metal/Intrinsic/N ») et, pour référence et comparaison, la structure PIN.

	$L_p(\mu\text{m})$	$L_i(\mu\text{m})$	$L_n(\mu\text{m})$	$N_a(\text{cm}^{-3})$	$N_i(\text{cm}^{-3})$	$N_d(\text{cm}^{-3})$	x	$\eta(\%)$ $V_{OC}(\text{V})$ $J_{SC}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ $FF(\%)$
Intervalle	[0.01 ; 1.00]	[0.10 ; 1.00]	[0.10 ; 1.00]	$[1.0 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]$	$[1.0 \times 10^{14} ; 1.0 \times 10^{17}]$	$[1.0 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]$	[0.00 ; 1.00]	
PN	0.01 [0.01 ; 0.04]		1.00 [0.48 ; 1.00]	1.0×10^{19} $[4.4 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]$		3.9×10^{16} $[1.0 \times 10^{16} ; 3.5 \times 10^{17}]$	0.56 [0.50 ; 0.72]	17.8 0.855 26.75 77.85
PIN	0.01 [0.01 ; 0.04]	0.54 [0.18 ; 1.00]	0.50 [0.10 ; 1.00]	1.0×10^{19} $[5.9 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]$	5.8×10^{16} $[1.0 \times 10^{14} ; 1.0 \times 10^{17}]$	5.0×10^{17} $[1.9 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]$	0.59 [0.47 ; 0.71]	19.0 0.875 27.36 79.39

TABLEAU 3.5 – Comparaison des performances photovoltaïques optimales des cellules solaires PN et PIN à base d'InGaN : rendement η , tension de circuit-ouvert V_{OC} , courant de court-circuit J_{SC} et facteur de remplissage FF avec les paramètres et les intervalles de contrainte correspondants. x est la composition d'indium. L_p , L_i et L_n sont les épaisseurs des couches P, I (pour la structure PIN) et N, et N_a , N_i et N_d leurs taux de dopage. Le rendement optimal est obtenu après plusieurs optimisations avec, à chaque fois, un point initial (combinaison de paramètres à optimiser) aléatoire de façon à obtenir *in fine* l'optimum absolu dans le domaine considéré. L'intervalle de tolérance, tel que défini dans la section 3.2.3, est inclus en dessous de la valeur optimale pour chaque paramètre.

	L_i (μm)	L_n (μm)	N_i (cm^{-3})	N_d (cm^{-3})	W_f (eV)	x	η (%) V_{oc} (V) J_{sc} (mA/cm ²) FF(%)
Intervalle	[0.10 ; 1.00]	[0.10 ; 1.00]	[1.0×10^{14} ; 1.0×10^{17}]	[1.0×10^{16} ; 1.0×10^{19}]	[5.50 ; 6.30]	[0.00 ; 1.00]	
MIN	0.61 [0.10 ; 1.00]	0.83 [0.10 ; 1.00]	6.1×10^{16} [1.0×10^{14} ; 1.0×10^{17}]	3.6×10^{17} [1.8×10^{16} ; 1.0×10^{19}]	6.30 [6.11 ; 6.30]	0.60 [0.48 ; 0.72]	19.8 0.835 30.29 78.39
Schottky		0.86 [0.53 ; 1.00]		6.5×10^{16} [1.0×10^{16} ; 3.0×10^{17}]	6.30 [6.15 ; 6.30]	0.56 [0.50 ; 0.72]	18.2 0.863 26.80 78.82

TABLEAU 3.6 – Performances photovoltaïques optimales de la cellule solaires MIN à base d'InGaN et, pour comparaison, celles de la cellule Schottky : rendement η , tension de circuit-ouvert V_{OC} , courant de court-circuit J_{SC} et facteur de remplissage FF avec les paramètres et les intervalles de contrainte correspondants. x est la composition d'indium. L_i et L_n sont les épaisseurs des couches I (pour la structure MIN) et N; N_i et N_d leurs taux de dopage. W_f est le travail de sortie du métal. Le rendement optimal est obtenu après plusieurs optimisations avec, à chaque fois, un point initial (combinaison de paramètres à optimiser) aléatoire de façon à obtenir *in fine* l'optimum absolu dans le domaine considéré. L'intervalle de tolérance, tel que défini dans la section 3.2.3, est inclus en dessous de la valeur optimale pour chaque paramètre.

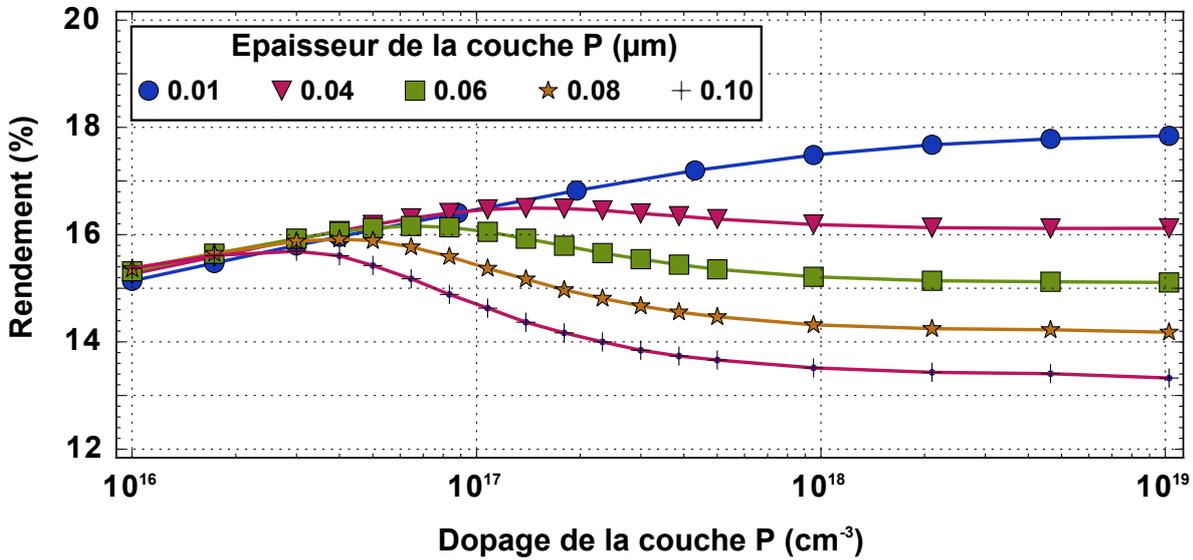


FIGURE 3.8 – Influence du taux de dopage et de l'épaisseur de la couche P sur le rendement d'une cellule solaire InGaN PN. Les autres paramètres (taux de dopage et épaisseur de la couche N et composition d'indium) sont fixés à leurs valeurs optimales. Cette figure illustre l'existence d'optima locaux discutée en section 3.2 et donc la nature non-convexe du modèle de dérive-diffusion et de la physique sous-jacente.

de dopage. Si le taux de dopage est faible, le champ électrique à la jonction est faible mais la zone de charges d'espace est plus large. Si le taux de dopage est élevé, le champ électrique à la jonction est élevé mais la zone de charges d'espace est plus réduite. D'où l'optimum permettant une collecte efficace des porteurs photogénérés dans la zone de charges d'espace. Le taux de dopage optimal augmente lorsque l'épaisseur diminue. Cela montre et illustre l'existence d'optima locaux discutée en section 3.2. Pour la structure PIN, le rendement optimal est obtenu pour une couche « intrinsèque » avec un taux de dopage de $5.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, étant donné que la durée de vie des porteurs dans InGaN est très faible, prise ici égale à 1 nanoseconde, avec un coefficient d'absorption élevée. La structure PIN a bien évidemment un rendement plus élevée que la structure PN, 19.0 % contre 17.8 %, mais elle a surtout des tolérances plus importantes et s'avérera donc plus robuste à la fabrication.

Le structure Schottky présente un rendement proche de celui de la cellule PN, avec 18.2 % contre 17.8 %, et proche des meilleurs rendements habituellement obtenus pour les cellules solaires en couches minces PN ou PIN [126] montrant ainsi l'intérêt potentiel de cette structure Schottky. Ce rendement est obtenu pour une composition d'indium et un taux de dopage identiques pour les deux structures, ce qui est tout à fait cohérent étant donné que le contact Schottky remplace *fonctionnellement* la couche P et, dans les deux cas, l'absorbeur est constitué par la couche N.

Le travail de sortie optimal pour le contact Schottky est de 6.3 eV, correspondant à la valeur maximale de l'intervalle de contrainte. Pour remplacer la couche P d'une structure Schottky, il est nécessaire que le travail de sortie du métal choisi soit élevé pour que la barrière avec l'absorbeur puisse permettre de former une zone de charges d'espace avec un champ suffisamment élevé pour une collecte efficace des porteurs photogénérés. Le choix du métal se porte naturellement sur le platine dont le travail de sortie est le plus élevé parmi les métaux usuellement utilisés en technologie des composants à semi-conducteurs. Les calculs *ab initio* montrent que le travail de sortie du platine est de 6.74 eV ou 6.97 eV, selon l'orientation cristallographique [127]. Toutefois, il y a une forte disparité sur les valeurs expérimentales du travail de sortie du platine, probablement liée aux méthodes de mesure et au caractère mono- ou polycristallin du métal. Certaines publications font état de mesures donnant un travail de sortie du platine plus élevé que 6.3 eV [128, 129]. Les autres valeurs plus souvent utilisées sont 5.65 eV [130], 5.93 eV [131] ou encore 6.10 eV [132].

Les optimisations effectuées en limitant le domaine de définition aux valeurs expérimentales du travail de sortie du platine rapportées dans la littérature permettent de confronter les résultats de la simulation numérique à la faisabilité actuelle d'une telle structure.

Pour un travail de sortie de 5.65 eV, le rendement de la cellule solaire Schottky chute à ≈ 7.7 %, obtenu pour une épaisseur de la couche N de $1.68 \mu\text{m}$, un taux de dopage de $3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et une composition d'indium de 48 %. La composition d'indium décroît (par rapport à celle du cas optimal avec un travail de sortie de 6.3 eV) pour permettre une augmentation de la barrière Schottky et compenser ainsi partiellement la diminution du travail de sortie.

Pour un travail de sortie de 5.93 eV, le rendement de la cellule solaire Schottky est de

$\approx 13.9\%$, pour une épaisseur de la couche N de $1.65\ \mu\text{m}$, un taux de dopage de $8 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ et une composition d'indium de 58% . La composition d'indium décroît dans ce cas aussi pour la même raison que précédemment.

Et enfin, pour un travail de sortie de $6.10\ \text{eV}$, le rendement de la cellule solaire Schottky est de $\approx 17\%$, pour une épaisseur de la couche N de $1.16\ \mu\text{m}$, un taux de dopage de $1.54 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ et une composition d'indium de 57% . Ce rendement est proche du rendement optimal obtenu pour un travail de sortie de $6.3\ \text{eV}$.

Ces résultats montrent qu'avec les valeurs expérimentales usuelles du travail de sortie du platine, le rendement de la cellule solaire Schottky diminue jusqu'à $\approx 7.7\%$ pour la plus petite valeur de travail de sortie habituellement rapportée dans la littérature. Néanmoins, la théorie montre que, pour un matériau platine monocristallin, le travail de sortie peut atteindre $6.97\ \text{eV}$ [127], ce qui laisse une possible marge de progression pour l'élaboration de contact en platine avec un travail de sortie très élevé.

La structure MIN présente un rendement de 19.8% , légèrement au dessus de ceux des structures Schottky, PN et PIN. Mais l'avantage principal de cette structure MIN, outre bien entendu le fait qu'elle ne requiert pas de dopage P, est dans ses larges tolérances qui la rendent la plus robuste de toutes les structures de cellules solaires InGaN étudiées. L'utilisation d'une couche « intrinsèque » introduit un degré de liberté supplémentaire qui « relaxe les contraintes » sur les paramètres et augmente ainsi leurs tolérances. L'intervalle de tolérance pour l'épaisseur de la couche N, par exemple, est $[0.53 ; 1.00]\ \mu\text{m}$ pour la structure Schottky tandis qu'il est $[0.10 ; 1.00]\ \mu\text{m}$ pour la structure MIN, permettant de réduire l'épaisseur jusqu'à $100\ \text{nm}$ sans dégrader significativement le rendement. Cet aspect est crucial pour les cellules InGaN étant donné la grande difficulté à élaborer des couches d'InGaN de qualité à forte composition d'indium et épaisses. Pour le dopage de la couche N, la tolérance pour la structure Schottky est $[1.0 \times 10^{16} ; 3.0 \times 10^{17}]\ \text{cm}^{-3}$ et à $[1.8 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]\ \text{cm}^{-3}$ pour la structure MIN. Cette large tolérance du taux de dopage de la structure MIN permettrait, par exemple, d'élaborer une couche N très dopée pour faciliter la réalisation des contacts ohmiques, un autre aspect difficile à maîtriser pour les matériaux III-N.

3.4.2 Impact des défauts et faisabilité de la structure MIN

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, l'un des verrous majeurs de l'InGaN est la densité de défauts structuraux encore très élevée, liée notamment aux conditions de miscibilité $\text{GaN} \leftrightarrow \text{InN}$ et à la croissance sur des substrats en désaccord de maille [39, 40, 41, 133]. Pour tenir compte de ces défauts nous avons introduit dans les simulations le formalisme des queues de bandes avec une énergie d'Urbach de $125\ \text{meV}$ telle qu'expérimentalement mesurée [134]. Ce formalisme des queues de bandes permet de tenir compte du désordre dans le matériau. Nous avons en outre introduit dans les simulations des distributions gaussiennes de défauts en utilisant les données obtenues par les techniques de caractérisation usuelles des défauts : DLTS/DLOS (« Deep Level (Transient / Optical) Spectroscopy »), SSPC (« Steady-State PhotoCapacitance ») et LCV (« Lighted Capacitance-Voltage ») [135, 136, 137, 138]. Certaines de ces données relatives

Composition d'indium x	Niveau d'énergie du défaut (eV)	Densité de défauts (cm^{-3})
0.09	3.05	2.7×10^{16}
0.13	2.76	8.5×10^{15}
0.20	2.50	6.1×10^{16}

TABLEAU 3.7 – Caractéristiques de quelques défauts profonds expérimentalement étudiés dans l'InGaN rapportés dans [135, 136] pour une composition d'indium $x = 0.09$, dans [137] pour $x = 0.13$ et dans [138] pour $x = 0.20$. Les niveaux d'énergie des défauts sont relatifs à la bande de conduction. Pour des compositions d'indium au dessus de ou comprises entre ces valeurs, les niveaux d'énergie sont extrapolés ou interpolés.

	L_i (μm)	L_n (μm)	N_i (cm^{-3})	N_d (cm^{-3})	W_f (eV)	x	η (%) V_{OC} (V) J_{SC} (mA/cm ²) FF(%)
Intervalle	[0.10 ; 0.40]	[0.10 ; 0.40]	$[1.0 \times 10^{14} ; 1.0 \times 10^{17}]$	$[1.0 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{19}]$	[5.50 ; 6.30]	[0 ; 0.22]	
MIN	0.40	0.40	6.27×10^{15}	7.46×10^{16}	6.30	0.22	7.25 1.438
	[0.18 ; 0.40]	[0.29 ; 0.40]	$[4.6 \times 10^{14} ; 2.2 \times 10^{16}]$	$[2.0 \times 10^{16} ; 1.0 \times 10^{18}]$	[6.20 ; 6.30]	[0.19 ; 0.22]	5.92 85.2

TABLEAU 3.8 – Performances photovoltaïques optimales de la cellule solaires MIN à base d'InGaN utilisant les contraintes technologiques actuelles : rendement η , tension de circuit-ouvert V_{OC} , courant de court-circuit J_{SC} et facteur de remplissage FF avec les paramètres et les intervalles de contrainte correspondants. x est la composition d'indium. L_i et L_n sont les épaisseurs des couches I et N ; N_i et N_d leurs taux de dopage. W_f est le travail de sortie du métal. L'intervalle de tolérance, tel que défini dans la section 3.2.3, est inclus en dessous de la valeur optimale pour chaque paramètre.

aux défauts sont rassemblées dans le tableau 3.7. Nous avons choisi d'utiliser les valeurs les plus élevées de la section efficace de capture telles que rapportées dans la littérature [138] pour avoir un impact élevé des défauts sur les performances des cellules solaires InGaN.

En plus des défauts, nous avons limité la composition d'indium à 22 % telle que rapportée par [139], très en dessous de la valeur optimale que nous avons déterminée qui est de 60 % pour la structure MIN. Ce choix d'une valeur faible et non-optimale de la composition est dicté par des considérations de faisabilité actuelle, bien que des travaux très récents soient encourageants dans la voie de l'élaboration de couches d'InGaN avec des compositions élevées [140, 141, 142]. En lien avec la limitation de la composition, nous avons fixé l'épaisseur maximale à 0.4 μm . Le tableau 3.8 montre le résultat d'une optimisation de la structure MIN avec ces contraintes restrictives et limitée à la faisabilité technologique actuelle.

Avec l'incorporation de défauts dont les caractéristiques, tirées de mesures expérimentales, sont réalistes et la limitation de la composition d'indium aux valeurs actuellement accessibles, nous avons de façon précise estimé les performances de cellules solaire InGaN MIN réalisables avec les technologies actuelles. Nous avons ainsi fait varier la densité de défauts de $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à une valeur maximale de $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, au dessus de la valeur maximale mesurée rap-

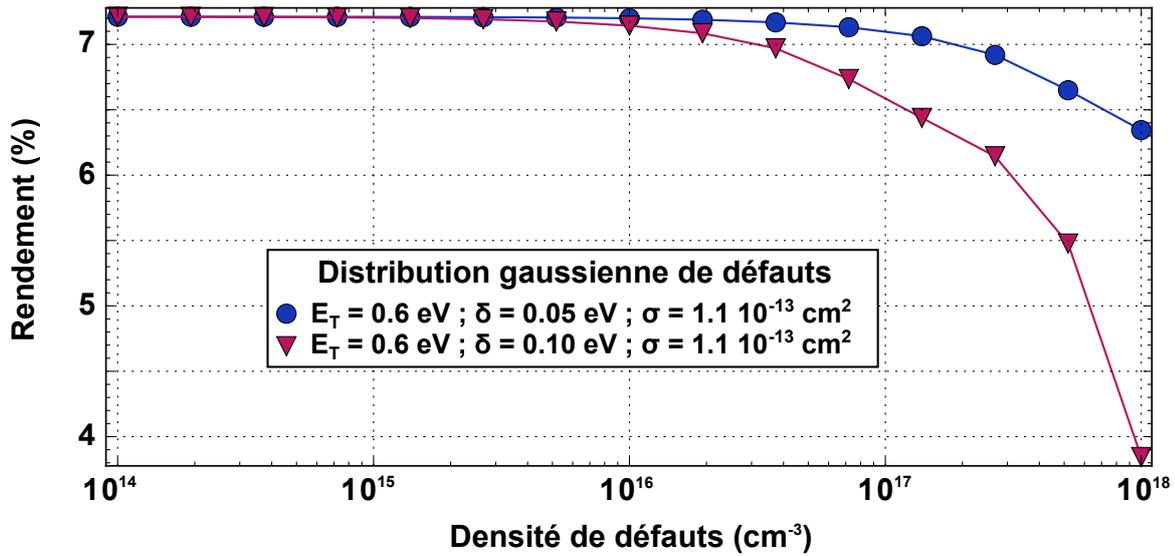


FIGURE 3.9 – Impact des défauts sur le rendement d’une cellule solaire InGaN MIN. Les simulations incluent les queues de bandes de conduction et de valence avec une énergie d’Urbach de 125 meV, une distribution gaussienne de défauts et une valeur de la composition d’indium de 22 %. La distribution gaussienne a une énergie E_T par rapport à la bande de valence, une largeur δ et une section efficace de capture σ . Les simulations sont effectuées avec les paramètres rassemblés dans le tableau 3.8.

portée dans [135, 136, 137, 138].

La figure 3.9 montre l’évolution du rendement de la cellule solaire MIN en fonction de la densité de défauts dans les conditions énoncées ci-dessus : queues de bandes de conduction et de valence avec une énergie d’Urbach de 125 meV, une distribution gaussienne de défauts, une valeur de la composition d’indium de 22 % et une épaisseur maximale de 0.4 μm . Lorsque la densité de défauts est inférieure au taux de dopage des couches I et N, le rendement est quasiment inchangé. Au dessus de ce seuil, le rendement chute d’autant plus rapidement que la distribution gaussienne des défauts est large. Ce seuil, qui est en fait le taux de dopage, est particulièrement intéressant dans la mesure où nous avons montré que la structure MIN est robuste et possède des tolérances larges. On peut donc déplacer ce seuil pour diminuer l’impact des défauts, en augmentant le taux de dopage, et ce sans dégrader significativement le rendement. Cela offre un certain nombre de possibilités d’optimisation des conditions d’élaboration des cellules solaires.

Si, en plus des contraintes de faisabilité ci-dessus, nous introduisons une contrainte supplémentaire sur le travail de sortie du contact Schottky (dont l’effet a été discuté dans la section 3.4.1), nous obtenons les résultats résumés dans le tableau 3.9. Le rendement obtenu pour l’ensemble de ces contraintes de réalisation actuelles (2017) est de 3.70 %. En d’autres termes, une cellule solaire InGaN MIN réalisée aujourd’hui, avec du platine comme contact Schottky avec un travail de sortie de 5.65 eV, deux couches d’InGaN avec 22 % d’indium et 400 nm d’épaisseur, aura un rendement entre 2 % et 3 %, en prenant une marge intégrant d’autres facteurs de faisabilité dont nous n’aurions pas tenu compte. Ou, dit autrement, si un travail expérimental de thèse de Doctorat commencerait aujourd’hui avec comme objectif la réalisation d’une cellule

Travail de sortie du platine (eV)	Rendement (%)
6.30	7.25
6.10	6.15
5.93	5.22
5.65	3.70

TABLEAU 3.9 – Évolution du rendement en fonction du travail de sortie du contact Schottky pour la cellule solaire MIN avec les contraintes technologiques actuelles. Les paramètres utilisés dans les simulations sont ceux du tableau 3.8

solaire InGaN MIN en utilisant nos résultats d’optimisation et s’il est effectué rigoureusement et méticuleusement, il aboutira à un prototype ayant un rendement de cet ordre. Bien entendu, l’ambition d’un travail de recherche n’est pas (seulement) de faire avec les contraintes du présent mais (aussi) de changer ces contraintes pour en faire des possibilités du futur.

