

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie électrique et informatique

Épitaxie par faisceaux chimiques d'alliages nitrures dilués à base d'aluminium pour des applications photovoltaïques

Thèse de doctorat
Spécialité : génie électrique

Gitanjali KOLHATKAR

Jury : Vincent AIMEZ (directeur)
Richard ARES (co-directeur)
Simon FAFARD (rapporteur)
Abdelatif JAOUAD
Bruno RIEL

« Nul devoir n'est plus sous-estimé que celui d'être heureux »

R.L. Stevenson

RÉSUMÉ

Cette thèse évalue le potentiel des alliages AlGaNaNs en tant que couche active pour la quatrième jonction à ~ 1 eV de cellules photovoltaïques multi-jonctions III-V. L'introduction d'une faible quantité d'aluminium (Al, $< 15\%$) augmente de façon significative l'efficacité d'incorporation de l'azote (N), tout en distribuant de façon plus homogène les atomes de N dans la couche, réduisant aussi la densité d'agrégats. Une optimisation de la température de croissance démontre que la région optimale se situe entre 400°C et 440°C . Dans cette gamme, la concentration de N est maximisée tandis que la qualité cristalline de la couche épitaxiée est optimisée tout en préservant un mode de croissance 2D et une faible rugosité de ~ 1 nm. La bande interdite des alliages d'AlGaNaNs est mesurée par transmission optique. Ces mesures révèlent que l'AlGaNaNs suit le modèle théorique du modèle de croisement de bandes, ou *band anticrossing* et que son bandgap diminue quand la concentration de N augmente. La bande interdite est réduite jusqu'à ~ 1.22 eV pour des concentrations respectives d'Al et de N de $\sim 15\%$ et $\sim 3.4\%$. Les défauts présents dans le GaNaNs avec $\sim 0.4\%$ de N sont étudiés, révélant trois défauts peu profonds à 116, 18 et 16 meV, attribués à des contaminations en H et en C, et deux pièges profonds à 0.21 eV et 0.35 eV, attribués à des complexes N-H et à des antisites As_{Ga} respectivement. Les mesures électriques de l'AlGaNaNs démontrent que le recuit améliore la mobilité des trous et des valeurs de ~ 60 cm^2/Vs avec $\sim 5\%$ d'Al et $\sim 0.5\%$ de N et ~ 6 cm^2/Vs avec $\sim 10\%$ d'Al et $\sim 2\%$ de N sont obtenues. Les mesures optiques de photoluminescence obtenues sur des couches d'AlGaNaNs crues sur un substrat de GaAs semi-isolant de 65 μm d'épaisseur révèlent un pic à ~ 920 nm attribué à un défaut radiatif qui ne semble pas être affecté par un changement dans la concentration d'Al ou de N, ni même par un recuit. Des mesures SIMS révèlent la présence de contaminants C, H et O dans les couches, qui dégradent les performances optoélectroniques des alliages AlGaNaNs. Cette thèse démontre le bon potentiel de l'AlGaNaNs pour les cellules photovoltaïques. Il est toutefois important de réduire la concentration de contaminants dans la couche pour obtenir un matériau adéquat.

Mots-clés : Alliages nitrures dilués, aluminium, épitaxie par faisceaux chimiques, incorporation d'azote, transmission, bandgap, défauts structuraux, cellules photovoltaïques multi-jonctions III-V.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciement à mes superviseurs, Richard Arès et Vincent Aimez de m'avoir guidée tout au long de ce projet. J'aimerai également exprimer ma plus sincère gratitude à Abderraouf Boucherif pour son encadrement, ses conseils et son enthousiasme durant mon doctorat.

Je remercie Éric Breton pour son aide avec le réacteur d'épitaxie et les membres du LÉA pour des discussions fructueuses. J'aimerai aussi remercier nos collaborateurs, Simon Fafard, Chris Valdivia, Steven Wallace, Karin Hinzer et les membres du SUNLab de l'Université d'Ottawa pour leur collaboration sur ce projet.

Je suis également reconnaissante à George Bremond et Mouna Zouaoui de l'INSA de Lyon pour les mesures DLTS et leur expertise quant à l'analyse des résultats.

Je tiens à remercier tout particulièrement Emery Fortin pour m'avoir introduite à la recherche expérimentale et m'avoir encouragée durant toute la durée de mes études.

Je remercie Shane pour son soutien au cours des épreuves des dernières années. J'aimerai aussi remercier ma famille pour son encouragement.

Ce travail a été financé par le programme de Subventions de projets stratégiques CRSNG, le FQRNT et le RQMP.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 Introduction	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Définition du projet de recherche.....	5
1.3 Objectifs du projet de recherche	6
1.3.1 Objectif principal	6
1.3.2 Objectifs secondaires	6
1.4 Contributions originales	7
1.5 Plan du document.....	7
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART	11
CHAPITRE 2	12
2.1 Les cellules photovoltaïques MJ III-V et leurs limitations	12
2.2 Les alliages nitrures dilués : un matériau prometteur pour la quatrième jonction à 1 eV d'une cellule photovoltaïque	13
2.3 Performances et limitations des cellules PV de GaInNAs	15
2.3.1 Rendement des cellules PV de GaInNAs	15
2.3.2 Longueur de diffusion, mobilité et temps de vie dans le GaInNAs.....	17
2.3.3 Photo-conversion dans les alliages nitrures dilués	20
2.4 Défauts structuraux dans les alliages nitrures dilués.....	21
2.4.1 Arrangement atomique des défauts.....	21
2.4.2 Caractérisation des défauts	24
2.5 Séparation de phase.....	30
2.6 Effet de l'In sur l'incorporation de N.....	31
2.7 Effet de l'incorporation de Sb et d'Al sur les propriétés du Ga(In)NAs	33
2.7.1 Ga(In)NAsSb	33
2.7.2 L'AlGaNAs.....	35
2.8 Effet du recuit thermique rapide	41
2.9 Croissance d'alliages nitrures dilués par CBE	42
2.10 Influence des paramètres de croissance	45
2.10.1 La température de croissance.....	45
2.10.2 Flux des éléments du groupe V.....	47
2.10.3 Comparaison entre le monométhylhydrazine (MMHy) et le DMHy	48
2.10.4 CBE par flux modulé	49
2.10.5 Densité de marches	50
2.11 Conclusion.....	51
CHAPITRE 3 TECHNIQUES DE CROISSANCE ET DE CARACTÉRISATION	53
CHAPITRE 3	53
3.1 Croissance des échantillons.....	53
3.1.1 Les différents types d'épitanie.....	53
3.1.2 La croissance CBE.....	55
3.2 Caractérisation des échantillons.....	57