3.5 Cellules solaires à multijonction à base d’InGaN

Les structures Schottky et MIN que nous avons optimisées ont un fort potentiel à la fois en terme de performances, de robustesse et de simplicité. Néanmoins leur rendement le plus élevé ne dépassera pas 20 % lorsque la technologie InGaN sera suffisamment mature pour permettre l’élaboration de couches épaisses de qualité avec une composition d’indium dépassant 50 %¹². Pour aller au delà de ce seuil, une alternative pourrait être la cellule InGaN multijonction, comme pour la technologie III-V à haut rendement¹³. Nous avons dans ce cadre étudié une structure InGaN à double jonction^{14 15 16} en utilisant la méthodologie développée pour l’optimisation de cellules solaires et le logiciel SLALOM. Cette structure est schématisée dans la figure 3.10.

Dans cette structure, plus complexe que les structures Schottky ou MIN, nous avons tenu compte des mécanismes de conduction à travers le jonction Tunnel, de l’impact des polarisations spontanée et piézoélectrique et de la présence de défauts, toujours dans l’objectif d’avoir des résultats aussi précis et proches de l’expérience que possible.

12. Pour des cellules InGaN PN ou PIN « simples », toutes les études que nous avons effectuées montrent qu’on ne peut pas, en utilisant les modèles physiques précis et les paramètres réalistes, dépasser 20 % de rendement. Bien évidemment, des calculs moins complets et/ou des paramètres non issus de l’expérience donneront des seuils plus élevés.

13. Actuellement (juin 2017), le record de rendement est de 46.0 ± 2.2 % pour une cellule III-V à cinq jonctions sous concentration à 508 soleils [126].

14. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effects of structural defects and polarization charges in InGaN-based double-junction solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 107 (2017), p. 267–277.

15. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effect of the interface properties on the electrical characteristics in InGaN-based multijunction solar cell ». *12th International Conference on Nitride Semiconductors - July 24-28, 2017 - Strasbourg, France*. 2017.

16. A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Modeling and optimization of InGaN based double-junction solar cell ». *Compound Semiconductor Week - May 14-18, 2017 - Berlin, Germany*. 2017.

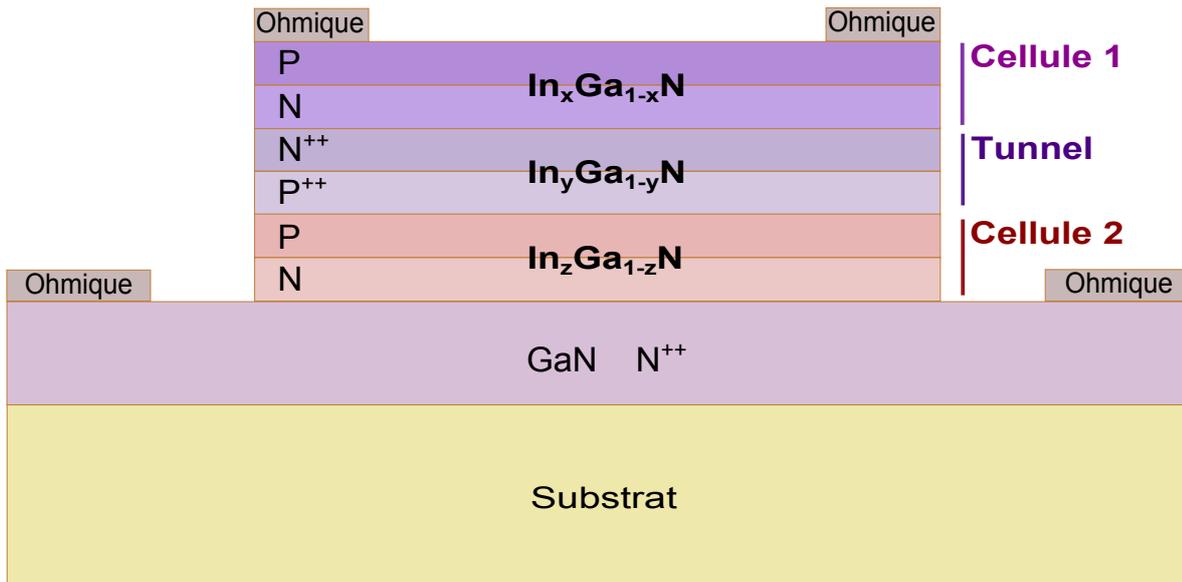


FIGURE 3.10 – Schéma de la structure de la cellule solaire InGaN à double jonction, montrant la cellule 1 « top » à « faible » composition d'indium et la cellule 2 « bottom » à plus forte composition d'indium, reliées par une jonction Tunnel.

3.5.1 Optimisation de la cellule solaire à double jonction

Dans la structure de la figure 3.10, la cellule 1 « top » est la cellule à plus large bande interdite, absorbant la partie « courtes longueurs d'onde » du spectre solaire, et la cellule 2 « bottom » est la cellule à plus faible bande interdite, absorbant l'autre partie du spectre. Entre les deux, la jonction Tunnel joue un rôle crucial. En effet, sans cette jonction Tunnel, nous aurons entre les deux cellules une jonction NP qui augmentera la résistance série de la cellule solaire, diminuera sa tension et réduira l'efficacité de collecte des porteurs photogénérés. Introduire une jonction Tunnel $N^{++}P^{++}$ permet de réduire cette résistance série et d'optimiser la collecte des porteurs par effet Tunnel. Les deux couches formant la jonction Tunnel sont très dopées et très minces (moins de la dizaine de nanomètres d'épaisseur) et ont une grande largeur de bande interdite.

L'optimisation multivariée montre ici aussi tout son intérêt. En optimisant l'ensemble des paramètres de la cellule solaire à double jonction simultanément, incluant la jonction Tunnel, elle permet de trouver automatiquement les conditions du « matching » de courant maximisant le rendement. Une autre procédure beaucoup moins rigoureuse consiste à analyser les deux cellules séparément et à retenir le courant minimal et la somme des tensions. Cette dernière méthode, outre le fait qu'elle soit par définition physiquement et mathématiquement non-rigoureuse¹⁷, elle ne tient aucunement compte de la présence d'une jonction Tunnel et son impact fort sur les performances de la cellule solaire.

Les paramètres de la double jonction que nous avons optimisés sont représentés dans le tableau 3.10. Nous avons fixé les paramètres (taux de dopage et épaisseur) de la couche de

17. Cette procédure « découplée » est physiquement non-rigoureuse puisqu'elle ne tient pas compte de la connexion des deux cellules et de la formation de la jonction NP. Elle est mathématiquement non-rigoureuse puisqu'elle ne tient pas compte de l'interdépendance des paramètres (taux de dopage, épaisseurs, compositions).

Cellule 1 PN	$\text{In}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$	$L_p = 0.01 \mu\text{m}$ $L_n = 0.58 \mu\text{m}$ $N_a = 8.04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $N_d = 2.38 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Jonction Tunnel N⁺⁺P⁺⁺	$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$L_n = 0.005 \mu\text{m}$ $L_p = 0.005 \mu\text{m}$ $N_d = 5.00 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ $N_a = 5.00 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Cellule 2 PN	$\text{In}_{0.59}\text{Ga}_{0.41}\text{N}$	$L_p = 0.57 \mu\text{m}$ $L_n = 0.01 \mu\text{m}$ $N_a = 2.51 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $N_d = 1.00 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
GaN N⁺⁺		$L_n = 0.16 \mu\text{m}$ $N_d = 1.00 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

TABLEAU 3.10 – Paramètres optimisés de la cellule solaire InGaN à double jonction schématisée dans la figure 3.10. L_p et L_n sont les épaisseurs des couches P et N, et N_a et N_d leurs taux de dopage. Le rendement optimal de la cellule à double jonction avec ces valeurs des paramètres est de 24.4 %, avec un courant de court-circuit $J_{\text{SC}} = 12.92 \text{ mA/cm}^2$, une tension de circuit-ouvert $V_{\text{OC}} = 2.287 \text{ V}$ et un facteur de remplissage $\text{FF} = 82.55 \%$.

GaN du « template ». Cette couche de GaN intervient très peu dans l'absorption et son rôle est fondamentalement dans la collecte des porteurs et pour la réalisation des contacts ohmiques. En outre, les optimisations ont montré fort logiquement que les couches formant la jonction Tunnel doivent être aussi dopées et aussi minces que possibles. Nous avons donc par la suite exclu ces quatre paramètres (épaisseurs et taux de dopages des deux couches N⁺⁺ et P⁺⁺) des calculs et retenu les onze autres paramètres : taux de dopages et épaisseurs des quatre couches (cellule 1 et cellule 2) et les trois compositions d'indium (cellule 1, jonction Tunnel et cellule 2). Avec onze paramètres, la procédure d'optimisation devient plus difficile que pour la structure Schottky ou MIN. D'une part, les durées augmentent considérablement, jusqu'à une centaine d'heures avec un maillage moyen, beaucoup plus si on l'affine, et, d'autre part, la convergence du simulateur de composants devient très délicate à cause de la complexité de la structure et de l'introduction de l'effet Tunnel particulièrement difficile à intégrer dans le modèle de dérive-diffusion.

Avec ces onze paramètres optimisés, le rendement maximal de la cellule à double jonction est de 24.4 %, correspondant à un courant de court-circuit $J_{\text{SC}} = 12.92 \text{ mA/cm}^2$, une tension de circuit-ouvert $V_{\text{OC}} = 2.287 \text{ V}$ et un facteur de remplissage $\text{FF} = 82.55 \%$. Ce rendement correspondant à une amélioration d'environ six points par rapport à celui de la jonction simple PN et à un peu moins de cinq points par rapport à celui de la structure MIN. Cette évolution

du rendement entre simple et double jonction est cohérente par rapport à ce qu'on obtient habituellement pour les cellules solaire III-V où ce gain est souvent en dessous de cinq points [126] (entre une cellule GaAs simple et une double jonction GaInP/GaAs il y a un gain d'environ trois points).

Le rendement optimal obtenu ici, 24.4 %, est inférieur à celui rapporté précédemment [143, 144] qui était d'environ 35 %. Cette différence importante est due, d'une part, au fait que ces auteurs n'ont pas intégré la jonction Tunnel dans leurs simulations et traité les deux cellules de façon découplée¹⁸. D'autre part il n'ont pas utilisé les modèles précis et les paramètres empiriques que nous avons systématiquement intégrés dans nos simulations. De ce fait, les résultats obtenus ici seront plus à même d'être confrontés à l'expérience et de servir à développer en pratique les structures de cellules solaires.

3.5.2 Impact des défauts et des polarisations spontanée et piézoélectrique

Le polarisation spontanée est liée à la structure wurtzite des matériaux III-N et joue un rôle particulièrement crucial dans toutes les applications de ces matériaux, des plus classiques (diodes électroluminescentes, diodes lasers et transistors à haute mobilité électronique) aux plus prospectives (cellules solaires) [145, 146, 147]. A cette polarisation spontanée, s'ajoute une polarisation piézoélectrique due aux contraintes mécaniques entre les couches. A l'équilibre, la polarisation totale est la somme des polarisations spontanée P^{sp} et piézoélectrique P^{pz} , donnée par l'équation 3.7 [145].

$$P = P^{sp} + P^{pz} = P^{sp} + \sum_j e_{ij}\varepsilon_j \quad (3.7)$$

ε_j étant la contrainte et e_{ij} le tenseur piézoélectrique. Si on restreint l'analyse aux couches orientées selon l'axe c , qui est la direction de croissance usuelle des couches minces de matériaux III-N et celle que nous avons considérée, la composante piézoélectrique s'écrit [145] :

$$\begin{aligned} P^{pz} &= \sum_j e_{ij}\varepsilon_j = e_{33}\varepsilon_3 + e_{31}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \\ \varepsilon_3 &= \frac{c - c_0}{c_0} \\ \varepsilon_1 = \varepsilon_2 &= \frac{a - a_0}{a_0} \end{aligned} \quad (3.8)$$

c , a sont les paramètres de maille contraints, c_0 et a_0 ceux à l'équilibre, dans les plans c et a respectivement.

Le tenseur piézoélectrique e_{ij} de l'InGaN est déduit de celui du GaN (avec $e_{33} = 0.67 \text{ C/m}^2$ et $e_{31} = -0.34 \text{ C/m}^2$) et de l'InN (avec $e_{33} = 0.81 \text{ C/m}^2$ et $e_{31} = -0.41 \text{ C/m}^2$) [148] en utilisant une extrapolation linéaire, en l'absence de mesures dans la gamme de composition considérée. De même pour la polarisation spontanée, qui est de -0.034 C/m^2 pour le GaN et -0.042 C/m^2 pour l'InN. Toutefois, nous avons tenu compte d'un « bowing » de 0.038 C/m^2

¹⁸. Notons aussi qu'un rendement de 35 % pour une double jonction est quasiment le double de celui d'une simple jonction, ce qui est tout simplement injustifiable physiquement.

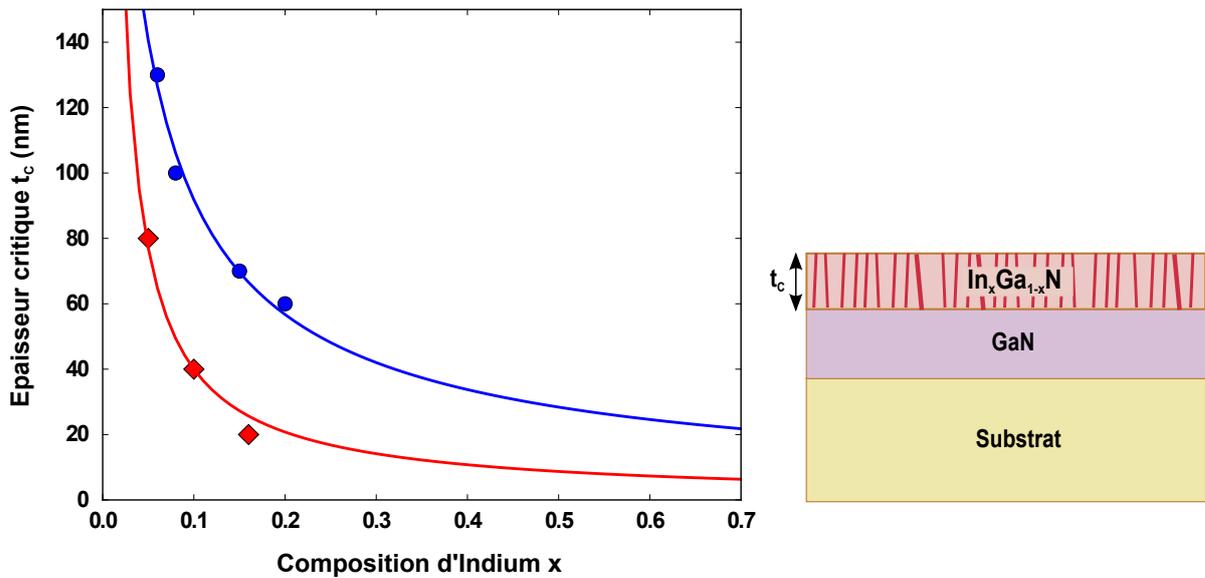


FIGURE 3.11 – Épaisseur critique de l’InGaN en fonction de la composition d’indium. Les données expérimentales représentées par des cercles bleus sont issues de [151], ceux en losanges rouges de [152] et la ligne est un ajustement que nous avons effectué en utilisant la relation de Fischer [153].

pour la polarisation spontanée tel que déterminé par [149, 150].

Pour déterminer l’état de contrainte d’une couche donnée (i.e. les paramètres de maille c et a par rapport à ceux à l’équilibre), nous avons utilisé la notion d’« épaisseur critique » d’InGaN. Lorsqu’on épitaxie une couche d’InGaN sur GaN, il existe une valeur de l’épaisseur d’InGaN au dessus de laquelle la couche est relaxée (avec donc une densité de défauts élevée). Cette épaisseur critique dépend de la composition d’indium et décroît avec celle-ci. La figure 3.11 donne l’évolution de cette épaisseur critique de couches d’InGaN élaborées sur GaN en fonction de la composition d’indium, avec les points expérimentaux tirés de deux études [151, 152] et l’ajustement avec la relation de Fischer [153], étant donné le manque de données expérimentales pour les compositions d’indium élevées. Les différences importantes entre les données expérimentales publiées rendent compte de la variété des procédés et des conditions d’élaboration et permettent d’avoir ainsi des résultats de simulation aussi exhaustifs que possible. Nous avons aussi extrapolé ces données expérimentales pour déterminer l’état de contrainte d’une couche $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ élaborée sur une couche $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ de composition différente. Cette démarche permet de déterminer systématiquement la polarisation piézoélectrique dans les gammes de composition et d’épaisseur analysées.

Nous avons considéré une densité de défauts liée à l’état de contraintes, en estimant qu’elle augmente pour les couches relaxées. Pour les modéliser, nous avons utilisé le formalisme des queues de bandes, comme pour les structures MIN, et des distributions gaussiennes pour les pièges profonds.

La figure 3.12 montre l’évolution de la tension de circuit-ouvert V_{OC} et du courant de court-

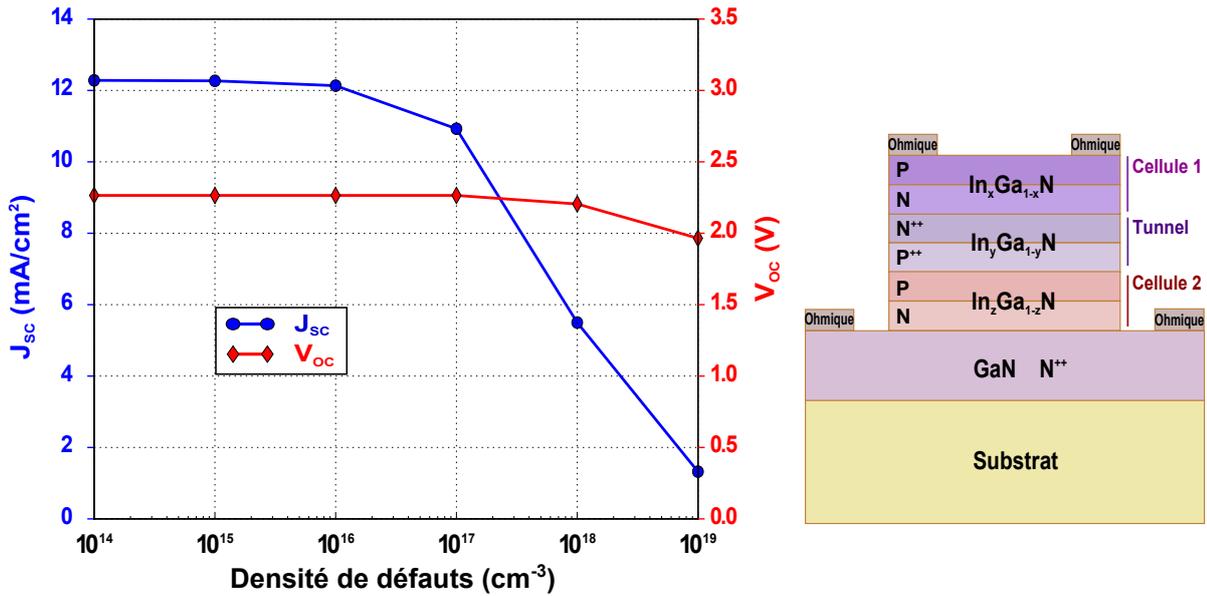


FIGURE 3.12 – Évolution de la tension de circuit-ouvert et du courant de court-circuit d'une cellule solaire à double jonction InGaN en fonction de la densité de défauts. Les paramètres de la cellule sont ceux du tableau 3.10.

circuit J_{SC} d'une cellule solaire InGaN à double jonction en fonction de la densité de défauts. Comme déjà observé pour les autres structures, lorsque la densité de défauts est en dessous d'un certain seuil, lié au taux de dopage, J_{SC} reste pratiquement inchangé, et il chute considérablement à partir de ce seuil. Ce comportement est simplement dû aux recombinaisons via ces défauts profonds qui diminuent la mobilité des porteurs et réduisent ainsi le photocourant et ce dès que leur densité est suffisante pour compenser les dopants. Cela montre, comme pour la structure MIN, qu'une optimisation adaptée couplée à une « ingénierie des défauts » peut permettre de réduire l'impact de ces défauts sur les performances des cellules solaires.

La figure 3.13 montre l'impact des polarisations spontanée et piézoélectrique sur la caractéristique courant-tension. Nous avons considéré la valeur de la polarisation totale (spontanée et piézoélectrique) calculée par les relations 3.7 et 3.8 que nous avons normalisée à 1.0. Nous avons ensuite augmenté la polarisation au dessus de cette valeur pour, d'une part, accentuer l'effet et, d'autre part, pour tenir compte du fait que la polarisation est sous-estimée par l'ajustement avec la relation de Fischer pour laquelle nous ne disposons que de données pour les faibles compositions d'indium. La polarisation spontanée et piézoélectrique induit un champ électrique autour de la jonction Tunnel qui s'oppose au champ électrique interne des cellules 1 et 2. Tout se passe comme si nous avions une jonction polarisée dans le sens inverse et qui « shunte » la jonction Tunnel. Tant que le champ induit par la polarisation spontanée et piézoélectrique a une valeur plus faible qu'un certain seuil, l'effet est limité. Dès qu'elle dépasse ce seuil, c'est d'abord la tension de circuit-ouvert qui décroît, effet direct du champ inverse, et ensuite le photocourant décroît à son tour puisque le champ de polarisation spontanée et piézoélectrique s'oppose à la collecte des porteurs photogénérés. La jonction Tunnel est ainsi complètement « shuntée » et sa

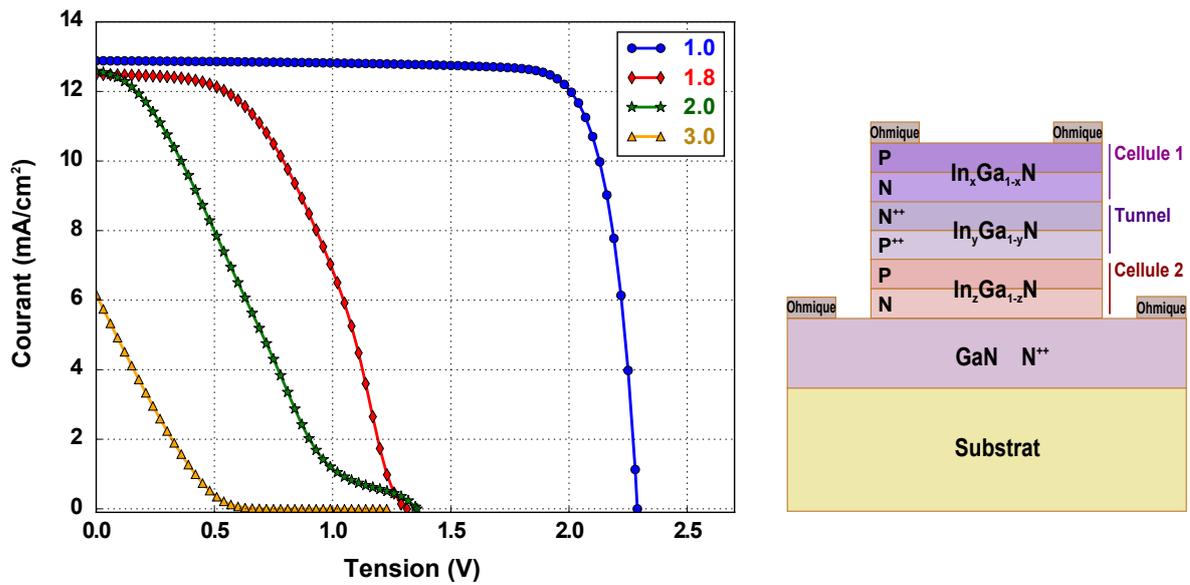


FIGURE 3.13 – Impact des polarisations spontanée et piézoélectrique sur la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire à double jonction InGaN. La valeur 1.0 de la polarisation totale (spontanée et piézoélectrique) est celle, normalisée, calculée par les relations 3.7 et 3.8. Les paramètres de la cellule sont ceux du tableau 3.10.

fonction annihilée. L'effet des polarisations spontanée et piézoélectrique est ainsi prépondérant dans la limitation des performances des cellules solaires à base d'InGaN et devra faire l'objet d'un effort incessant pour optimiser les procédés d'épitaxie afin d'en limiter l'effet.

3.6 Cellules solaires InGaN : Perspectives et limites

Les structures « simples » de cellules solaires InGaN, telles que les PN, PIN, ou encore celle que nous avons proposée, la structure MIN, ont l'avantage de pouvoir être réalisées avec peu d'étapes technologiques et d'être robustes. Néanmoins, elles font intervenir des compositions et des épaisseurs qui sont encore hors de portée des techniques d'élaboration actuelles. Élaborer une couche d'InGaN avec une composition élevée d'indium, de qualité monocristalline, épaisse et avec très peu de défauts structuraux relève encore aujourd'hui du défi majeur, même si les travaux très récents déjà mentionnés permettent d'entrevoir quelques perspectives encourageantes [140, 141, 142]. Les exigences des structures « simples » en termes d'épaisseur et de composition ont amené à développer des structures plus aisées à réaliser compte tenu des contraintes actuelles :

Structures à super-réseaux GaN/InGaN C'est le même principe que les super-réseaux GaN/BGaN évoqués dans le chapitre 2 (section 2.6) : faire croître en alternance des couches de quelques nanomètres d'épaisseur de GaN et d'InGaN. Un travail précurseur dans ce domaine fût celui de [154] qui ont rapporté les résultats d'une comparaison entre une structure de cellule solaire InGaN massive et une intégrant un super-réseau GaN/InGaN avec 28 périodes et 200 nm d'épaisseur totale, élaborées par MOVPE. La structure à super-réseau a donné une tension de

circuit-ouvert de 1.4 V, un courant de court-circuit de 0.8 mA/cm², un rendement de 0.58 % avec une efficacité quantique externe (EQE) de 24 % tandis que la structure massive avait une EQE de 2 % et des performances photovoltaïques très faibles du fait de la forte densité de défauts. Cela montre que les super-réseaux peuvent être une alternative potentiellement intéressante. Mais plusieurs verrous persistent dont la difficulté de réaliser un grand nombre de périodes à forte composition d'indium pour atteindre un seuil d'absorption et une épaisseur totale compatibles avec le spectre solaire, et la complexité du super-réseau et l'équivalence, du point de vue du diagramme de bandes et des mécanismes de conduction, avec une couche massive [155].

Structures à puits et boîtes quantiques L'utilisation de structures à puits quantiques InGaN/GaN pour réaliser des cellules solaires est une démarche naturelle puisque ces structures sont celles des diodes électroluminescentes qui sont les applications classiques et bien maîtrisées de l'InGaN. L'idée fût donc d'utiliser toute la base technologique installée pour réaliser un nouveau composant, une cellule solaire. Les travaux menés jusqu'à présent ont montré une nette amélioration de l'efficacité quantique externe par rapport à des structures simples mais sans dépasser 2 % de rendement [156, 157, 8, 34]. La structure à puits quantiques InGaN/GaN est maîtrisée mais pour une autre application, les diodes électroluminescentes. Pour les cellules solaires, les contraintes sont différentes, avec notamment la nécessité d'une absorption élevée couplée à une collecte efficace des porteurs avec des durées de vie beaucoup plus longues que la valeur usuelle dans l'InGaN, de l'ordre de la nanoseconde.

Les tous derniers travaux sur les structures à puits quantiques InGaN/GaN ont montré qu'une voie prometteuse pour la réalisation de cellules solaires InGaN à puits quantiques serait d'utiliser d'autres plans de croissance que le classique plan *c*. Une croissance selon le plan *m* a été récemment rapportée [158] et a montré une amélioration importante de l'efficacité quantique externe liée sans doute à la réduction de la polarisation spontanée. Ce type de croissance sur des substrats non-polaires est par ailleurs une des pistes de recherches intéressantes pour les autres structures de cellules solaires et notamment celles à multijonction.

Une autre voie serait celle des structures à boîtes quantiques InGaN, voie encore très peu explorée. Un travail intéressant sur ces structures utiliserait le concept de bande intermédiaire qui permet d'augmenter les durées de vie des porteurs et l'efficacité quantique externe [159]. L'utilisation de boîtes quantiques permet aussi de moduler le seuil d'absorption non pas par la composition d'indium mais par la taille des boîtes [160]. Cette voie est encore à développer et son potentiel peut être particulièrement intéressant.

Structures à miroir à contraste d'indice Les structures à super-réseaux GaN/InGaN ou à puits/boîtes quantiques permettent d'envisager des structures de cellules solaires traitant partiellement le verrou de la croissance de couches épaisses avec une composition élevée d'indium. Néanmoins, si ces technologies viennent à être maîtrisées malgré les défis majeurs encore à lever, la complexité et le coût des étapes technologiques mises en œuvre les cantonneront à des applications de niche. Elle concurrenceront très difficilement les technologies III-V certes coûteuses mais ayant à ce jour les records de rendement que la technologie III-N est encore très loin

d'envisager d'atteindre. Une stratégie qui peut se révéler pertinente pour le solaire III-N est de développer les structures « simples » de cellules solaires InGaN, préservant ainsi le caractère « bas coût » permettant de concurrencer les technologies « couches minces » telle que celle du CIGS, en trouvant des stratégies pour réduire l'épaisseur de l'absorbeur. Une des stratégies est celle que nous proposons et qui sera présentée dans le chapitre 4 « Perspectives et projet scientifique » : l'inclusion de miroir à haut contraste d'indice (« High Contrast Grating mirror ») permettant de réduire l'épaisseur de l'absorbeur par effet Fabry Péro.

Chapitre 4

Perspectives et projet scientifique : design, élaboration et caractérisation de cellules solaires à bas coût et haut rendement

« Si l'on considérait une théorie comme parfaite et si l'on cessait de la vérifier par l'expérience scientifique, elle deviendrait une doctrine. »

Claude Bernard

Sommaire

4.1	Projet HECTOR : constats et objectifs	94
4.2	Couches minces d'InGaN : inclusion d'un miroir HCG (« High Contrast Grating »)	95
4.3	Couches minces à base d'éléments abondants	96
4.4	Projet HECTOR : équipe et moyens	99

4.1 Projet HECTOR : constats et objectifs

De l'expérience acquise depuis une dizaine d'années et synthétisée dans les chapitres précédents, nous avons tiré deux constats qui sont autant de verrous scientifiques et de voies de recherche passionnantes pour les cellules solaires en couches minces à haut rendement et bas coût.

Le premier constat est le fait que le développement de cellules solaires à base d'InGaN est actuellement freiné par l'impossibilité de réaliser, en utilisant les diverses technologies d'épitaxie, des couches épaisses (autour du micromètre) de qualité et de composition adaptées à la conversion photovoltaïque. Cela tient, comme expliqué au chapitre 3, au désaccord de maille avec le substrat, à la miscibilité GaN \leftrightarrow InN limitée, à la complexité des technologies mises en œuvre et aux spécificités du matériau.

Le deuxième constat tient au fait que le développement de cellules solaires en couches minces se fera dans la prochaine décennie avec de nouveaux matériaux qui doivent avoir potentiellement toutes les caractéristiques structurales, électriques et optiques nécessaires au photovoltaïque (l'InGaN a ce potentiel, même s'il est encore loin d'être exploité) mais ne contenir que des éléments abondants dans la croûte terrestre (ce qui n'est pas le cas de l'InGaN) et compatibles avec l'environnement (e.g. absence d'éléments toxiques et recyclage). De plus ils doivent pouvoir être élaborés avec des techniques bas coût. Avec l'alliage InGaN, même si à long terme on arrive à réaliser des cellules solaires performantes, le coût en sera très élevée par rapport aux autres filières du fait de la rareté du gallium et surtout de l'indium¹ et de la complexité des procédés de fabrication qui seraient alors mis en œuvre. Le même problème se pose pour le CIGS (Sélénure de Cuivre, d'Indium et de Gallium), technologie beaucoup plus mature que celle de l'InGaN mais fortement pénalisée par la rareté des éléments utilisés et pour laquelle des alternatives sont déjà à l'étude, dont certaines sont relativement fonctionnelles [163].

Dans ce cadre et pour contribuer à lever ces verrous, nous comptons mener notre projet de recherche qui s'articule autour de la simulation numérique, de la réalisation et de la caractérisation électrique et Raman de matériaux pour les cellules solaires en couches minces à haut rendement et bas coût. C'est le projet HECTOR (« High EfficienCy Thin films sOlaR cells ») que je dirige. Notre objectif est d'explorer deux voies de recherche, nouvelles stratégies pour les cellules InGaN et matériaux alternatifs, pour contribuer au développement de cellules solaires de nouvelle génération.

1. La quantité de gallium est estimée à 17 ppm dans la croûte terrestre et elle est très dispersée [161]. Celle de l'indium est estimée à 0.07 ppm dans la croûte terrestre et elle est aussi très dispersée [161], avec un prix qui a augmenté exponentiellement depuis le début des années 2000. L'épuisement des réserves actuelles d'indium devrait intervenir vers 2035 au rythme actuel de son exploitation [162].

4.2 Couches minces d'InGaN : inclusion d'un miroir HCG (« High Contrast Grating »)

La méthode que nous proposons pour contribuer à lever le premier verrou lié à l'épaisseur de l'InGaN est celle d'inclure un miroir haut contraste d'indice (HCG « High Contrast Grating » [164]) de manière à permettre une diminution des épaisseurs nécessaires des cellules solaires par effet Fabry Pérot, tout en conservant le rendement, ce qui pourrait permettre de réaliser des cellules solaires InGaN avec des contraintes technologiques réalistes. Nous comptons utiliser deux conceptions innovantes : les miroirs HCG intégrés à la cellule InGaN et les miroirs HCG extérieurs remplaçant le concentrateur.

Miroirs HCG intégrés à la cellule InGaN

Miroirs HCG intégrés à la cellule InGaN et aux procédés d'élaboration, comme illustré sur la figure 4.1 sur laquelle sont schématisées deux voies à explorer. La première voie consiste à réaliser sur la cellule InGaN un miroir de Bragg et à transférer ensuite la cellule sur un substrat conducteur et de réaliser en dernière étape le miroir HCG par gravure. La deuxième voie consiste à élaborer la cellule InGaN sur le miroir de Bragg sur GaN dopé N^{++} et à graver ensuite le miroir HCG. L'asymétrie du miroir HCG (lumière solaire totalement transmise vers la couche absorbante et réfléchi à l'intérieur de la structure) permettra une réduction importante de l'épaisseur nécessaire à l'absorption optimale du spectre solaire et donc de contribuer à lever l'un des verrous des cellules solaires InGaN. Cette méthodologie a déjà été utilisée avec succès au laboratoire sur des lasers à semi-conducteurs lors de la thèse de Christyves Chevallier dirigée par Nicolas Fressengeas [165]. Le savoir-faire acquis sera important pour l'appliquer aux cellules solaires InGaN, ce qui serait une première.

Miroirs HCG extérieurs remplaçant le concentrateur

Il s'agit dans ce cas de concevoir un miroir extérieur aux cellules InGaN qui remplacerait à la fois le concentrateur et les cellules Tandem, très coûteux. Au lieu de réaliser une structure Tandem, des cellules individuelles (PN, PIN, Schottky ou MIN) sont réalisées et optimisées, chacune pour une partie du spectre solaire. Un ensemble de miroirs HCG extérieurs convenablement orientés éclairera chacune des cellules dans sa gamme spectrale permettant d'augmenter considérablement le rendement global. Ces deux voies sont très nouvelles et, à notre connaissance, seule une thèse qui vient d'être soutenue à CalTech [166] et un article [167] en traitent.

Il s'agira pour nous d'étudier la propagation dans ces structures, pour les deux voies, intégrée et extérieure, et de procéder à l'optimisation croisée des propriétés optiques et des propriétés électroniques pour arriver à la conception de cellules solaires à haut rendement et faible coût en InGaN. Il s'agira *in fine* de permettre la réalisation expérimentale de ces structures optimisées à la fois par gravure lors du procédé d'élaboration des cellules et en externe en concentrateur.

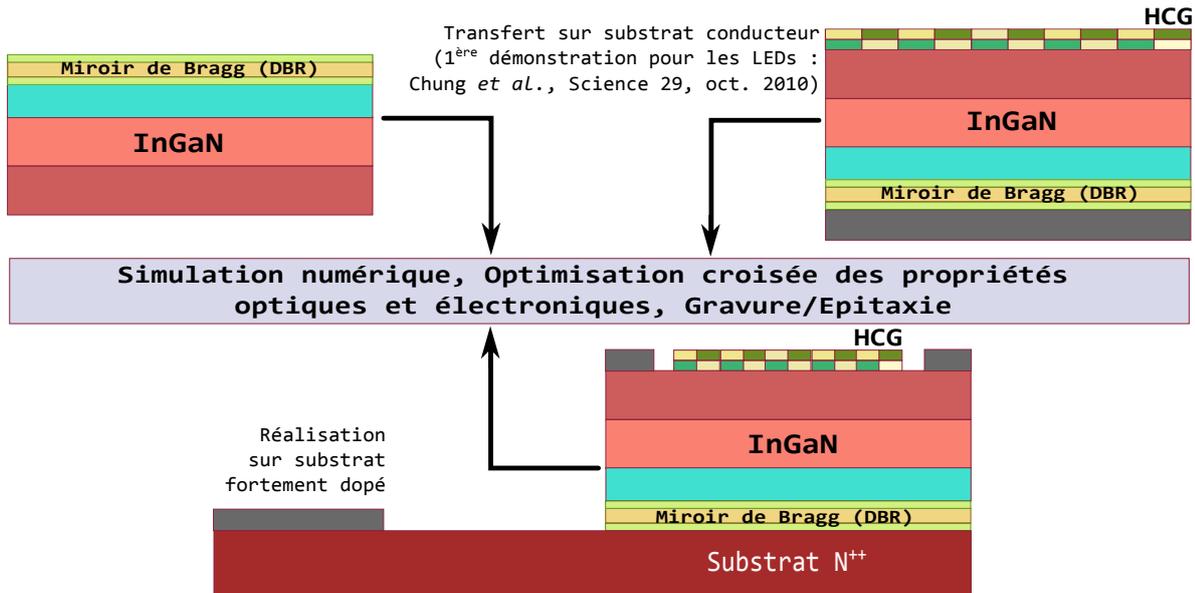


FIGURE 4.1 – Miroir HCG (High Contrast Grating) pour cellule solaire InGaN selon deux voies. Première voie : on réalise un miroir de Bragg sur la cellule InGaN, on transfère ensuite la cellule sur un substrat conducteur et on réalise enfin le miroir HCG par gravure. Deuxième voie : on élabore la cellule InGaN sur le miroir de Bragg sur GaN dopé N⁺⁺ et on grave ensuite le miroir HCG.

4.3 Couches minces à base d'éléments abondants

Cellules solaires à éléments abondants : vers le haut rendement et le bas coût

La deuxième voie de recherche concerne le développement de nouveaux matériaux à base d'élément abondants [168, 169], contrairement à l'InGaN dont l'élément rare indium a vu son prix s'envoler et ses ressources tarir à grande vitesse depuis une quinzaine d'années et dont les réserves connues s'épuiseront vers 2035 au rythme actuel de son exploitation [162].

Ces nouveaux matériaux alternatifs à l'InGaN, en plus de ne contenir donc que des éléments abondants, doivent posséder certains des avantages les plus importants de l'InGaN : absorption très élevée, résistance aux conditions extrêmes et possibilité de moduler la composition. Ils doivent aussi posséder un autre avantage, et non des moindres : celui de pouvoir être élaborés avec des techniques peu coûteuses si on les compare à l'épitaxie aux organométalliques ou aux techniques sous ultra-vide.

Notre objectif est de conjuguer les compétences acquises en technologie des semi-conducteurs, conception, simulation numérique, caractérisation électrique et Raman pour élaborer, étudier et optimiser ces matériaux abondants pour les cellules solaires. Un aspect important de ce volet du projet sera le développement d'une méthode d'élaboration de ces matériaux à la fois « bas coût » et à « large spectre » (i.e. permettant d'élaborer plusieurs types de matériaux). Une technique que nous envisageons de développer au laboratoire à court terme est la pulvérisation « spray pyrolysis ». Cette méthode d'élaboration présente d'indéniables avantages pour notre projet :

bas coût, versatilité, reproductibilité, qualité des couches déposées si les procédés sont maîtrisés, « basse » température (moins de 500 degrés Celsius) et potentiel de transfert technologique élevé.

Cette technique de « spray pyrolysis » s'est avérée particulièrement intéressante dans le développement de nouveaux matériaux pour le photovoltaïque et notamment d'un alliage qui fait actuellement l'objet d'un effort de recherche intense : le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [168]. Le CZTS, comme d'autres alliages de la famille k esterite, présente potentiellement trois avantages primordiaux dans cette filiere couches minces : il ne contient que des éléments abondants, il peut être  elabor e par de nombreuses techniques bas coût, telle que le « spray pyrolysis », et il possède des caractéristiques électroniques et physiques (absorption très élevée, largeur de bande interdite idéale pour le photovoltaïque, paramètres de transport adapt es, réalisation aisée des dispositifs utilisant des technologies existantes, etc.) permettant de réaliser potentiellement des cellules solaires avec un rendement  elev e. Un certain nombre de verrous limitent encore le développement de ce matériel et les lever constitue l'objectif des travaux de recherche pour les prochaines années. Parmi ces verrous, une densité de défauts encore importante qui impacte encore très fortement le rendement des cellules solaires, des interfaces (notamment entre le CZTS et le molybdène qui constituent le contact arrière) peu maîtrisées, l'utilisation de couches tampon telles que celles à base de CdS (contenant du cadmium, toxique) ou d' In_2S_3 (contenant de l'indium, élément rare).

Cellules solaires à éléments abondants : design et simulation, élaboration, caractérisation et technologie

Le travail de recherche soutenu qui doit être men e concerne à la fois le développement des procédés d'élaboration qui seront bas es, dans notre projet, sur des techniques robustes et à bas coût telle que le « spray pyrolysis », et la caractérisation et l'étude des mécanismes de conduction, encore très peu explor es, et de leur corrélation avec les propriétes structurales. En outre, un travail de modélisation doit être menée afin de mieux comprendre ces mécanismes et de concevoir le composant final. Et enfin, des procédés technologiques (traitement de surface, dépôt et optimisation des contacts, recuit rapide, entre autres) doivent être mis au point pour réaliser et tester le composant final. Il y a un très important potentiel concernant les quatre aspects :

- **élaboration de matériaux** avec la mise au point du bâti et le développement de procédés matériaux permettant d'atteindre une qualité et une homog enit e des couches minces permettant de réaliser la cellule solaire à haut rendement. Un travail méticuleux sera menée pour étudier et *in fine* maîtriser l'influence des paramètres de dépôt : température du substrat, concentration des précurseurs, flux et atmosphère dans la chambre de croissance.
- ** tude des propriétes électriques** avec l'utilisation des moyens de caractérisation de la plateforme CAREL présentée dans le chapitre 1 : effet Hall / van der Pauw, $I(V)$, $C(V)$, spectroscopies d'admittance et de photocourant. L'étude des défauts sera particul erement cruciale et sera menée en utilisant notamment les spectroscopies d'admittance et de photocourant. Les corrélations avec les propriétes optiques et structurales, déduites des mesures Raman et d'absorption, seront étudiées.

- **Conception et simulation numérique** avec l'étude des mécanismes de transport en lien avec les procédés d'élaboration et conception de nouvelles structures. Les méthodologies et logiciels que nous avons développés, présentés dans le chapitre 3, seront mis en œuvre et adaptés pour ces nouveaux matériaux. Les méthodologies du premier volet du projet HECTOR, qui concerne l'intégration de miroirs à haut contraste d'indice permettant d'optimiser l'absorption dans la couche active, peuvent aisément être adaptées pour ces nouveaux matériaux.
- **Technologie des dispositifs** avec la mise au point de procédés de fabrication de la cellule solaire. La structure multicouches peut être réalisée dans le bâti de « spray pyrolysis » qui doit être adapté pour ce faire. Le contact avant en ZnO peut ainsi être déposé avec la même technique que la couche absorbante. Les procédés de réalisation de contacts ohmiques, avec des étapes de traitement et de recuit rapide, seront développés. Nous envisageons aussi de réaliser des cellules solaires Schottky ou MIN sur CZTS (ou alliage similaire) telles que celles sur InGaN que nous avons étudiées par simulation numérique et présentées dans le chapitre 3. L'avantage crucial serait de remplacer la couche de CdS, avec des contraintes technologiques fortes.

Les perspectives qui seront ouvertes par ce projet sont prometteuses en terme de développement de réseau de collaborations scientifiques nationales et internationales, en disposant d'une plateforme d'élaboration de couches minces pour le photovoltaïque, et en terme de transfert technologique et de relations avec les industriels.

Ce travail de recherche passionnant en simulation, caractérisation et en élaboration sera l'une des clés du succès de ce projet HECTOR sur le développement de cellules solaires. La maîtrise des outils de conception et de simulation permet un gain en temps considérable et une meilleure compréhension permettant de cibler plus efficacement les objectifs en termes d'élaboration. La maîtrise des outils de caractérisation (électrique et Raman) permet d'adapter et d'optimiser les procédés d'élaboration avec des méthodes expérimentales éprouvées et précises. En plus de la caractérisation électrique, nous mettrons aussi en œuvre les outils développés en caractérisation de semi-conducteurs par la spectroscopie Raman. Nous disposons au laboratoire de spectromètres Raman particulièrement performants avec d'excellentes résolutions, spectrale (moins de 0.5 cm^{-1}) et spatiale (autour de $1 \mu\text{m}$). La cartographie à l'échelle micrométrique du matériau semi-conducteur est particulièrement riche et utile à l'élaboration, car elle permet, moyennant un travail de modélisation, de calibration et de corrélation avec d'autres techniques (électriques et structurales notamment), d'étudier la distribution spatiale en composition et en dopage du matériau élaboré, d'accéder aux contraintes, aux défauts structuraux et à l'orientation des couches. Un exemple de telles études de cartographie Raman sur des semi-conducteurs a été présenté dans le chapitre 1.

4.4 Projet HECTOR : équipe et moyens

Pour mener à bien le projet HECTOR et développer ses deux volets, une équipe de quatre enseignants-chercheurs spécialistes des semi-conducteurs et de l'optique sera épaulée par des stagiaires de Master, notamment issus de la nouvelle mention Physique Appliquée et Ingénierie Physique (PAIP) dont je suis le responsable de l'unique parcours Photonique et Optique des Matériaux (POM), ainsi qu'un(e) chercheur(se) dans le cadre d'une thèse de Doctorat prévue pour 2018, avec, en outre, des collaborations déjà engagées ou à développer avec d'autres laboratoires.

Nous disposons de moyens matériels et logiciels pour mener à bien ce projet :

- Design et simulation numérique : méthodologies d'optimisation et de conception de cellules solaires et le logiciel SLALOM, présentés dans le chapitre 3. Ces moyens seront adaptés à ces nouveaux matériaux avec toujours le même objectif : l'utilisation d'algorithmes rigoureux et de modèles physiques empiriques pour obtenir des résultats réalistes et utilisables pour la réalisation expérimentale des dispositifs. SLALOM sera étendu avec l'utilisation de méthodes d'optimisation globales, notamment bayésiennes. Nous disposons de serveurs avec la puissance nécessaire pour les calculs particulièrement lourds de simulation numérique de structures semi-conductrices.
- Caractérisation électrique : plateforme CAREL, présentée dans le chapitre 1, avec ses bancs effet Hall / van der Pauw, $I(V)$, $C(V)$, spectroscopies d'admittance et de photocourant. Les moyens de CAREL seront étendus avec la mise en œuvre d'un simulateur solaire et la mise à jour du banc de photocourant.
- Technologie et réalisation de la cellule solaire : bâtis de dépôt de contact par évaporation et pulvérisation. La mise en place actuellement d'un four de recuit rapide permettra de disposer d'un équipement complet de réalisation de contacts.

Le développement d'une plateforme d'élaboration, qui fait l'objet actuellement de demandes de financement, nous permettra de disposer d'un ensemble complet contribuant au développement de cette filière à très haut potentiel. Nous aurons ainsi la possibilité de contrôler l'ensemble de la chaîne, de l'élaboration à la caractérisation en passant par la modélisation et la simulation numérique, ce qui permettra de mener une action globale incluant une stratégie d'élaboration des matériaux claire, efficace et pérenne.

Annexe A

Curriculum Vitæ

« Une instruction qu'on reçoit sans la transmettre forme des esprits sans dynamisme, sans autocritique. »

Gaston Bachelard

A.1 État-civil et situation administrative

Nom : HAMADY
Prénom : Sidi
Âge : 42 ans
Situation familiale : Marié, père de trois enfants nés en 2007, 2009 et 2013
Nationalité : Française
Adresse : LMOPS, CentraleSupélec, 2 rue Edouard Belin, 57070 Metz
E-mail & Téléphone : sidi.hamady@univ-lorraine.fr & 03 72 74 88 11
Corps : Maître de conférences depuis le 1^{er} février 2005, HDR
Université de Lorraine
Composante : UFR SciFA, laboratoire de rattachement : LMOPS
Section CNU : 63 Génie électrique, électronique, photonique et systèmes
Google Scholar : <https://scholar.google.fr/citations?hl=fr&user=wiG0tpEAAAAJ>
ORCID : <http://orcid.org/0000-0002-0480-6381>
ResearcherID : <http://www.researcherid.com/rid/C-8386-2016>
HAL : <https://cv.archives-ouvertes.fr/sidi-ould-saad-hamady>
Ancien nom officiel : OULD SAAD OULD HAMADY
(changé par décret de naturalisation)

A.2 Diplômes et post-doctorat

- Habilité à Diriger des Recherches (HDR). HDR, spécialité Physique, soutenue à l'université de Lorraine le 01/12/2017 sur la simulation numérique et la caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour les détecteurs ultraviolet et les cellules solaires. HDR préparée

au Laboratoire de Matériaux Optiques, Photonique et Système (LMOPS, université de Lorraine et CentraleSupélec). Membres du jury : Guilhem Almuneau (rapporteur), Nicolas Bertru (rapporteur), Xavier Letartre (rapporteur), Chantal Fontaine (présidente), Nicolas Fressengeas (examinateur) et Hervé Rinnert (examinateur). École doctorale 409 Énergie, Mécanique et Matériaux (EMMA).

- Chercheur contractuel au CNRS au Laboratoire de Physique et Application des Semi-conducteurs (PHASE, devenu par la suite ICube) en collaboration avec le Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) d'octobre 2003 à novembre 2004. Mise en œuvre de méthodes de caractérisation de cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques.
- Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'université Paris VI et à l'université Versailles-Saint-Quentin-En-Yvelines (63^{ème} section), de septembre 2001 à août 2003. Enseignement en électronique, informatique et physique des composants et recherche au Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP, devenu GeePs) en caractérisation de semi-conducteurs pour les cellules solaires.
- Docteur en Électronique. Thèse de Doctorat soutenue à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) le 19/12/2001 sur la caractérisation électrique par spectroscopies d'admittance et de photocourant d'hétérostructures semi-conductrices et application aux transistors bipolaires à hétérojonction InGaP/GaAs et aux cellules solaires à haut rendement CdS/CIGS. Sous la direction de M. Denis Mencaraglia, DR CNRS, au LGEP (devenu GeePs) avec comme financement une allocation de recherche du Ministère. Membres du jury : Georges Alquié (président), Denis Mencaraglia (directeur de thèse), Olivier Bonnaud (rapporteur), Paul-Alain Rolland (rapporteur), Sylvain Delage (examinateur), Zakaria Djebbour (examinateur) et Jean-François Guillemoles (examinateur). Ecole doctorale 391 Sciences Mécaniques, Acoustique et Électronique (SMAE).
- Ingénieur de l'École Supérieure d'Électricité (Supélec), spécialité en Physique des composants électroniques à Gif-sur-Yvette. Diplômé en juillet 1998. Travail de fin d'études sur la dynamique des excitons dans les boîtes quantiques InAs / GaAs par la photoluminescence résolue en temps.

A.3 Activités de recherche

Domaine de recherche en quelques mots-clés : Semi-conducteurs ; couches minces ; simulation numérique ; caractérisation électrique ; caractérisation optique ; hétérostructures ; cellules solaires ; photodétecteurs.

- Caractérisation électrique et simulation numérique de couches minces semi-conductrices pour les applications optoélectroniques, et en particulier les nouveaux matériaux III-N pour la photo-détection et la conversion photovoltaïque, avec le développement de méthodes de caractérisation et de simulation numérique :

- Conception et montage de la plateforme de caractérisation électrique CAREL avec : (i) bancs de mesures I-V, C-V, van der Pauw / effet Hall pour l'étude des phénomènes de transport et des profils de dopants ; (ii) bancs de spectroscopies d'admittance et de photocourant pour l'étudier des mécanismes de conduction et des pièges.
- Mise en évidence pour la première fois des propriétés électriques exceptionnelles du nitrure de bore et de gallium (BGaN), qui a ouvert la voie à des projets nationaux et internationaux afin de développer les applications qui découlent de cette découverte.
- Développement de la thématique simulation numérique de cellules photovoltaïques utilisant le nitrure d'indium et de gallium (InGaN), avec l'utilisation d'une méthodologie alliant l'utilisation de modèles empiriques et le développement de méthodes d'optimisation mathématique utilisées pour la première fois dans ce domaine.
- Conception de dispositifs de cellules solaires InGaN innovants, notamment la structure Schottky MIN ne nécessitant pas de dopage P, l'un des verrous de cette filière.
- Etude quantitative et précise de l'effet des défauts et de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans les cellules InGaN à multijonction.

- Direction de projets de recherche financés : projet « jeune chercheur », projet exploratoire pluridisciplinaire (PEPS-CNRS 2008), projets Région (2006-2009 puis 2013-2014 et 2014-2015), projet de valorisation non-économique (2017), et participation à des projets nationaux et internationaux (ANR, collaborations France/Etats-Unis, France/Algérie, ...).
- Co-encadrement de quatre thèses dont trois soutenues et une quatrième en cours de finalisation. Encadrement et co-encadrement de 9 stagiaires de Master.
- Publications : 30 articles dans des revues internationales à comité de lecture, 39 conférences internationales avec comité de sélection, 13 conférences nationales, 1 logiciel et 2 enveloppes Soleau.

Google Scholar **wiG0tpEAAAAJ**

<https://scholar.google.fr/citations?hl=fr&user=wiG0tpEAAAAJ>

ORCID **0000-0002-0480-6381**

<http://orcid.org/0000-0002-0480-6381>

ResearcherID **C-8386-2016**

<http://www.researcherid.com/rid/C-8386-2016>

HAL **sidi-ould-saad-hamady**

<https://cv.archives-ouvertes.fr/sidi-ould-saad-hamady>

A.4 Activités d'enseignement

J'enseigne à l'UFR SciFA en Licences EEA et Physique, en Master Physique (M1 et M2) et en Master Mesure et Traitement de l'Information (MTI). En 2016-2017, mon service annuel a été de 292 heures équivalent TD. Mon enseignement concerne les matières suivantes :

Électronique analogique, Semi-conducteurs, Caractérisation, Outils numériques :

- Électronique, composants (diodes, transistors), quadripôles et circuits (Cours, TD et TP).
- Matériaux pour l'électronique en L3 EEA (TD) et Phénomènes de transport (TP).
- Méthodes de caractérisation et travaux expérimentaux en M1 et M2 Physique : dispositifs de l'optoélectronique, caractérisations électrique et optique (Cours, TD et TP).
- Outils numériques pour la physique en Licence PC (TP).

Mesure, instrumentation et informatique :

- Acquisition et traitement des signaux en L3 PC (Cours, TD et TP).
- Initiation à LabVIEW (logiciel standard en instrumentation et contrôle) en L3 EEA et M1 Mesure et Traitement de l'Information (Cours et TP), Langage C et Python.

Encadrement de stages au laboratoire (BTS, IUT, Licence EEA, Master Physique) sur l'instrumentation et la mesure et suivi des stages en entreprise des étudiants.

A.5 Responsabilités administratives et expertise

- Préparation du futur Master Physique Appliquée et Ingénierie Physique (PAIP), futur responsable de l'unique parcours type Photonique et Optique pour les Matériaux (2018-2022).
- Participation à l'élaboration de la nouvelle maquette de la licence de Physique et de la licence EEA pour le prochain contrat 2018-2022.
- Membre élu du Conseil de laboratoire LMOPS depuis janvier 2017.
- Rapporteur dans les commissions d'avancement de MCF HC depuis 2012.
- Reviewer pour les revues internationales *Optical and Quantum Electronics*, *Journal of Photonics for Energy*, *Archives of Metallurgy and Materials*, *Journal of Nanophotonics*, etc.
- Membre élu du Conseil de la Formation 2012-2017.
- Participation à l'élaboration de la maquette de la licence EEA pour le contrat 2013-2017.
- Correspondant formation du laboratoire de 2007 à 2009.
- En charge des appels d'offres CNRS du laboratoire de 2006 à 2008.
- Membre de la commission communication de l'UFR SciFA 2006-2007.
- Organisateur de la journée des métiers (09/11/2006) de l'UFR SciFA.

Annexe B

Doctorats encadrés

Sont listées ici uniquement les thèses de Doctorat que j'ai co-encadrées à 50% et plus. J'ai aussi participé de façon informelle, avec un pourcentage moindre, aux travaux de doctorants du laboratoire et, parmi les plus récents, ceux de M^{lle} Rawdha Dekhili pour la partie de sa thèse sur la caractérisation électrique de cristaux pour l'optique, et ceux de M^{lles} Fatima Zohra Bedia et Asma Bedia sur l'étude du ZnO.

Doctorat.1

M. Abdouwahab Adaine, en thèse à l'université de Lorraine, avec un financement de l'École doctorale EMMA, depuis octobre 2014 et préparant actuellement sa soutenance. Sa thèse, que je co-encadre, à 50%, avec Nicolas Fressengeas, porte sur la simulation numérique de cellules solaires en InGaN. Ce travail, dans un domaine, celui des cellules solaires en InGaN, encore très en amont a permis de concevoir de nouvelles structures de cellules solaires (la MIN pour « Metal/Intrinsic/N ») et d'étudier des structures complexes à multijonction en mettant en œuvre des méthodes rigoureuses et des modèles empiriques précis. M. Adaine est actuellement Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à l'université de Lorraine – UFR SciFA et au sein de notre laboratoire et prépare parallèlement sa soutenance de thèse.

Doctorat.2

M. Joris Huguenin, en thèse d'octobre 2012 à décembre 2015 (soutenue le 10/12/2015). Cette thèse, que j'ai co-encadrée, à 50%, avec Patrice Bourson, portait sur l'application de la spectroscopie Raman à l'analyse de la pollution de l'eau. Mon encadrement a concerné particulièrement la partie analyse et exploitation des spectres Raman, tandis que Patrice Bourson apportait son savoir-faire sur l'application du Raman aux polluants de l'eau. Cette thèse était sur un projet industriel (BioCapTech) financé par la Région Lorraine via son agence de mobilisation économique (AME) et impliquant huit laboratoires et un industriel. M. Huguenin a obtenu le prix « Protection de l'environnement » lors de la 2^{ème} édition du Challenge Écologique et Technologique en 2013. M. Huguenin a été recruté dès la fin de sa thèse comme ingénieur de recherche par la société InvaTech.

Doctorat.3

M. D'Havh Boumba Sitou, en thèse de novembre 2007 à mars 2012 (soutenue le 06/03/2012). Cette thèse, que j'ai co-encadrée, à 50%, avec Nicolas Fressengeas, portait

sur l'utilisation d'automates cellulaires pour la résolution de problèmes physiques liés, d'une part, aux détecteurs UV en GaN et, d'autres part, à la photoréfractivité dans l'InP. L'application des automates cellulaires aux équations couplées du transport dans les semi-conducteurs est particulièrement délicate à la fois du fait de la complexité de la physique en jeu et du fait de la difficulté des problèmes mathématiques. Cette thèse avait été financée par la Région Lorraine. M. Boumba Sitou travaille depuis la fin de sa thèse au Canada.

Doctorat.4

M. Tewfik Baghdadli, en thèse de septembre 2006 à juillet 2009 (soutenue le 10/07/2009). Cette thèse était en cotutelle entre l'université de Lorraine et l'université de Tlemcen en Algérie, cette dernière l'ayant financé (M. Baghdadli y était Maître assistant au début de sa thèse). J'ai assuré la quasi-totalité de son encadrement et il a effectué tout son travail de thèse sur la plateforme CAREL que j'ai montée au laboratoire. Le co-responsable du côté de l'université de Tlemcen fût M. Boumediène Benyoucef, directeur du laboratoire URMER à Tlemcen. Le travail de M. Baghdadli portait sur la caractérisation électrique de semi-conducteurs III-N et plus spécifiquement le BGaN. Ce travail entièrement expérimental incluait à la fois la réalisation des dispositifs et leur caractérisation électrique par les mesures courant-tension et les mesures van der Pauw / effet Hall en fonction de la température. Il a pu aussi bénéficier des moyens du centre de compétences MiNaLor de l'Institut Jean Lamour pour réaliser des dispositifs Métal/Semi-conducteur/Métal micrométriques qu'il a étudiés avec les moyens de la plateforme CAREL. M. Baghdadli a été promu à la fin de sa thèse comme Maître de conférences à l'université de Tlemcen où il était Maître assistant.

Formation « encadrer un doctorant » J'ai suivi une formation « encadrer un doctorant » en 2015 (14 heures) et 2016 (14 heures) organisée par l'université de Lorraine pour la première fois. Étant convaincu que ce type de formation est d'un intérêt primordial, même pour un encadrant expérimenté, et devrait être régulièrement proposé car il permet de formaliser les pratiques d'encadrement que nous avons déjà (réunions d'avancement hebdomadaires, bilan trimestriel, séminaires internes, suivi des compétences, etc.) ou que nous découvrons (e.g. outils de gestion d'avancement) et de partager des expériences avec des directeurs de thèse venant d'horizons différents. On en sort enrichi par cet échange en étant conforté dans la nécessité de mettre le doctorant (ou tout autre chercheur en formation) au centre du dispositif en lui permettant non seulement d'acquérir une expertise dans son domaine, de valoriser ses travaux, mais aussi d'évoluer au sein du laboratoire sur un pied d'égalité avec les chercheurs plus expérimentés. C'est une expérience à renouveler car les outils évoluent, les méthodes changent et les expériences s'enrichissent.

Annexe C

Stages de recherche encadrés

Ne sont listés ici que les stages de recherche que j'ai co-encadrés à 50% et plus (à l'exception d'un stage que j'ai encadré à 40%) et uniquement ceux de niveau Master. J'ai aussi participé de façon informelle, avec un pourcentage moindre, aux travaux d'autres stagiaires de Master au laboratoire et, en particulier, pour les aspects liés à l'instrumentation, à la caractérisation électrique et à la modélisation.

Stage.1

M^{lle} Farah Jammal, étudiante en Master de Physique de la Matière Condensée à l'université Libanaise, a effectué un stage de cinq mois au laboratoire, de mars à juillet 2017. Je l'ai co-encadré, à 50%, avec Michel Aillerie sur la caractérisation des propriétés électro-optiques de GaN, ouvrant d'autres perspectives d'application du GaN en optique. Ce sujet est très peu exploré et les résultats obtenus sont encourageants puisque nous disposons désormais d'un banc fonctionnel et fiable de mesure de coefficients électro-optiques de semi-conducteurs et des outils de modélisation permettant de l'exploiter.

Stage.2

M^{lle} Rania Mezouari, étudiante en Master de Physique, parcours Photonique et Optique pour les Matériaux à l'université de Lorraine, qui a effectué un stage de huit semaines de janvier à mars 2017 sur l'inclusion d'un miroir à réseaux à haut contraste d'indice (HCG) dans une cellule solaire InGaN pour optimiser l'absorption dans le cas de couches très minces d'InGaN. Ce travail préliminaire, que j'ai co-encadré, à 50%, avec Nicolas Fressengeas, qui se situe dans un domaine très porteur et quasiment inexploré, est l'un des volets de notre projet de recherche actuel.

Stage.3

M. Karim Manamanni, étudiant en Master de Physique, parcours Photonique et Optique pour les Matériaux à l'université de Lorraine, qui a effectué un stage de huit semaines de janvier à mars 2016 sur la modélisation de la propagation optique dans les cellules solaires InGaN, et que j'ai co-encadré, à 50%, avec Nicolas Fressengeas. Il a utilisé la méthode « Transfer Matrix » pour analyser la distribution optique dans une cellule solaire en fonction de l'épaisseur et de l'indice. Ce travail est important pour l'optimisation de la propagation dans les cellules solaires InGaN où l'épaisseur constitue l'un des verrous actuels.

Stage.4

M^{lle} Asma Said, étudiante à la Faculté des sciences de Monastir, que j'ai co-encadrée, à 40%, avec Nicolas Fressengeas (40%) et Jean-Paul Salvestrini (20%) durant un stage de dix semaines entre septembre et novembre 2013 sur les calculs *ab initio* des propriétés structurales et électroniques de l'AlGaN et de l'InGaN. Ces calculs peuvent s'avérer intéressants pour des alliages pour lesquels on a peu de mesures des paramètres structuraux dans une large gamme de composition.

Stage.5

M. Mohamed Rafik Doulache, étudiant en Master Physique et Ingénierie des Matériaux pour la Microélectronique et les Nanotechnologies à l'université Montpellier 2, que j'ai encadré à 100% durant son stage de cinq mois, de février à juillet 2011, sur la mise en œuvre d'un banc de caractérisation utilisant la technique SSPG (« Steady-State Photocarrier Grating »).

Stage.6

M^{lle} Yasmina Boucherfa, de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie. J'ai encadré à 100% cette étudiante durant un stage de trois mois, d'avril à juillet 2008, sur la modélisation des phonons du GaN et corrélation avec les données expérimentales obtenues par spectroscopie Raman.

Stage.7

M^{lle} Mama Bouchaour, de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie, que j'ai co-encadrée, à 50%, avec Nabila Maloufi (laboratoire LETAM, intégré depuis dans le LEM3), durant un stage de deux mois, d'avril à juin 2006, sur la caractérisation de couches de GaN par spectroscopie Raman.

Stage.8

M. Tewfik Baghdadli, de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie, que j'ai encadré à 100% durant un stage de deux mois, d'avril à juin 2006, sur la caractérisation électrique par van der Pauw / effet Hall de couches de GaN. J'ai par la suite encadré M. Baghdadli en thèse, de septembre 2006 à juillet 2009.

Stage.9

M. Abdelkhalek Elmoussaouy, étudiant en DEA Plasmas, Optique, Optoélectronique et Micro-nanosystèmes (devenu par la suite Master de Physique). J'ai encadré cet étudiant pour la quasi-totalité de son stage, de février à juillet 2005, durant lequel il a travaillé sur la caractérisation Raman de couches de GaN déposées sur saphir.

Annexe D

Projets financés

Projet.1

SLALOM (SoLAr ceLl multivariate OptiMizer). Financé en 2017 par l'université de Lorraine dans le cadre d'un appel à projets valorisation non-économique. Il s'agit d'ouvrir aux chercheurs dans le domaine des matériaux et composants photovoltaïques le logiciel SLALOM que nous avons développé pour l'optimisation de cellules solaires InGaN, en permettant un accès libre au code selon une méthodologie facilitant son utilisation et son évolution. Ce financement, à hauteur de 7000 € environ sur un an permet d'étendre notre base matérielle et logicielle avec l'acquisition d'un nouveau serveur de calcul et de nouveaux modules logiciels permettant d'appliquer SLALOM à d'autres types de cellules solaires et d'intéresser le plus grand nombre de chercheurs. Je dirige ce projet sur lequel je travaille en ce moment avec Nicolas Fressengeas. Un étudiant de Master ou un élève-ingénieur y travaillera aussi.

Projet.2

Porphyrines, pour l'étude de molécules biosynthétiques (porphyrines), et identification de leurs propriétés optiques, financé par la Région Lorraine en 2013/2014 puis reconduit en 2014/2015, pour environ 20000 € par an. L'objectif de ce projet fut d'identifier les propriétés optiques de couches minces de porphyrines et de réaliser des dispositifs optoélectroniques. Les couches furent réalisées par « spin-coating » au laboratoire et nous avons pu mettre en évidence un effet photovoltaïque en utilisant le banc de photocourant de la plateforme CAREL. Nous avons déposé une enveloppe Soleau décrivant le procédé mis au point. Ce projet, que je dirigeais, a impliqué aussi Samuel Margueron et Frédéric Genty du LMOPS et Frédéric Aubriet du Laboratoire de Chimie Physique - Approche Multiéchelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC).

Projet.3

BioCapTech financé par la Région Lorraine sur trois ans (2012-2015) via son agence de mobilisation économique (AME) et impliquant sept laboratoires de l'université de Lorraine et du CNRS et un industriel. Ce projet qui a bénéficié d'un financement de 3.5 millions d'euros avait pour objectif de mettre au point des procédés de libération contrôlée de molécules algicides dans les plans d'eau et les lacs. Nous y avons contribué avec Patrice Bourson et un doctorant, Joris Huguenin, que nous avons encadré sur la spectroscopie

Raman, l'analyse et le traitement de spectres et le développement d'un capteur Raman.

Projet.4

ANR NewPVonGlass (Nitrures iii-v déposés sur verre pour un Watt PhotoVOLtaïque intégré à l'habitat bas coût et très haut rendement) financé sur 3 ans (2008-2011, Programme ANR Habitat Intelligent et Solaire (HABISOL)) à hauteur d'environ 850000 €. Il inclut un consortium de quatre laboratoires nationaux et un industriel. Ma contribution à ce projet fut dans l'aspect caractérisation électrique et instrumentation. J'ai par la suite coordonné une nouvelle ANR (nommée NOVAGAINS) en 2011, qui était la suite de NewPVonGlass, qui n'a pas été financée en 2011 mais qui a finalement été acceptée en 2012, la coordination de cette ANR étant assurée à son ultime resoumission par un partenaire parisien et avec un nouveau consortium dont je ne faisais plus partie.

Projet.5

SSPG financé par la Région Lorraine en 2010 pour la mise en œuvre d'un banc de caractérisation de la durée de vie de porteurs minoritaires par SSPG (« Steady-State Photocarrier Grating ») dans les composants III-N. J'ai dirigé ce projet avec un financement d'environ 20000 € couvrant l'acquisition de l'optique adaptée à la gamme spectrale UV et de l'instrumentation électronique.

Projet.6

Photodétecteur UV financé par le CNRS dans le cadre d'un projet PEPS (Projet Exploratoire Premier Soutien) en 2008/2009 à hauteur d'environ 20000 €. Ce projet faisait suite au travail que j'avais initié au laboratoire sur la réalisation de structures Métal/Semi-conducteur/Métal à base de GaN et de B_{0.2}GaN. Il s'agissait de réaliser un photodétecteur ultraviolet « solar blind » à base de ces matériaux III-N en utilisant les procédés de réalisation développés au laboratoire et les moyens de la plateforme CAREL. J'ai dirigé ce projet, auquel ont participé des membres de l'Unité Mixte Internationale (UMI) Georgia-Tech Lorraine (GTL) / CNRS et de l'Institut Jean-Lamour avec le centre de compétences MiNaLor. Ce projet a permis par la suite le développement d'autres projets à l'UMI GTL / CNRS sur la détection.

Projet.7

Photocourant modulé financé par la Région Lorraine en 2009/2010 à hauteur de 25000 €. Dans ce projet, que j'ai dirigé, il s'agissait d'étendre la plateforme CAREL en y incluant un banc de photocourant modulé indispensable à l'étude des détecteurs UV et des cellules solaires.

Projet.8

ANR GABORE (Épitaxie de composés semi-conducteurs borés (III-B)-N pour applications en Hyperfréquence et optoélectronique) financé sur 3 ans (2007-2010) à hauteur de 435000 €. L'objectif de ce projet avait été d'incorporer le bore dans GaN (formant le ternaire B_{0.2}GaN) et dans AlN (formant le ternaire BAIN) afin d'éliminer le désaccord de

maille et donc de lever l'un des verrous de ces matériaux III-N. Les deux volets importants de ce projet furent la mise en œuvre de procédés d'élaboration par MOVPE de ces alliages et leur caractérisation structurale et électrique. J'ai participé à cette ANR pour les aspects de caractérisation électrique et Raman du BGaN sur substrat AlN avec les moyens de la plateforme CAREL et ceux de la plateforme Raman.

Projet.9

Thèse de Doctorat, projet financé en 2007/2010 par la Région Lorraine à hauteur de 50% (l'autre moitié étant financée sur les fonds propres du laboratoire). Il s'agissait de la thèse de D'Havh Boumba Sitou sur l'utilisation d'automates cellulaires pour la résolution de problèmes physiques liés aux détecteurs UV et à la photoréfractivité dans l'InP.

Projet.10

Subvention de la Région Lorraine en 2005 dans le cadre d'un appel d'offres d'aide à l'installation de nouveaux enseignants-chercheurs, à hauteur de 30000 €. J'ai soumis cette demande à ma nomination en février 2005 afin de démarrer mon projet de mise en œuvre de la plateforme CAREL qui fut par la suite complétée par d'autres financements.

Annexe E

Activités d'enseignement, d'administration et d'expertise

E.1 Activités d'enseignement

J'enseigne à l'UFR Sciences Fondamentales et Appliquées (SciFA) en Licences EEA, PC, en Master Physique (M1 et M2) et en Master Mesure et Traitement de l'Information et à l'UFR Mathématiques-Informatique-Mécanique au sein du portail Maths-Info-EEA. Mon service annuel varie entre environ 200 et 290 heures équivalent TD (en 2016-2017 il a été de 292 heures équivalent TD). Les matières enseignées concernent les thèmes suivants :

- **Électronique** : Électronique analogique, Logique, composants (diodes, transistors), quadripôles et circuits linéaires (Cours, TD et TP).
- **Semi-conducteurs, Caractérisation** : Matériaux pour l'électronique en L3 EEA (TD) et Phénomènes de transport (TP).
- **Méthodes de caractérisation et travaux expérimentaux** en M1 et M2 Physique : dispositifs de l'optoélectronique, caractérisations électrique et optique (Cours, TD et TP) et outils numériques pour la physique en Licence PC (TP).
- **Mesure, instrumentation et informatique industrielle** : Acquisition et traitement des signaux en L3 PC (Cours, TD et TP) : capteurs, conditionneurs, amplificateurs de mesure, traitement du signal, méthodes de correction, processeur numérique. Initiation à LabVIEW (logiciel standard en instrumentation et contrôle) en L3 EEA et M1 Mesure et Traitement de l'Information (Cours et TP).
- **Encadrement d'étudiants en stage** au laboratoire (BTS, IUT, Licence, Master Physique) sur l'instrumentation et la mesure. Suivi des stages en entreprise des étudiants.

Le tableau ci-dessous récapitule la répartition de mes heures d'enseignement des quatre dernières années et la répartition prévisionnelle pour 2017/2018.

Heures en équivalent TD				
Année	CM & CI	TD	TP	Total
2017/2018 (prévisionnel)	199	24	12	235
2016/2017	197	59	36	292
2015/2016	199	24	41	264
2014/2015	122	16	76	214
2013/2014	94	80	80	254

Master de Physique Appliquée et Ingénierie Physique Dans le cadre de la prochaine contractualisation 2018-2022 nous avons conçu et proposé à la création une nouvelle mention : le Master de Physique Appliquée et Ingénierie Physique (PAIP). Ce Master, co-habilité avec CentraleSupélec, est dirigé par Nicolas Fressengeas, Professeur à l'université de Lorraine, et moi-même comme responsable de son unique parcours type Photonique et Optique pour les Matériaux (POM). Nous avons conçu PAIP pour favoriser l'enseignement intégré et la pédagogie par projet, pour une formation répondant au mieux aux aspirations et objectifs professionnels des étudiant(e)s. La formation par l'expérience a ainsi une place centrale dans ce Master PAIP à la fois comme initiation à la recherche pour de futurs doctorant(e)s ou ingénieur(e)s de recherche et comme préparation aux divers secteurs d'activité industriels dans le domaine de l'optoélectronique et des semi-conducteurs.

Outre les stages longs, des projets et des travaux expérimentaux sont prévus avec notamment 48 heures dans l'UE « Composants pour l'optique et l'optoélectronique » et 20 heures pour les aspects plus directement liés aux matériaux dans l'UE « Physique et chimie du solide » et ceci pour un effectif prévu de 20 étudiant(e)s par année avec un maximum de 32 étudiant(e)s en M1 (donc au total 40 étudiant(e)s et jusqu'à 64 au maximum pour ce Master).

Dans ce cadre, nous avons conçu une plateforme de formation expérimentale et proposé un projet, que je dirige, aux organismes. Cette plateforme comporte trois volets : le premier concerne la conception et la simulation de composants, le deuxième, qui se déroule en salle blanche, constitue le volet élaboration et technologie, et le dernier volet concerne la caractérisation et l'étude des performances des composants. L'objectif étant de former les étudiants à la chaîne technologique complète, de la conception jusqu'à la validation et le test du composant final en passant par l'élaboration et la technologie des dispositifs. Les moyens des plateformes technologiques lorraines seront utilisés pour la partie en salle blanche.

Au-delà du Master PAIP, cette plateforme de formation expérimentale en optoélectronique bénéficiera aux autres formations de l'université de Lorraine qui intègrent des enseignements en semi-conducteurs et optoélectronique pour lesquels la formation par l'expérience et par projet est essentielle. En outre des offres de formation tout au long de la vie en caractérisation des matériaux semi-conducteurs pourraient être conçues autour de cette plateforme lui permettant ainsi de bénéficier de support pour son évolution.

Ce projet a d'ores et déjà reçu le support financier de Metz-Métropole et de l'université de Lorraine pour un montant de vingt mille euros et d'autres demandes seront faites pour en étendre les possibilités.

E.2 Responsabilités administratives et expertise

- Préparation du futur Master Physique Appliquée et Ingénierie Physique (PAIP), futur responsable de l'unique parcours type Photonique et Optique pour les Matériaux (2018-2022).
- Participation à l'élaboration de la nouvelle maquette de la licence de Physique et de la licence EEA pour le prochain contrat 2018-2022.
- Membre élu du Conseil de laboratoire LMOPS depuis janvier 2017.
- Rapporteur dans les commissions d'avancement de Maîtres de conférences HC depuis 2012.
- Reviewer pour les revues internationales *Optical and Quantum Electronics*, *Journal of Photonics for Energy*, *Archives of Metallurgy and Materials*, *Journal of Nanophotonics*, etc.
- Membre élu du Conseil de la Formation 2012-2017.
- Participation à l'élaboration de la maquette de la licence EEA pour le contrat 2013-2017.
- Correspondant formation du laboratoire de 2007 à 2009.
- En charge des appels d'offres CNRS du laboratoire de 2006 à 2008.
- Membre de la commission communication de l'UFR SciFA 2006-2007.
- Organisateur de la journée des métiers (09/11/2006) de l'UFR SciFA.

Annexe F

Liste des publications

Publications dans des revues à comité de lecture

- [R1] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effects of structural defects and polarization charges in InGaN-based double-junction solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 107 (2017), p. 267–277.
- [R2] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « InGaN Metal-IN Solar Cell : optimized efficiency and fabrication tolerance ». *arXiv preprint arXiv :1705.08256* (2017).
- [R3] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Simulation study of a new InGaN p-layer free Schottky based solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 96 (2016), p. 121–133.
- [R4] S OULD SAAD HAMADY, A ADAINE et N FRESSENGEAS. « Numerical simulation of InGaN Schottky solar cell ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016), p. 219–225.
- [R5] MM BOUZAKI, M AILLERIE, S OULD SAAD HAMADY, M CHADEL et B BENYOUCEF. « Improvement of parameters in a-Si (p)/c-Si (n)/a-Si (n) solar cells ». *Materials Research Express* 3.10 (2016), p. 105502.
- [R6] J HUGUENIN, S OULD SAAD HAMADY et P BOURSON. « Monitoring deprotonation of gallic acid by Raman spectroscopy ». *Journal of Raman Spectroscopy* 46.11 (2015), p. 1062–1066.
- [R7] A BEDIA, FZ BEDIA, M AILLERIE, N MALOUFI, S OULD SAAD HAMADY, O PERROUD et B BENYOUCEF. « Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique ». *Optical Materials* 36.7 (2014), p. 1123–1130.
- [R8] A AHAITOUF, H SROUR, S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS, A OUGAZZADEN et JP SALVESTRINI. « Interface state effects in GaN Schottky diodes ». *Thin Solid Films* 522 (2012), p. 345–351.
- [R9] S OULD SAAD HAMADY. « A simulation of doping and trap effects on the spectral response of AlGaIn ultraviolet detectors ». *Journal of Semiconductors* 33.3 (2012), p. 034002.

- [R10] S OULD SAAD HAMADY. « Simulation of AlGa_N and BGaN metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors ». *Physica Status Solidi (c)* 9.3-4 (2012), p. 1099–1104.
- [R11] H SROUR, JP SALVESTRINI, A AHAITOUF, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B ASSOUAR, M ABARKAN, S OULD SAAD HAMADY et A OUGAZZADEN. « Solar blind metal - semiconductor - metal ultraviolet photodetectors using quasi-alloy of BGaN/GaN superlattices ». *Applied Physics Letters* 99.22 (2011), p. 221101.
- [R12] R HAMMOUM, S OULD SAAD HAMADY et MD FONTANA. « Generalized model for incoherent detection in confocal optical microscopy ». *Applied Optics* 49.16 (2010), p. D96–D105.
- [R13] B BELAABED, S LAMOURI, N NAAR, P BOURSON et S OULD SAAD HAMADY. « Polyaniline doped benzene sulfonic acid/epoxy resin composites : structural, morphological, thermal and dielectric behaviors ». *Polymer journal* 42.7 (2010), p. 546.
- [R14] T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B BENYOUCEF et A OUGAZZADEN. « Electrical and structural characterizations of BGaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009).
- [R15] W GOH, J MARTIN, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, AA SIRENKO, A MARTINEZ, L LE GRATIET, A RAMDANE, N MALOUFI et A OUGAZZADEN. « Selective growth of GaN nanodots and nanostripes on 6H-SiC substrates by metal organic vapor phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009).
- [R16] S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, J MARTIN et A OUGAZZADEN. « Raman scattering study of B_xGa_{1-x}N growth on AlN template substrate ». *Physica Status Solidi (c)* 5.9 (2008), p. 3051–3053.
- [R17] A OUGAZZADEN, DJ ROGERS, F Hosseini TEHERANI, T MOUDAKIR, S GAUTIER, T AGGERSTAM, S OULD SAAD HAMADY, J MARTIN, Zakaria DJEBBOUR, O DURAND et al. « Growth of GaN by metal organic vapor phase epitaxy on ZnO-buffered c-sapphire substrates ». *Journal of Crystal Growth* 310.5 (2008), p. 944–947.
- [R18] T MOUDAKIR, G ORSAL, N MALOUFI, AA SIRENKO, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, S OULD SAAD HAMADY, JP SALVESTRINI et A OUGAZZADEN. « Structural and morphological studies of GaN thin films grown on different oriented LiNbO₃ substrates by MOVPE ». *The European Physical Journal-Applied Physics* 43.3 (2008), p. 295–299.
- [R19] S OULD SAAD HAMADY, N DUPUIS, J DÉCOBERT et A OUGAZZADEN. « Micro-Raman for compositions characterization of selective area growth of Al_xGa_yIn_{1-x-y}As materials by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 310.23 (2008), p. 4741–4746.
- [R20] S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHy and NH₃ ». *Journal of Crystal Growth* 298 (2007), p. 428–432.

- [R21] T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, J MARTIN, M BOUCHAOUR, N MALOUFI, P MISKA, B BENYOUCEF et A OUGAZZADEN. « Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux grand gap à base de nitrure de gallium ». *Journal of Electron Devices* 5 (2007), p. 101–103.
- [R22] T HEISER, G ADAMOPOULOS, M BRINKMANN, U GIOVANELLA, S OULD SAAD HAMADY, C BROCHON, KI VAN DE WETERING et G HADZIIOANNOU. « Nanostructure of self-assembled rod-coil block copolymer films for photovoltaic applications ». *Thin Solid Films* 511 (2006), p. 219–223.
- [R23] G ADAMOPOULOS, T HEISER, U GIOVANELLA, S OULD SAAD HAMADY, KI van de WETERING, Cyril BROCHON, T ZORBA, KM PARASKEVOPOULOS et G HADZIIOANNOU. « Electronic transport properties aspects and structure of polymer-fullerene based organic semiconductors for photovoltaic devices ». *Thin Solid Films* 511 (2006), p. 371–376.
- [R24] C SARTEL, S GAUTIER, S OULD SAAD HAMADY, N MALOUFI, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « Low temperature homoepitaxy of GaN by LP-MOVPE using Dimethylhydrazine and nitrogen ». *Superlattices and Microstructures* 40.4 (2006), p. 476–482.
- [R25] S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, N MALOUFI, J MARTIN, F JOMARD et A OUGAZZADEN. « MOVPE growth study of $B_xGa_{1-x}N$ on GaN template substrate ». *Superlattices and Microstructures* 40.4 (2006), p. 233–238.
- [R26] FT REIS, D MENCARAGLIA, S OULD SAAD HAMADY, I SEGUY, M OUKACHMIH, P JOLINAT et P DESTRUEL. « Electrical characterization of ITO/CuPc/Al diodes using temperature dependent capacitance spectroscopy and I–V measurements ». *Journal of non-crystalline solids* 338 (2004), p. 599–602.
- [R27] FT REIS, D MENCARAGLIA, S OULD SAAD HAMADY, I SEGUY, M OUKACHMIH, P JOLINAT et P DESTRUEL. « Characterization of ITO/CuPc/Al and ITO/ZnPc/Al structures using optical and capacitance spectroscopy ». *Synthetic metals* 138.1 (2003), p. 33–37.
- [R28] D MENCARAGLIA, S OULD SAAD HAMADY et Z DJEBBOUR. « Admittance spectroscopy for non-crystalline thin film devices characterization : comparison of Cu(In, Ga)Se₂ and a – Si : H cases ». *Thin Solid Films* 431 (2003), p. 135–142.
- [R29] B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, D GUIMARD, PP GRAND, J-F GUILLEMOLES, D LINCOT, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR et D MENCARAGLIA. « Studies of buried interfaces Cu(In, Ga)Se₂/CdS XPS and electrical investigations ». *Thin solid films* 431 (2003), p. 289–295.
- [R30] B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, D GUIMARD, J-F GUILLEMOLES, D LINCOT, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR et D MENCARAGLIA. « XPS and electrical studies of buried interfaces in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells ». *Thin solid films* 403 (2002), p. 425–431.

Participations à des conférences internationales

- [Ci1] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effect of interface properties on the electrical characteristics of InGaN-based multijunction solar cell ». *12th International Conference on Nitride Semiconductors, Strasbourg, France. Poster.* 2017.
- [Ci2] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Modeling and optimization of InGaN based double-junction solar cell ». *Compound Semiconductor Week, Berlin, Germany. Poster.* 2017.
- [Ci3] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Multivariate numerical optimization of an InGaN-based hetero junction solar cell ». *The Euro-TMCS II : Theory, Modelling and Computational Methods for Semiconductors, Cork, Ireland. Poster.* 2016.
- [Ci4] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Comparative study of PN, PIN and new Schottky based InGaN thin films solar cells ». *International Nanotechnology Conference, Paris, France. Oral.* 2016.
- [Ci5] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « New Optimized InGaN Metal-IN Solar Cell ». *China-France Second Workshop on Advanced Materials, Metz, France. Oral.* 2016.
- [Ci6] J HUGUENIN, H CHAYNES, S OULD SAAD HAMADY et P BOURSON. « Detection of natural algaecide at low concentration by SERS ». *18th EuroAnalysis, Bordeaux, France. Oral.* 2015.
- [Ci7] J HUGUENIN, S OULD SAAD HAMADY et P BOURSON. « Detection of natural algaecide at low concentration with Raman spectroscopy ». *Eurotrode XII, Athens, Greece. Poster.* 2014.
- [Ci8] S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Rigorous optimization of InGaN multijunction solar cells efficiency ». *European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting, Strasbourg, France. Poster.* 2013.
- [Ci9] H SROUR, JP SALVESTRINI, B ASSOUAR, S OULD SAAD HAMADY, A AHAITOUF, S GAUTIER, T MOUDAKIR et A OUGAZZADEN. « Ohmic and Schottky contacts for B GaN based UV photo-and α , β detectors ». *European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting, Nice, France. Poster.* 2011.
- [Ci10] T BAGHDADLI et S OULD SAAD HAMADY. « Measurement and Modeling of Temperature-dependent Resistivity in N-and P-doped AlGaIn Epilayers ». *European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting, Nice, France. Poster.* 2011.
- [Ci11] H SROUR, JP SALVESTRINI, B ASSOUAR, S OULD SAAD HAMADY et A AHAITOUF. « Investigation of specific contact resistance of optimized ohmic contacts in B GaN/AlN/GaN heterostructures for "solar blind" UV photodetector ». *Conférence Méditerranéenne sur les Matériaux Innovants et Applications (CIMA), Beyrouth, Liban. Poster.* 2011.

- [Ci12] F GENTY, S MARGUERON, S OULD SAAD HAMADY, JC PETIT, H SROUR, A KARSAKLIAN DAL BOSCO, J SADOK, J HUGUENIN, M BOUIRIG et J JACQUET. « Low Temperature Transparent ITO-based Contacts for Mid-IR Applications ». *MRS Spring Meeting and Exhibit, San Francisco, United States. Oral.* 2011.
- [Ci13] S OULD SAAD HAMADY. « Simulation of AlGa_N and BGaN MSM UV photodetectors ». *9th International Conference on Nitride Semiconductors, Glasgow, Scotland. Poster.* 2011.
- [Ci14] S OULD SAAD HAMADY. « SigmaSim : Enhanced One-Dimensional Simulator for Semiconductor Devices ». *37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS), Takamatsu, Japan. Oral.* 2010.
- [Ci15] H SROUR, S OULD SAAD HAMADY, JP SALVESTRINI, G ORSAL, N TARCHICHI, B ASSOUAR, P MISKA, S GAUTIER, T MOUDAKIR et A OUGAZZADEN. « Structural and Electrical Properties of Wide Bandgap BAlGa_N Materials for “Solar Blind” Ultraviolet Photodetector Application ». *37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS), Takamatsu, Japan. Oral.* 2010.
- [Ci16] M ABID, S GAUTIER, T MOUDAKIR, G ORSAL, V RAVINDRAN, S OULD SAAD HAMADY, O NACIRI, A MIGAN-DUBOIS, Z DJEBBOUR, D TROADEC et A OUGAZZADEN. « Investigation of microstructural, optical and electrical properties of BGaN materials grown by MOVPE ». *Third International Symposium on Growth of Group III-Nitrides (ISGN 3), Montpellier, France. Oral.* 2010.
- [Ci17] A AHAITOUF, S OULD SAAD HAMADY, JP SALVESTRINI et H SROUR. « Analyse et caractérisation de diodes Schottky Pt/n-GaN ». *Conférence Internationale Matériaux 2010.* 2010.
- [Ci18] S OULD SAAD HAMADY. « SigmaSim : efficient and user-friendly one-dimensional simulator for semiconductor devices ». *Theory, Modelling and Computational methods for Semiconductors (TMCS) International Workshop, York, UK. Oral.* 2010.
- [Ci19] D BOUMBA SITOU, S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS, H FREZZA-BUET, S VIALLE, J GUSTEDT et P MERCIER. « Cellular based simulation of semiconductors thin films ». *Innovations in Thin Film Processing and Characterization-ITFPC 09, Nancy, France. Oral.* 2009.
- [Ci20] H SROUR, S OULD SAAD HAMADY, B ASSOUAR, P MISKA, JP SALVESTRINI, T BAGHDADLI, A AHAITOUF, S GAUTIER, T MOUDAKIR et A OUGAZZADEN. « Optimization of Ohmic and Schottky Contacts on BGaN Thin Films for “Solar Blind” Ultraviolet Photodetectors Application ». *8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS), Jeju, Korea. Poster.* 2009.
- [Ci21] T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B BENYOUCEF et A OUGAZZADEN. « Electrical and structural characterizations of BGaN thin films grown by metalorganic vapor-phase epitaxy ». *The International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN), Montreux, Switzerland. Poster.* 2008.

- [Ci22] A OUGAZZADEN, S GAUTIER, T AGGERSTAM, J MARTIN, M BOUCHAOUR, T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S LOURDUDOSS, N MALOUFI et Z DJEBBOUR. « Progress on new wide bandgap materials BGaN, BGaAlN and their potential applications ». *SPIE Photonics West, Quantum Sensing and Nanophotonic Devices, 2007, San Jose, USA. Invited.* 2007.
- [Ci23] S GAUTIER, T AGGERSTAM, T MOUDAKIR, S OULD SAAD HAMADY, G ORSAL, J MARTIN, JP SALVESTRINI et A OUGAZZADEN. « HeteroEpitaxial growth of crystalline GaN epilayers on LiNbO₃ substrate by MOVPE ». *EW-MOVPE XII, Bratislava, Slovaquie. Poster.* 2007.
- [Ci24] S GAUTIER, A OUGAZZADEN, T AGGERSTAM, A SOLTANI, J MARTIN, M BOUCHAOUR, T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S LOURDUDOSS et N MALOUFI. « Structural study of GaN grown oriented LiNbO₃ by MOVPE ». *Innovations in Thin Film Processing and Characterization (ITFPC), Nancy, France. Oral.* 2007.
- [Ci25] S GAUTIER, A OUGAZZADEN, T AGGERSTAM, A SOLTANI, J MARTIN, M BOUCHAOUR, T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S LOURDUDOSS et N MALOUFI. « Study of structural and electrical properties of BGa(Al)N alloys grown by MOVPE ». *EW-MOVPE 2007, Bratislava, Slovaquie. Poster.* 2007.
- [Ci26] S GAUTIER, J MARTIN, T MOUDAKIR, G ORSAL, S OULD SAAD HAMADY, M BOUCHAOUR, N MALOUFI, JP SALVESTRINI et A OUGAZZADEN. « MOVPE growth of GaN thin films on LiNbO₃ substrate ». *EW-MOVPE 2007, Bratislava, Slovaquie. Poster.* 2007.
- [Ci27] S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, J MARTIN et A OUGAZZADEN. « Raman scattering study of BGaN growth on AlN template substrate ». *7th International Conference on Nitride Semiconductors ICNS, Las Vegas, USA. Poster.* 2007.
- [Ci28] T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, J MARTIN, M BOUCHAOUR, N MALOUFI, P MISKA, B BENYOUCEF et A OUGAZZADEN. « Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux à base de nitrure de gallium ». *International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development (ICRESD), Tlemcen, Algeria. Oral.* 2007.
- [Ci29] M BOUCHAOUR, N MALOUFI, S GAUTIER, J MARTIN, T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, NE CHABANE SARI et A OUGAZZADEN. « Etude de la morphologie de couches minces à base de GaN épitaxiées par MOVPE sur substrat template AlN ». *International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development (ICRESD), Tlemcen, Algeria. Poster.* 2007.
- [Ci30] S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « GaN materials growth by MOVPE in a new design of reactor using DMHy and NH₃ ». *13th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Miyazaki, Japan. Oral.* 2006.

- [Ci31] C SARTEL, S GAUTIER, S OULD SAAD HAMADY, N MALOUFI, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « Low temperature homoepitaxy of GaN by LP-MOVPE using Dimethylhydrazine and Nitrogen ». *European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France. Poster.* 2006.
- [Ci32] S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY et A OUGAZZADEN. « MOVPE growth of wide bandgap materials containing boron B(Al)GaN for compact Ultraviolet lasers ». *International Workshop on PHysics and Applications of SEMiconductor LASERs (PHASE), 2005, Metz, France. Poster.* 2005.
- [Ci33] B CANAVA, A ETCHEBERRY, J VIGNERON, JF GUILLEMOLES, D LINCOT, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, A MIGAN-DUBOIS et D MENCARAGLIA. « Electrical and chemical characterizations of the heterointerfaces in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells ». *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France. Oral.* 2004.
- [Ci34] Z DJEBBOUR, A DUBOIS, S OULD SAAD HAMADY, D MENCARAGLIA, B CANAVA, A ETCHEBERRY, J VIGNERON, JF GUILLEMOLES, D LINCOT et M DELEPLANQUE. « Ammonia pretreatment influence on the defect properties of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells from admittance spectroscopy ». *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan. Poster.* 2003.
- [Ci35] S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, D MENCARAGLIA, B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, JF GUILLEMOLES, D GUIMARD et D LINCOT. « Formation of the Cu(In, Ga)Se₂/CdS hetero-interface : electrical and chemical investigations ». *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan. Poster.* 2003.
- [Ci36] S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, D MENCARAGLIA, B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, JF GUILLEMOLES, D GUIMARD et D LINCOT. « Formation of the Cu(In, Ga)Se₂/CdS hetero-interface : electrical and chemical investigations ». *European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France. Poster.* 2002.
- [Ci37] D MENCARAGLIA, S OULD SAAD HAMADY et Z DJEBBOUR. « Admittance spectroscopy for noncrystalline thin film devices characterization : comparison of Cu(In, Ga)Se₂ and a – Si : H cases ». *European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France. Invited.* 2002.
- [Ci38] B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, D MENCARAGLIA, JF GUILLEMOLES et D LINCOT. « Interface Defects in GIGS-based Solar Cells from Coupled Electrical and Chemical Points of View ». *European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France. Oral.* 2001.
- [Ci39] S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, D MENCARAGLIA, B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, D LINCOT et JF GUILLEMOLES. « Electrical and chemical investigations of CIGS/CdS interfaces ». *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, Munich, Germany. Poster.* 2001.

Participations à des conférences nationales

- [Cn1] S OULD SAAD HAMADY, A ADAINE et N FRESSENGEAS. « Cellules solaires en couches minces semi-conductrices en nitrure d'indium et de gallium (InGaN) : potentiel, limites et perspectives ». *Workshop sur les matériaux pour l'optique & photonique, Nancy, France. Oral.* 2017.
- [Cn2] J HUGUENIN, P BOURSON, S OULD SAAD HAMADY et I DURICKOVIC. « Détection d'une substance algicide naturelle à faible concentration par Spectroscopie Raman et SERS ». *Conférence GFSV (Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle), Paris, France. Poster.* 2014.
- [Cn3] J HUGUENIN, S OULD SAAD HAMADY et P BOURSON. « Détection d'une substance algicide naturelle à faible concentration par Spectroscopie Raman et SERS ». *Conférence NIR/GFSV (Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle), La Grande Motte, France. Poster.* 2013.
- [Cn4] S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER et A OUGAZZADEN. « Characterization of B GaN thin films by micro-Raman spectroscopy ». *Journée ARCUS (Action en Région de Coopération Universitaire et Scientifique), Paris, France. Poster.* 2007.
- [Cn5] S GAUTIER, C SARTEL, J MARTIN, S OULD SAAD HAMADY, P BONANNO, A SIRENKO, F MÉRICHE, A BOUDRIOUA, Z DJEBBOUR, C BAZIN, F JOMARD et A OUGAZZADEN. « Nouveau matériau à grand gap B GaN pour les applications optoélectroniques dans l'ultraviolet : croissance et caractérisation ». *25èmes Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Metz, France. Oral.* 2006.
- [Cn6] J MARTIN, S GAUTIER, C SARTEL, N MALOUFI, A RAMDANE, L LE GRATIET, A MARTINEZ, Ould Saad Hamady S et A OUGAZZADEN. « Etude par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques de la micro et nano épitaxie du GaN sur pseudo substrat GaN ». *Congrès Matériaux, Dijon, France. Poster.* 2006.
- [Cn7] S OULD SAAD HAMADY, U GIOVANELLA, T HEISER, KI van de WETERING, C BROCHON et G HADZIOANNOU. « Cellules photovoltaïques organiques à base de copolymères di-blocs : résultats photovoltaïques et propriétés électroniques ». *Congrès DIE-LOR 04 (Dispositifs Electroniques Organiques), Dijon, France. Oral.* 2004.
- [Cn8] T HEISER, S OULD SAAD HAMADY, U GIOVANELLA, KI van de WETERING, G ADAMOPOULOS, C BROCHON et G HADZIOANNOU. « Couches minces de copolymères à blocs pour des applications photovoltaïques : étude de la morphologie et des propriétés de transport électronique ». *Rencontres et Journées Techniques sur les Matériaux et Procédés pour la Conversion Photovoltaïque de l'Énergie Solaire, Sophia-Antipolis, France. Oral.* 2004.
- [Cn9] KI van de WETERING, U GIOVANELLA, S OULD SAAD HAMADY, T HEISER, C BROCHON et G HADZIOANNOU. « Towards photovoltaic cells based on Donor-Acceptor di-

- block copolymers ». *FAMOUS (Fullerene-based Advanced Materials for Optoelectronic UtilizationS) Meeting (European national meeting), Bamberg, Germany. Oral.* 2004.
- [Cn10] B CANAVA, A ETCHEBERRY, D GUIMARD, JF GUILLEMOLES, D LINCOT, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, Migan-Dubois A et D MENCARAGLIA. « Caractérisations électriques et chimiques des hétéro-interfaces dans les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se₂ ». *Séminaire sur la recherche et le développement technique, matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque et l'énergie solaire, Sophia-Antipolis, France. Oral.* 2003.
- [Cn11] S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, D MENCARAGLIA, B CANAVA, A ETCHEBERRY, D GUIMARD, JF GUILLEMOLES et D LINCOT. « Caractérisation des interfaces CdS/CIGS : effet de l'ammoniaque ». *Séminaire sur la recherche et le développement technique, matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque et l'énergie solaire, Sophia-Antipolis, France. Oral.* 2001.
- [Cn12] B CANAVA, J VIGNERON, A ETCHEBERRY, D GUIMARD, JF GUILLEMOLES, D LINCOT, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR et D MENCARAGLIA. « Étude des propriétés de surface des couches minces de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium ». *Séminaire sur la recherche et le développement technique, matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque et l'énergie solaire, Sophia-Antipolis, France. Oral.* 2001.
- [Cn13] A ETCHEBERRY, B CANAVA, J VIGNERON, JF GUILLEMOLES, D LINCOT, S OULD SAAD HAMADY, Z DJEBBOUR, D MENCARAGLIA et G VOERWINDEN. « Étude structurale des couches minces de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium ». *Séminaire sur la recherche et le développement technique, matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque et l'énergie solaire, Sophia-Antipolis, France. Oral.* 2000.

Propriété industrielle et logiciels

- [B1] S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS et A ADAINE. *SLALOM : Open-Source Solar Cell Multivariate Optimizer*. Librement disponible sur GitHub. 2017.
- [B2] S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. *Miroirs à haut contraste d'indice pour cellules solaires de nouvelle génération*. Enveloppe Soleau déposée à l'INPI. 2017.
- [B3] M LAUFFER, A NOUHI, S OULD SAAD HAMADY, S MARGUERON et F GENTY. *Cellule solaire à base de molécules biosynthétiques – Design et Réalisation*. Enveloppe Soleau déposée à l'INPI. 2014.

Habilitation à Diriger des Recherches

S OULD SAAD HAMADY. « Simulation numérique et caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour détecteurs ultraviolet et cellules solaires ». Habilitation à Diriger des Recherches. Université de Lorraine, École doctorale 409 Énergétique, Mécanique et Matériaux (EMMA), Laboratoire de Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS, Université de Lorraine et CentraleSupélec). Membres du jury : Guilhem Almuneau (rapporteur), Nicolas Bertru (rapporteur), Xavier Letartre (rapporteur), Chantal Fontaine (présidente), Nicolas Fressengeas (examinateur) et Hervé Rinnert (examinateur)., 2017.

Doctorat

S OULD SAAD HAMADY. « Etude d'hétérostructures par spectroscopie d'admittance et de photocourant : Application aux photopiles à base de Cu(In, Ga)Se₂ et au transistors bipolaires à hétérojonction en InGaP/GaAs ». Doctorat. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, Paris. Sous la direction de M. Denis Mencaraglia, Directeur de Recherche au CNRS, au Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP, devenu GeePs, CNRS UMR 8507). Membres du jury : Georges Alquié (président), Denis Mencaraglia (directeur de thèse), Olivier Bonnaud (rapporteur), Paul-Alain Rolland (rapporteur), Sylvain Delage (examinateur), Zakaria Djebbour (examinateur) et Jean-François Guillemoles (examinateur). École doctorale 391 Sciences Mécaniques, Acoustique et Électronique (SMAE)., 2001.

Identifiants chercheur

Google Scholar	wiG0tpEAAAAJ https://scholar.google.fr/citations?hl=fr&user=wiG0tpEAAAAJ
ORCID	0000-0002-0480-6381 http://orcid.org/0000-0002-0480-6381
ResearcherID	C-8386-2016 http://www.researcherid.com/rid/C-8386-2016
HAL	sidi-ould-saad-hamady https://cv.archives-ouvertes.fr/sidi-ould-saad-hamady

Bibliographie

- [1] XH WU, P FINI, EJ TARSA, B HEYING, S KELLER, UK MISHRA, SP DENBAARS et JS SPECK. « Dislocation generation in GaN heteroepitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 189 (1998), p. 231–243 (cité p. 4).
- [2] AN BRIGHT, PJ THOMAS, M WEYLAND, DM TRICKER, CJ HUMPHREYS et R DAVIES. « Correlation of contact resistance with microstructure for Au/Ni/Al/Ti/AlGaN/GaN ohmic contacts using transmission electron microscopy ». *Journal of Applied Physics* 89.6 (2001), p. 3143–3150 (cité p. 4, 25, 58).
- [3] G PARISH, S KELLER, SP DENBAARS et UK MISHRA. « SIMS investigations into the effect of growth conditions on residual impurity and silicon incorporation in GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ». *Journal of Electronic Materials* 29.1 (2000), p. 15–20 (cité p. 4, 18, 42, 43).
- [4] J SUMNER, SD BAKSHI, RA OLIVER, MJ KAPPERS et CJ HUMPHREYS. « Unintentional doping in GaN assessed by scanning capacitance microscopy ». *Physica Status Solidi (b)* 245.5 (2008), p. 896–898 (cité p. 4, 42, 43).
- [5] T ZHU et RA OLIVER. « Unintentional doping in GaN ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.27 (2012), p. 9558–9573 (cité p. 4, 18, 42, 43).
- [6] Y NAKANO et T JIMBO. « Electrical characterization of acceptor levels in Mg-doped GaN ». *Journal of Applied Physics* 92.9 (2002), p. 5590–5592 (cité p. 4, 24, 58, 74).
- [7] BO MONEMAR, PP PASKOV, G POZINA, C HEMMINGSSON, JP BERGMAN, T KAWASHIMA, H AMANO, I AKASAKI, T PASKOVA et S FIGGE. « Evidence for two Mg related acceptors in GaN ». *Physical Review Letters* 102.23 (2009), p. 235501 (cité p. 4, 24, 58, 74).
- [8] R DAHAL, B PANTHA, J LI, JY LIN et HX JIANG. « InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths ». *Applied Physics Letters* 94.6 (2009), p. 063505 (cité p. 4, 90).
- [9] DJ KIM, DY RYU, NA BOJARCZUK, J KARASINSKI, S GUHA, SH LEE et JH LEE. « Thermal activation energies of Mg in GaN : Mg measured by the Hall effect and admittance spectroscopy ». *Journal of Applied Physics* 88.5 (2000), p. 2564–2569 (cité p. 4).

- [10] S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, J MARTIN, A SIRENKO et A OUGAZZADEN. « GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHy and NH_3 ». *Journal of Crystal Growth* 298 (2007), p. 428–432 (cité p. 5, 11).
- [11] S OULD SAAD HAMADY, T BAGHDADLI, S GAUTIER, M BOUCHAOUR, J MARTIN et A OUGAZZADEN. « Raman scattering study of $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ growth on AlN template substrate ». *Physica Status Solidi (c)* 5.9 (2008), p. 3051–3053 (cité p. 5, 17, 33).
- [12] T BAGHDADLI, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B BENYOUCEF et A OUGAZZADEN. « Electrical and structural characterizations of BGaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009) (cité p. 5, 17, 33).
- [13] A MIRCEA. French Patent Appl. 84.10154. 1984 (cité p. 7).
- [14] A MIRCEA, R MELLET, B ROSE, P DASTÉ et G SCHIAVINI. « Instrumental aspects of atmospheric pressure MOVPE growth of InP and InP : GaInAsP heterostructures ». *Journal of Crystal Growth* 77.1-3 (1986), p. 340–346 (cité p. 7).
- [15] T HEISER, G ADAMOPOULOS, M BRINKMANN, U GIOVANELLA, S OULD SAAD HAMADY, C BROCHON, KI VAN DE WETERING et G HADZIOANNOU. « Nanostructure of self-assembled rod-coil block copolymer films for photovoltaic applications ». *Thin Solid Films* 511 (2006), p. 219–223 (cité p. 8).
- [16] G ADAMOPOULOS, T HEISER, U GIOVANELLA, S OULD SAAD HAMADY, KI van de WETERING, Cyril BROCHON, T ZORBA, KM PARASKEVOPOULOS et G HADZIOANNOU. « Electronic transport properties aspects and structure of polymer-fullerene based organic semiconductors for photovoltaic devices ». *Thin Solid Films* 511 (2006), p. 371–376 (cité p. 8).
- [17] MS KUMAR et J KUMAR. « XRD, XPS, SEM, PL and Raman scattering analysis of synthesised GaN powder ». *Materials Chemistry and Physics* 77.2 (2003), p. 341–345 (cité p. 9, 10).
- [18] A AHAITOUF, H SROUR, S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS, A OUGAZZADEN et JP SALVESTRINI. « Interface state effects in GaN Schottky diodes ». *Thin Solid Films* 522 (2012), p. 345–351 (cité p. 15).
- [19] Y MIKAWA, T ISHINABE, S KAWABATA, T MOCHIZUKI, A KOJIMA, Y KAGAMITANI et H FUJISAWA. « Ammonothermal growth of polar and non-polar bulk GaN crystal ». *SPIE OPTO, Gallium Nitride Materials and Devices X, San Francisco, USA*. International Society for Optics et Photonics. 2015, p. 936302–936302 (cité p. 17, 32).
- [20] T HASHIMOTO et S NAKAMURA. *Gallium nitride bulk crystals and their growth method*. US Patent 9,243,344. 2016 (cité p. 17, 32).
- [21] T HONDA, M SHIBATA, M KURIMOTO, M TSUBAMOTO, J YAMAMOTO et H KAWANISHI. « Band-gap energy and effective mass of BGaN ». *Japanese Journal of Applied Physics* 39.4S (2000), p. 2389 (cité p. 17, 32, 48).

- [22] S GAUTIER, C SARTEL, S OULD SAAD HAMADY, N MALOUFI, J MARTIN, F JOMARD et A OUGAZZADEN. « MOVPE growth study of $B_xGa_{1-x}N$ on GaN template substrate ». *Superlattices and Microstructures* 40.4 (2006), p. 233–238 (cité p. 17, 33).
- [23] S POROWSKI. « Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterisation ». *Journal of Crystal Growth* 189 (1998), p. 153–158 (cité p. 18).
- [24] CY HWANG, MJ SCHURMAN, WE MAYO, YC LU, RA STALL et T SALAGAJ. « Effect of structural defects and chemical impurities on hall mobilities in low pressure MOCVD grown GaN ». *Journal of Electronic Materials* 26.3 (1997), p. 243–251 (cité p. 19, 43, 44).
- [25] S OULD SAAD HAMADY. « A simulation of doping and trap effects on the spectral response of AlGaIn ultraviolet detectors ». *Journal of Semiconductors* 33.3 (2012), p. 034002 (cité p. 19, 52).
- [26] S OULD SAAD HAMADY. « Simulation of AlGaIn and B GaN metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors ». *Physica Status Solidi (c)* 9.3-4 (2012), p. 1099–1104 (cité p. 19, 52).
- [27] H SROUR, JP SALVESTRINI, A AHAITOUF, S GAUTIER, T MOUDAKIR, B ASSOUAR, M ABARKAN, S OULD SAAD HAMADY et A OUGAZZADEN. « Solar blind metal - semiconductor - metal ultraviolet photodetectors using quasi-alloy of B GaN/GaN superlattices ». *Applied Physics Letters* 99.22 (2011), p. 221101 (cité p. 20, 55).
- [28] S OULD SAAD HAMADY, N DUPUIS, J DÉCOBERT et A OUGAZZADEN. « Micro-Raman for compositions characterization of selective area growth of $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$ materials by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 310.23 (2008), p. 4741–4746 (cité p. 21).
- [29] J DÉCOBERT, N DUPUIS, PY LAGRÉE, N LAGAY, A RAMDANE, A OUGAZZADEN, F POINGT, C CUISIN et C KAZMIERSKI. « Modeling and characterization of AlGaInAs and related materials using selective area growth by metal-organic vapor-phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 298 (2007), p. 28–31 (cité p. 21).
- [30] W GOH, J MARTIN, S OULD SAAD HAMADY, S GAUTIER, AA SIRENKO, A MARTINEZ, L LE GRATIET, A RAMDANE, N MALOUFI et A OUGAZZADEN. « Selective growth of GaN nanodots and nanostripes on 6H-SiC substrates by metal organic vapor phase epitaxy ». *Physica Status Solidi (c)* 6.S2 (2009) (cité p. 21).
- [31] X SHI, N COCA-LOPEZ, J JANIK et A HARTSCHUH. « Advances in Tip-Enhanced Near-Field Raman Microscopy Using Nanoantennas ». *Chemical Reviews* 117.7 (2017), p. 4945–4960 (cité p. 21).
- [32] SP DENBAARS, D FEEZELL, K KELCHNER, S PIMPUTKAR, CC PAN, CC YEN, S TANAKA, Y ZHAO, N PFAFF et R FARRELL. « Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays ». *Acta Materialia* 61.3 (2013), p. 945–951 (cité p. 24, 58).

- [33] S NAKAMURA. « Nobel Lecture : Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes ». *Reviews of Modern Physics* 87.4 (2015), p. 1139 (cité p. 24, 58).
- [34] E MATIOLI, C NEUFELD, M IZA, S C CRUZ, AA AL-HEJI, X CHEN, RM FARRELL, S KELLER, S DENBAARS et U MISHRA. « High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells ». *Applied Physics Letters* 98.2 (2011), p. 021102 (cité p. 24, 30, 58, 90).
- [35] SJ PEARTON, F REN, E PATRICK, ME LAW et AY POLYAKOV. « Ionizing radiation damage effects on GaN devices ». *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5.2 (2016), Q35–Q60 (cité p. 24, 58).
- [36] PG MOSES et CG VAN DE WALLE. « Band bowing and band alignment in InGaN alloys ». *Applied Physics Letters* 96.2 (2010), p. 021908 (cité p. 24, 58).
- [37] CAM FABIEN, A MAROS, CB HONSBURG et WA DOOLITTLE. « III-Nitride Double-Heterojunction Solar Cells With High In-Content InGaN Absorbing Layers : Comparison of Large-Area and Small-Area Devices ». *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.2 (2016), p. 460–464 (cité p. 24, 58).
- [38] NG YOUNG, EE PERL, RM FARRELL, M IZA, S KELLER, JE BOWERS, S NAKAMURA, SP DENBAARS et JS SPECK. « High-performance broadband optical coatings on InGaN/GaN solar cells for multijunction device integration ». *Applied Physics Letters* 104.16 (2014), p. 163902 (cité p. 24, 58).
- [39] NA EL-MASRY, EL PINER, SX LIU et SM BEDAIR. « Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition ». *Applied Physics Letters* 72.1 (1998), p. 40–42 (cité p. 24, 58, 74, 80).
- [40] S PEREIRA, MR CORREIA, E PEREIRA, C TRAGER-COWAN, F SWEENEY, KP O’DONNELL, E ALVES, N FRANCO et AD SEQUEIRA. « Structural and optical properties of InGaN/GaN layers close to the critical layer thickness ». *Applied Physics Letters* 81.7 (2002), p. 1207–1209 (cité p. 24, 58, 74, 80).
- [41] M LEYER, J STELLMACH, C MEISSNER, M PRISTOVSEK et M KNEISSL. « The critical thickness of InGaN on (0001) GaN ». *Journal of Crystal Growth* 310.23 (2008), p. 4913–4915 (cité p. 24, 58, 74, 80).
- [42] CAM FABIEN et WA DOOLITTLE. « Guidelines and limitations for the design of high-efficiency InGaN single-junction solar cells ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 130 (2014), p. 354–363. ISSN : 0927-0248. (Visité le 17/03/2015) (cité p. 24).
- [43] JJ WIERER JR, AJ FISCHER et DD KOLESKE. « The impact of piezoelectric polarization and nonradiative recombination on the performance of (0001) face GaN/InGaN photovoltaic devices ». *Applied Physics Letters* 96.5 (2010), p. 051107 (cité p. 25, 59).

- [44] X ZHANG, X WANG, H XIAO, C YANG, J RAN, C WANG, Q HOU et J LI. « Simulation of $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ single-junction solar cell ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 40.23 (2007), p. 7335 (cité p. 25, 60).
- [45] SW FENG, CM LAI, CH CHEN, WC SUN et LW TU. « Theoretical simulations of the effects of the indium content, thickness, and defect density of the i-layer on the performance of p-i-n InGaN single homojunction solar cells ». *Journal of Applied Physics* 108.9 (2010), p. 093118 (cité p. 25, 60).
- [46] H MOVLA, D SALAMI et SV SADREDDINI. « Simulation analysis of the effects of defect density on the performance of pin InGaN solar cell ». *Applied Physics A* 109.2 (2012), p. 497–502 (cité p. 25, 60).
- [47] M NAWAZ et A AHMAD. « A TCAD-based modeling of GaN/InGaN/Si solar cells ». *Semiconductor Science and Technology* 27.3 (2012), p. 035019 (cité p. 25, 60).
- [48] JY CHANG et YK KUO. « Numerical study on the influence of piezoelectric polarization on the performance of p-on-n (0001)-face GaN/InGaN pin solar cells ». *IEEE Electron Device Letters* 32.7 (2011), p. 937–939 (cité p. 25, 60).
- [49] RH BYRD, P LU, J NOCEDAL et C ZHU. « A limited memory algorithm for bound constrained optimization ». *SIAM Journal on Scientific Computing* 16.5 (1995), p. 1190–1208 (cité p. 26, 63).
- [50] SJ WRIGHT et J NOCEDAL. « Numerical optimization ». *Springer Science* 35.67-68 (1999), p. 7 (cité p. 26, 63).
- [51] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Simulation study of a new InGaN p-layer free Schottky based solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 96 (2016), p. 121–133 (cité p. 27, 76).
- [52] S OULD SAAD HAMADY, A ADAINE et N FRESSENGEAS. « Numerical simulation of InGaN Schottky solar cell ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016), p. 219–225 (cité p. 27, 29, 75, 76).
- [53] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Comparative study of of PN, PIN and new Schottky based InGaN thin films solar cells ». *International Nanotechnology Conference, Paris, France*. 2016 (cité p. 27, 76).
- [54] J LIU, H LIANG, X XIA, Y LIU, J LIU, Q ABBAS, R SHEN, Y LUO, Y ZHANG et G DU. « Indium-incorporation Induced Morphological Evolution and Strain Relaxation of High In-content InGaN Epilayers Grown by Metal-organic Chemical Vapor Deposition ». *Crystal Growth & Design* (2017) (cité p. 28).
- [55] Xue JUN-JUN, Chen DUN-JUN, Liu BIN, Xie ZI-LI, Jiang RUO-LIAN, Zhang RONG et Zheng YOU-DOU. « Au/Pt/InGaN/GaN heterostructure schottky prototype solar cell ». *Chinese Physics Letters* 26.9 (2009), p. 098102 (cité p. 28, 75).

- [56] S LIN, BP ZHANG, SW ZENG, XM CAI, JY ZHANG, SX WU, AK LING et GE WENG. « Preparation and properties of Ni/InGaN/GaN Schottky barrier photovoltaic cells ». *Solid-State Electronics* 63.1 (2011), p. 105–109 (cité p. 28, 75).
- [57] KT CHERN, NP ALLEN, TA CIARKOWSKI, OA LABOUTIN, RE WELSER et LJ GUIDO. « GaInN/GaN solar cells made without p-type material using oxidized Ni/Au Schottky electrodes ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 55 (2016), p. 2–6 (cité p. 29, 75).
- [58] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effects of structural defects and polarization charges in InGaN-based double-junction solar cell ». *Superlattices and Microstructures* 107 (2017), p. 267–277 (cité p. 29, 83).
- [59] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Effect of the interface properties on the electrical characteristics in InGaN-based multijunction solar cell ». *12th International Conference on Nitride Semiconductors - July 24-28, 2017 - Strasbourg, France*. 2017 (cité p. 29, 83).
- [60] A ADAINE, S OULD SAAD HAMADY et N FRESSENGEAS. « Modeling and optimization of InGaN based double-junction solar cell ». *Compound Semiconductor Week - May 14-18, 2017 - Berlin, Germany*. 2017 (cité p. 29, 83).
- [61] MR ISLAM, MR KAYSIR, MJ ISLAM, A HASHIMOTO et A YAMAMOTO. « MOVPE Growth of InGaN and Fabrication of Homo-junction Solar Cells ». *Journal of Materials Science & Technology* 29.2 (fév. 2013), p. 128–136 (cité p. 30).
- [62] SD LESTER, FA PONCE, MG CRAFORD et DA STEIGERWALD. « High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes ». *Applied Physics Letters* 66.10 (1995), p. 1249–1251 (cité p. 32).
- [63] JH YOU et HT JOHNSON. « Effect of dislocations on electrical and optical properties in GaAs and GaN ». *Solid State Physics* 61 (2009), p. 143–261 (cité p. 32).
- [64] T HONDA, M TSUBAMOTO, Y KUGA et H KAWANISHI. « Optical Gain in B_xGaN Lattice-Matched to (0001) 6H-SiC ». *MRS Online Proceedings Library Archive* 482 (1997) (cité p. 32).
- [65] M KURIMOTO, T TAKANO, J YAMAMOTO, Y ISHIHARA, M HORIE, M TSUBAMOTO et H KAWANISHI. « Growth of B_xGaN/AlGa_xN multi-quantum-well structure by metalorganic vapor phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 221.1 (2000), p. 378–381 (cité p. 32).
- [66] T TAKANO, M KURIMOTO, J YAMAMOTO et H KAWANISHI. « Epitaxial growth of high quality B_xAlGa_{1-x}N quaternary lattice matched to AlN on 6H-SiC substrate by LP-MOVPE for deep-UV emission ». *Journal of Crystal Growth* 237 (2002), p. 972–977 (cité p. 32).
- [67] LK TELES, LMR SCOLFARO, JR LEITE, J FURTHMÜLLER et F BECHSTEDT. « Spinodal decomposition in B_xGa_{1-x}N and B_xAl_{1-x}N alloys ». *Applied Physics Letters* 80.7 (2002), p. 1177–1179 (cité p. 32, 33, 39, 55).

- [68] V VEZIN, S YATAGAI, H SHIRAKI et S UDA. « Growth of $\text{Ga}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ by molecular beam epitaxy ». *Japanese journal of Applied Physics* 36.11B (1997), p. L1483 (cité p. 32).
- [69] C BUNGARO, K RAPCEWICZ et J BERNHOLC. « Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN , GaN , and InN ». *Physical Review B* 61.10 (2000), p. 6720 (cité p. 36).
- [70] H HARIMA. « Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 14.38 (2002), R967 (cité p. 36–38, 45, 46).
- [71] VY DAVYDOV, YE KITAEV, IN GONCHARUK, AN SMIRNOV, J GRAUL, O SEMCHINOVA, D UFFMANN, MB SMIRNOV, AP MIRGORODSKY et RA EVARESTOV. « Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN ». *Physical Review B* 58.19 (1998), p. 12899 (cité p. 34).
- [72] TC DAMEN, SPS PORTO et B TELL. « Raman effect in zinc oxide ». *Physical Review* 142.2 (1966), p. 570 (cité p. 34).
- [73] L BERGMAN, MD BREMSER, WG PERRY, RF DAVIS, M DUTTA et RJ NEMANICH. « Raman analysis of the configurational disorder in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films ». *Applied Physics Letters* 71.15 (1997), p. 2157–2159 (cité p. 39).
- [74] S NAKAMURA, T MUKAI et M SENOH. « In situ monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers ». *Journal of Applied Physics* 71.11 (1992), p. 5543–5549 (cité p. 42).
- [75] W SEIFERT, R FRANZHELD, E BUTTER, H SOBOTTA et V RIEDE. « On the origin of free carriers in high-conducting n- GaN ». *Crystal Research and Technology* 18.3 (1983), p. 383–390 (cité p. 42).
- [76] U KAUFMANN, M KUNZER, H OBLOH, M MAIER, C MANZ, A RAMAKRISHNAN et B SANTIC. « Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN ». *Physical Review B* 59.8 (1999), p. 5561 (cité p. 42).
- [77] M SAKAI, H ISHIKAWA, T EGAWA, T JIMBO, M UMENO, T SHIBATA, K ASAI, S SUMIYA, Y KURAOKA et M TANAKA. « Growth of high-quality GaN films on epitaxial AlN /sapphire templates by MOVPE ». *Journal of Crystal Growth* 244.1 (2002), p. 6–11 (cité p. 43).
- [78] T KOZAWA, T KACHI, H KANO, Y TAGA, M HASHIMOTO, N KOIDE et K MANABE. « Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride ». *Journal of Applied Physics* 75.2 (1994), p. 1098–1101 (cité p. 45).
- [79] P PERLIN, J CAMASSEL, W KNAP, T TALIERCIO, JC CHERVIN, T SUSKI, I GRZEGORY et S POROWSKI. « Investigation of longitudinal-optical phonon-plasmon coupled modes in highly conducting bulk GaN ». *Applied Physics Letters* 67.17 (1995), p. 2524–2526 (cité p. 45, 47).

- [80] H HARIMA, H SAKASHITA, T INOUE et SI NAKASHIMA. « Electronic properties in doped GaN studied by Raman scattering ». *Journal of Crystal Growth* 189 (1998), p. 672–676 (cité p. 45, 47).
- [81] F DEMANGEOT, J GROENEN, J FRANDON, MA RENUCCI, O BRIOT, S CLUR et RL AU-LOMBARD. « Coupling of GaN-and AlN-like longitudinal optic phonons in Ga_{1-x}Al_xN solid solutions ». *Applied Physics Letters* 72.21 (1998), p. 2674–2676 (cité p. 47).
- [82] RE DENTON, RD CAMPBELL et SG TOMLIN. « The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 5.4 (1972), p. 852 (cité p. 47).
- [83] HPD SCHENK, SI BORENSTAIN, A BEREZIN, A SCHÖN, E CHEIFETZ, S KHATSEVICH et DH RICH. « Band gap narrowing and radiative efficiency of silicon doped GaN ». *Journal of Applied Physics* 103.10 (2008), p. 103502 (cité p. 49).
- [84] M FENEBERG, S OSTERBURG, K LANGE, C LIDIG, B GARKE, R GOLDHAHN, E RICHTER, C NETZEL, MD NEUMANN et N ESSER. « Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon-and germanium-doped wurtzite GaN up to 10²⁰ cm⁻³ ». *Physical Review B* 90.7 (2014), p. 075203 (cité p. 49).
- [85] TS MOSS. « The interpretation of the properties of indium antimonide ». *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67.10 (1954), p. 775 (cité p. 49).
- [86] E BURSTEIN. « Anomalous optical absorption limit in InSb ». *Physical Review* 93.3 (1954), p. 632 (cité p. 49).
- [87] M BOUZIDI, Z BENZARTI, I HALIDOU, S SOLTANI, Z CHINE et BE JANI. « Photoreflectance investigation of band gap renormalization and the Burstein–Moss effect in Si doped GaN grown by MOVPE ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016), p. 273–276 (cité p. 49).
- [88] L CHERNYAK, A OSINSKY et A SCHULTE. « Minority carrier transport in GaN and related materials ». *Solid-State Electronics* 45.9 (2001), p. 1687–1702 (cité p. 52).
- [89] S KELLER et SP DENBAARS. « Metalorganic chemical vapor deposition of group III nitrides—a discussion of critical issues ». *Journal of Crystal Growth* 248 (2003), p. 479–486 (cité p. 55).
- [90] W SUN, CK TAN et N TANSU. « III-Nitride Digital Alloy : Electronics and Optoelectronics Properties of the InN/GaN Ultra-Short Period Superlattice Nanostructures ». *Scientific Reports* 7.1 (2017), p. 6671. ISSN : 2045-2322 (cité p. 55).
- [91] T MALINAUSKAS, A KADYS, S STANIONYT E, K BADOKAS, J MICKEVI CIUS, J JURKEVI CIUS, D DOBROVLSKAS et G TAMULAITIS. « Growth of B GaN epitaxial layers using close-coupled showerhead MOCVD ». *Physica Status Solidi (b)* 252.5 (2015), p. 1138–1141 (cité p. 55).

- [92] A KADYS, J MICKEVIČIUS, T MALINAUSKAS, J JURKEVIČIUS, M KOLENDA, S STANIONYTĖ, D DOBROVOLSKAS et G TAMULAITIS. « Optical and structural properties of BGaN layers grown on different substrates ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 48.46 (2015), p. 465307 (cité p. 55).
- [93] J JURKEVIČIUS, J MICKEVIČIUS, A KADYS, M KOLENDA et G TAMULAITIS. « Photoluminescence efficiency of BGaN epitaxial layers with high boron content ». *Physica B : Condensed Matter* 492 (2016), p. 23–26 (cité p. 55).
- [94] AK HARTMANN et H RIEGER. *Optimization algorithms in physics*. T. 2. Citeseer, 2002 (cité p. 62).
- [95] KS LEE et ZW GEEM. « A new meta-heuristic algorithm for continuous engineering optimization : harmony search theory and practice ». *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 194.36 (2005), p. 3902–3933 (cité p. 62).
- [96] ES MISTAKIDIS et GE STAVROULAKIS. *Nonconvex optimization in mechanics : algorithms, heuristics and engineering applications by the FEM*. T. 21. Springer Science & Business Media, 2013 (cité p. 62).
- [97] G van ROSSUM et al. « Python programming language ». <https://www.python.org/> (2017) (cité p. 64).
- [98] S OULD SAAD HAMADY, N FRESSENGEAS et A ADAINE. *SLALOM : Open-Source Solar Cell Multivariate Optimizer*. Librement disponible sur GitHub. 2017 (cité p. 64).
- [99] J ERIC, O TRAVIS, P PEARU et al. *SciPy : Open source scientific tools for Python*. 2012 (cité p. 66).
- [100] S van der WALT, SC COLBERT et G VAROQUAUX. « The NumPy Array : A Structure for Efficient Numerical Computation ». *Computing in Science Engineering* 13.2 (2011), p. 22–30. ISSN : 1521-9615 (cité p. 66).
- [101] JW SHIPMAN. « Tkinter 8.5 reference : a GUI for Python ». <http://infohost.nmt.edu> (2013) (cité p. 66).
- [102] JD HUNTER et al. « Matplotlib : A 2D graphics environment ». *Computing In Science & Engineering* 9.3 (2007), p. 90–95 (cité p. 66).
- [103] Y XIANG, S GUBIAN, B SUOMELA et J HOENG. « Generalized Simulated Annealing for Global Optimization : The GenSA Package. » *R Journal* 5.1 (2013) (cité p. 70).
- [104] RG STRONGIN et YD SERGEYEV. *Global optimization with non-convex constraints : Sequential and parallel algorithms*. T. 45. Springer Science & Business Media, 2013 (cité p. 70).
- [105] S SELBERHERR. *Analysis and simulation of semiconductor devices*. Springer Science & Business Media, 2012 (cité p. 71).
- [106] J WU et W WALUKIEWICZ. « Band gaps of InN and group III nitride alloys ». *Superlattices and Microstructures* 34.1 (2003), p. 63–75 (cité p. 72).

- [107] VY DAVYDOV, AA KLOCHIKHIN, VV EMTSEV, SV IVANOV, VV VEKSHIN, F BECHSTEDT, J FURTHMÜLLER, H HARIMA, AV MUDRYI et A HASHIMOTO. « Band Gap of InN and In-Rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys ($0.36 < x < 1$) ». *Physica Status Solidi (b)* 230.2 (2002), R4–R6 (cité p. 72).
- [108] VM POLYAKOV et F SCHWIERZ. « Low-field electron mobility in wurtzite InN ». *Applied physics letters* 88.3 (2006), p. 032101 (cité p. 72, 73).
- [109] F SCHWIERZ. « An electron mobility model for wurtzite GaN ». *Solid-State Electronics* 49.6 (2005), p. 889–895 (cité p. 72).
- [110] M FARAHMAND, C GARETTO, E BELLOTTI, KF BRENNAN, M GOANO, E GHILLINO, G GHIONE, JD ALBRECHT et PP RUDEN. « Monte Carlo simulation of electron transport in the III-nitride wurtzite phase materials system : binaries and ternaries ». *IEEE Transactions on Electron Devices* 48.3 (2001), p. 535–542 (cité p. 72).
- [111] M NAWAZ et A AHMAD. « A TCAD-based modeling of GaN/InGaN/Si solar cells ». *Semiconductor Science and Technology* 27.3 (2012), p. 035019 (cité p. 73, 74).
- [112] GF BROWN, JW AGER III, W WALUKIEWICZ et J WU. « Finite element simulations of compositionally graded InGaN solar cells ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94.3 (2010), p. 478–483 (cité p. 73, 74).
- [113] AB DJURISIC et EH LI. « Modeling the optical constants of hexagonal GaN, InN, and AlN ». *Journal of Applied Physics* 85.5 (1999), p. 2848–2853 (cité p. 73).
- [114] IH LEE, JJ LEE, P KUNG, FJ SANCHEZ et M RAZEGHI. « Band-gap narrowing and potential fluctuation in Si-doped GaN ». *Applied Physics Letters* 74.1 (1999), p. 102–104 (cité p. 74).
- [115] O BRANDT, HJ WUNSCH, H YANG, R KLANN, JR MÜLLHÄUSER et KH PLOOG. « Recombination dynamics in GaN ». *Journal of Crystal Growth* 189 (1998), p. 790–793 (cité p. 74).
- [116] KT DELANEY, P RINKE et CG VAN DE WALLE. « Auger recombination rates in nitrides from first principles ». *Applied Physics Letters* 94.19 (2009), p. 191109 (cité p. 74).
- [117] K KUMAKURA, T MAKIMOTO, N KOBAYASHI, T HASHIZUME, T FUKUI et H HASEGAWA. « Minority carrier diffusion length in GaN : Dislocation density and doping concentration dependence ». *Applied Physics Letters* 86.5 (2005), p. 052105. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. (Visité le 26/05/2015) (cité p. 74).
- [118] WA ANDERSON, AE DELAHOY et RA MILANO. « An 8% efficient layered Schottky-barrier solar cell ». *Journal of Applied Physics* 45.9 (1974), p. 3913–3915 (cité p. 74).
- [119] WA ANDERSON et RA MILANO. « IV characteristics for silicon Schottky solar cells ». *Proceedings of the IEEE* 63.1 (1975), p. 206–208 (cité p. 74).
- [120] DR LILLINGTON et WG TOWNSEND. « Effects of interfacial oxide layers on the performance of silicon Schottky-barrier solar cells ». *Applied Physics Letters* 28.2 (1976), p. 97–98 (cité p. 74).

- [121] A MITTIGA, E SALZA, F SARTO, M TUCCI et R VASANTHI. « Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu_2O substrate ». *Applied Physics Letters* 88.16 (2006), p. 163502 (cité p. 74).
- [122] J TANG, X WANG, L BRZOZOWSKI, DAR BARKHOUSE, R DEBNATH, L LEVINA et EH SARGENT. « Schottky quantum dot solar cells stable in air under solar illumination ». *Advanced Materials* 22.12 (2010), p. 1398–1402 (cité p. 74).
- [123] Z CHEN, JJ WANG, Y REN, C YU et K SHUM. « Schottky solar cells based on CsSnI_3 thin-films ». *Applied Physics Letters* 101.9 (2012), p. 093901 (cité p. 74).
- [124] C PILIEGO, L PROTESESCU, SZ BISRI, MV KOVALENKO et MA LOI. « 5.2% efficient PbS nanocrystal Schottky solar cells ». *Energy & Environmental Science* 6.10 (2013), p. 3054–3059 (cité p. 74).
- [125] J KIM, JH YUN, CS HAN, YJ CHO, J PARK et YC PARK. « Multiple silicon nanowires-embedded Schottky solar cell ». *Applied Physics Letters* 95.14 (2009), p. 143112 (cité p. 75).
- [126] MA GREEN, Y HISHIKAWA, W WARTA, ED DUNLOP, DH LEVI, J HOHL-EBINGER et AWH HO-BAILLIE. « Solar cell efficiency tables (version 50) ». *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 25.7 (2017), p. 668–676 (cité p. 79, 83, 86).
- [127] HL SKRIVER et NM ROSENGAARD. « Surface energy and work function of elemental metals ». *Physical Review B* 46.11 (1992), p. 7157 (cité p. 79, 80).
- [128] HW CHEN, Y KU et YL KUO. « Effect of Pt/TiO_2 characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis ». *Water Research* 41.10 (2007), p. 2069–2078. ISSN : 0043-1354. (Visité le 26/05/2015) (cité p. 79).
- [129] D HARIDAS, A CHOWDHURI, K SREENIVAS et V GUPTA. « Effect of thickness of platinum catalyst clusters on response of SnO_2 thin film sensor for LPG ». *Sensors and Actuators B : Chemical* 153.1 (2011), p. 89–95. ISSN : 0925-4005. (Visité le 26/05/2015) (cité p. 79).
- [130] HH ROTERMUND, S JAKUBITH, S KUBALA, A VON OERTZEN et G ERTL. « Investigation of surfaces by scanning photoemission microscopy ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 52 (1990), p. 811–819 (cité p. 79).
- [131] DR LIDE. *Lide CRC handbook on chemistry and physics 89th ed.* Taylor et Francis, 2008 (cité p. 79).
- [132] GN DERRY et Z JI-ZHONG. « Work function of Pt (111) ». *Physical Review B* 39.3 (1989), p. 1940 (cité p. 79).
- [133] A YAMAMOTO, K SUGITA, AG BHUIYAN, A HASHIMOTO et N NARITA. « Metal-organic vapor-phase epitaxial growth of InGaN and InAlN for multi-junction tandem solar cells ». *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 2.2 (2013), p. 1–9 (cité p. 80).

- [134] S VALDUEZA-FELIP, E BELLET-AMALRIC, A NÚÑEZ-CASCAJERO, Y WANG, MP CHAUVAT, P RUTERANA, S POUGET, K LORENZ, E ALVES et E MONROY. « High In-content InGaN layers synthesized by plasma-assisted molecular-beam epitaxy : Growth conditions, strain relaxation, and In incorporation kinetics ». *Journal of Applied Physics* 116.23 (2014), p. 233504 (cité p. 80).
- [135] Y NAKANO, L SANG et M SUMIYA. « Electrical Characterization of Thick InGaN Films for Photovoltaic Applications ». *MRS Proceedings*. T. 1635. Cambridge Univ Press. 2014, mrsf13-1635 (cité p. 80-82).
- [136] M LOZAC'H, Y NAKANO, L SANG, K SAKODA et M SUMIYA. « Study of defect levels in the band gap for a thick InGaN film ». *Japanese Journal of Applied Physics* 51.12R (2012), p. 121001 (cité p. 80-82).
- [137] A ARMSTRONG, TA HENRY, DD KOLESKE, MH CRAWFORD et SR LEE. « Quantitative and depth-resolved deep level defect distributions in InGaN/GaN light emitting diodes ». *Optics Express* 20.106 (2012), A812-A821 (cité p. 80-82).
- [138] E GÜR, Z ZHANG, S KRISHNAMOORTHY, S RAJAN et SA RINGEL. « Detailed characterization of deep level defects in InGaN Schottky diodes by optical and thermal deep level spectroscopies ». *Applied Physics Letters* 99.9 (2011), p. 092109 (cité p. 80-82).
- [139] CAM FABIEN, BP GUNNING, JJ MEROLA, EA CLINTON et WA DOOLITTLE. « Large-area III-nitride double-heterojunction solar cells with record-high in-content InGaN absorbing layers ». *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*. IEEE. 2015, p. 1-3 (cité p. 81).
- [140] S KRISHNA, N AGGARWAL, M MISHRA, KK MAURYA, M KAUR, G SEHGAL, S SINGH, N DILAWAR, BK GUPTA et G GUPTA. « Epitaxial growth of high In-content In_{0.41}Ga_{0.59}N / GaN heterostructure on (11-20) Al₂O₃ substrate ». *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016), p. 470-475 (cité p. 81, 89).
- [141] DV DINH, M PRISTOVSEK et M KNEISSL. « MOVPE growth and indium incorporation of polar, semipolar (11-22) and (20-21) InGaN ». *Physica Status Solidi (b)* 253.1 (2016), p. 93-98 (cité p. 81, 89).
- [142] F YANG, YT ZHANG, X HAN, PC LI, JY JIANG, Z HUANG, JZ YIN, DG ZHAO, BL ZHANG et GT DU. « Growth parametric study of N-polar InGaN films by metalorganic chemical vapor deposition ». *Superlattices and Microstructures* 91 (2016), p. 259-268 (cité p. 81, 89).
- [143] A MESRANE, A MAHRANE, F RAHMOUNE et A OULEBSIR. « Theoretical Study and Simulations of an InGaN Dual-Junction Solar Cell ». *Journal of Electronic Materials* (2016), p. 1-8 (cité p. 86).
- [144] X ZHANG, X WANG, H XIAO, C YANG, J RAN, C WANG, Q HOU, L JINMIN et Z WANG. « Theoretical design and performance of InGaN two-junction solar cells ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 41.24 (2008), p. 245104 (cité p. 86).

- [145] F BERNARDINI, V FIORENTINI et D VANDERBILT. « Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides ». *Physical Review B* 56.16 (1997), R10024 (cité p. 86).
- [146] O AMBACHER, B FOUTZ, J SMART, JR SHEALY, NG WEIMANN, K CHU, M MURPHY, AJ SIERAKOWSKI, WJ SCHAFF et LF EASTMAN. « Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures ». *Journal of Applied Physics* 87.1 (2000), p. 334–344 (cité p. 86).
- [147] P WALTEREIT, O BRANDT, A TRAMPERT et HT GRAHN. « Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes ». *Nature* 406.6798 (2000), p. 865 (cité p. 86).
- [148] J PIPREK. *Semiconductor Optoelectronic Devices : Introduction to Physics and Simulation*. en. Academic Press, 2013. ISBN : 978-0-08-046978-2 (cité p. 86).
- [149] F BERNARDINI et V FIORENTINI. « Nonlinear behavior of spontaneous and piezoelectric polarization in III-V nitride alloys ». *Physica Status Solidi (a)* 190.1 (2002), p. 65–73 (cité p. 87).
- [150] V FIORENTINI, F BERNARDINI et O AMBACHER. « Evidence for nonlinear macroscopic polarization in III–V nitride alloy heterostructures ». *Applied Physics Letters* 80.7 (2002), p. 1204–1206 (cité p. 87).
- [151] CA PARKER, JC ROBERTS, SM BEDAIR, MJ REED, SX LIU et NA EL-MASRY. « Determination of the critical layer thickness in the InGaIn/GaN heterostructures ». *Applied Physics Letters* 75 (1999), p. 2776 (cité p. 87).
- [152] MJ REED, NA EL-MASRY, CA PARKER, JC ROBERTS et SM BEDAIR. « Critical layer thickness determination of GaIn/InGaIn/GaN double heterostructures ». *Applied Physics Letters* 77.25 (2000), p. 4121–4123 (cité p. 87).
- [153] A FISCHER, H K HNE et H RICHTER. « New approach in equilibrium theory for strained layer relaxation ». *Physical Review Letters* 73.20 (1994), p. 2712 (cité p. 87).
- [154] JK SHEU, CC YANG, SJ TU, KH CHANG, ML LEE, WC LAI et LC PENG. « Demonstration of GaIn-based solar cells with GaIn/InGaIn superlattice absorption layers ». *IEEE Electron Device Letters* 30.3 (2009), p. 225–227 (cité p. 89).
- [155] K KUSAKABE, D IMAI, K WANG et A YOSHIKAWA. « InIn/GaN short-period superlattices as ordered InGaIn ternary alloys ». *Physica Status Solidi (c)* 13.5-6 (2016), p. 205–208 (cité p. 90).
- [156] O JANI, I FERGUSON, C HONSBURG et S KURTZ. « Design and characterization of GaIn/InGaIn solar cells ». *Applied Physics Letters* 91.13 (2007), p. 132117 (cité p. 90).
- [157] CJ NEUFELD, NG TOLEDO, SC CRUZ, M IZA, SP DENBAARS et UK MISHRA. « High quantum efficiency InGaIn/GaN solar cells with 2.95 eV band gap ». *Applied Physics Letters* 93.14 (2008), p. 143502 (cité p. 90).

- [158] X HUANG, H FU, H CHEN, X ZHANG, Z LU, J MONTES, M IZA, SP DENBAARS, S NAKAMURA et Y ZHAO. « Nonpolar and semipolar InGaN/GaN multiple-quantum-well solar cells with improved carrier collection efficiency ». *Applied Physics Letters* 110.16 (2017), p. 161105 (cité p. 90).
- [159] Y OKADA, NJ EKINS-DAUKES, T KITA, R TAMAKI, M YOSHIDA, A PUSCH, O HESS, CC PHILLIPS, DJ FARRELL et K YOSHIDA. « Intermediate band solar cells : Recent progress and future directions ». *Applied Physics Reviews* 2.2 (2015), p. 021302 (cité p. 90).
- [160] PV KAMAT. « Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters ». *The Journal of Physical Chemistry C* 112.48 (2008), p. 18737–18753 (cité p. 90).
- [161] WL POHL. *Economic geology : principles and practice*. John Wiley & Sons, 2011 (cité p. 94).
- [162] M LOKANC, R EGGERT et M REDLINGER. *The Availability of Indium : The Present, Medium Term, and Long Term*. Rapp. tech. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2015 (cité p. 94, 96).
- [163] K JIMBO, R KIMURA, T KAMIMURA, S YAMADA, WS MAW, H ARAKI, K OISHI et H KATAGIRI. « Cu₂ZnSnS₄-type thin film solar cells using abundant materials ». *Thin Solid Films* 515.15 (2007), p. 5997–5999 (cité p. 94).
- [164] V KARAGODSKY, FG SEDGWICK et CJ CHANG-HASNAIN. « Theoretical analysis of subwavelength high contrast grating reflectors ». *Optics Express* 18.16 (2010), p. 16973–16988 (cité p. 95).
- [165] C CHEVALLIER. « Conception de miroirs   réseau sub-longueur d’onde pour application VCSEL dans le moyen infrarouge. » Thèse de doct. Supélec, 2013 (cité p. 95).
- [166] S DARBE. « Optics for High-Efficiency Full Spectrum Photovoltaics ». Thèse de doct. California Institute of Technology, 2017 (cité p. 95).
- [167] Y YAO, H LIU et W WU. « Fabrication of high-contrast gratings for a parallel spectrum splitting dispersive element in a concentrated photovoltaic system ». *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 32.6 (2014), 06FG04 (cité p. 95).
- [168] X LIU, Y FENG, H CUI, F LIU, X HAO, G CONIBEEER, DB MITZI et M GREEN. « The current status and future prospects of kesterite solar cells : a brief review ». *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 24.6 (2016), p. 879–898 (cité p. 96, 97).
- [169] A ZAKUTAYEV. « Brief review of emerging photovoltaic absorber materials ». *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (2017) (cité p. 96).

Simulation numérique et caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour détecteurs ultraviolet et cellules solaires

Résumé : La caractérisation structurale/électrique et la simulation numérique de matériaux III-N pour détecteurs et cellules solaires sont présentées, d'abord de manière synthétique puis en détaillant deux aspects spécifiques. Pour le nitrure de gallium et de bore (BGaN), la caractérisation électrique et structurale a mis en évidence la possibilité de réduire considérablement le dopage résiduel des matériaux III-N, l'un des verrous pour les applications. Le deuxième aspect détaillé dans le mémoire concerne la simulation numérique de cellules solaires à base de nitrure de gallium et d'indium (InGaN) en utilisant, pour la première fois dans ce domaine, des méthodes d'optimisation mathématique rigoureuses. Cette méthodologie a permis de proposer des structures ne nécessitant pas de dopage P, un autre verrou des matériaux III-N, et d'étudier des structures à multijonction tenant compte des contraintes technologiques. Les perspectives ouvertes par ce travail concernent le développement de cellules solaires à haut rendement et bas coût avec deux volets majeurs. Le premier volet concerne la conception de dispositifs optiques pour réduire l'épaisseur nécessaire des couches actives d'InGaN tout en optimisant le rendement. Le second volet concerne le développement de cellules solaires à base de matériaux abondants, comme alternative à celles utilisant l'InGaN.

Mots-clés : Simulation numérique, Caractérisation électrique, Raman, Matériaux III-N, Nitrures, BGaN, InGaN, Détecteurs, Cellules solaires.

Numerical simulation and characterization of III-N compound semiconductors for ultraviolet detectors and solar cells

Abstract: The electrical/structural characterization and simulation of III-N materials for detectors and solar cells are presented, first in a synthetic way then in detail for two specific aspects. For boron gallium nitride (BGaN), the studies revealed the possibility of significantly reducing non-intentional doping in III-N materials, one of the main issues for applications. The second aspect detailed in the memoir concerns the simulation of indium gallium nitride (InGaN) solar cells using, for the first time in this domain, rigorous mathematical optimization methods. This methodology allowed to propose new structures not requiring P-doping, another issue in III-N materials, and to study multijunction structures taking into account technological constraints. The prospects opened up by this work concern the development of high-efficiency/low-cost solar cells with two major parts. Firstly, the design of optical structures to reduce the thickness of the InGaN active layers while optimizing the efficiency. The second part concerns the development of solar cells containing earth-abundant materials, as alternative to InGaN.

Keywords: Numerical simulation, Characterization, Raman, III-N, Nitrides, BGaN, InGaN, Detectors, Solar cells.

Sidi HAMADY

Habilitation à Diriger des Recherches

Université de Lorraine – ED EMMA