3.2.1	La diffraction des rayons-X et la composition des alliages	57
3.2.2	L'AFM et la morphologie de surface	61
3.2.3	Effet Hall et la mobilité et densité de porteurs	62
3.2.4	Spectrométrie et la mesure optique en transmission	65
3.2.5	La photoluminescence	68
CHAPITRE 4 ARTICLE : Effet de l'Al sur l'incorporation de N.....		70
CHAPITRE 4.....		70
4.1	Avant-propos	70
4.2	Abstract.....	72
4.3	Introduction	72
4.4	Experimental procedure.....	74
4.5	Results and discussion	75
4.5.1	Effect of Al on N incorporation	75
4.5.2	Relationship between N concentration and N/(N+As) flow ratios in AlGaNA 76	
4.6	Growth temperature study	78
4.7	Conclusion	81
4.8	Acknowledgements	82
CHAPITRE 5 ARTICLE : Morphologie et propriétés optiques de l'AlGaNA.....		83
CHAPITRE 5.....		83
5.1	Avant-propos	83
5.2	Abstract.....	85
5.3	Introduction	86
5.4	Experimental procedure.....	88
5.5	Results and discussion	89
5.5.1	Effect of Al concentration on (Al)GaNA morphology.....	89
5.5.2	Effect of growth temperature on AlGaNA surface morphology	90
5.5.3	Absorption coefficient of AlGaNA	94
5.5.4	Bandgap of AlGaNA alloys.....	97
5.6	Conclusion	98
5.7	Acknowledgements	99
CHAPITRE 6 Caractérisation des défauts dans le GaNA par Effet Hall et DLTS		101
CHAPITRE 6.....		101
6.1	Méthode expérimentale	101
6.2	Résultats et discussion	103
6.2.1	Mesures Effet Hall	103
6.2.2	Deep level transient spectroscopy	107
6.3	Conclusion	112
CHAPITRE 7 Mesures des propriétés électriques et optiques de l'AlGaNA.....		114
CHAPITRE 7.....		114

7.1	Propriétés électriques de l'AlGaNaS	114
7.1.1	Méthode expérimentale	114
7.1.2	Caractérisation de la mobilité	115
7.1.3	Effet du recuit sur la mobilité de l'AlGaNaS	116
7.2	Propriétés optiques de l'AlGaNaS	119
7.2.1	Méthode expérimentale	119
7.2.2	Performances optiques de l'AlGaNaS	120
7.3	Effet du recuit sur les propriétés structurales et optiques de l'AlGaNaS	121
7.3.1	Effet du recuit sur la contrainte des alliages nitrures dilués	121
7.3.2	Effet du recuit sur les propriétés optiques de l'AlGaNaS	122
7.4	Discussion	125
7.5	Conclusion	129
CHAPITRE 8 CONCLUSION		131
ANNEXE A – CALIBRATIONS		135
A.1	Calibrations de l'AlGaAs avec le DMEAA	135
A.2	Calibrations de l'InGaAs avec le TMin	136
A.3	Calibrations préliminaires de l'AlGaInNaS	138
ANNEXE B – CALCUL DES PARAMÈTRES DE MAILLE PAR RAYONS-X		141
B.1	Mesures symétriques et asymétriques	141
B.2	Mesures asymétriques seulement	142
ANNEXE C – COMMUNICATIONS ASSOCIÉES À CE DOCTORAT		145
LISTE DES RÉFÉRENCES		147

LISTE DES FIGURES

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
Figure 1.1: Principe de base de l'effet photovoltaïque.	2
Figure 1.2 : Rendements records des cellules solaires depuis 1975 compilées par NREL [2].	3
Figure 1.3: (a) Structure d'une cellule PV triple-jonctions en InGaP/InGaAs/Ge et (b) parties du spectre solaire absorbées par chaque sous-cellule [10].	4
Figure 2.1: Schéma du diagramme de bandes d'une jonction $p-n$, où E_C est l'énergie de la bande de conduction, E_V est l'énergie de la bande de valence, E_F est le niveau de Fermi et V_{Bi} est la différence de potentiel entre les deux côtés de la jonction $p-n$	12
Figure 2.2: (a) Schéma de la structure d'une cellule solaire MJ d'InGaP/InGaAs/GaInNAs/Ge et (b) section du spectre solaire absorbée par chaque sous-cellule, modifiée d'après la référence [10].	13
Figure 2.3 : Bandgap en fonction de la constante de maille. D'après [28].	14
Figure 2.4: (a) Séparation de la bande de conduction en deux bandes, E_- et E_+ , causée par les interactions avec l'état localisé E_N . (b) E_- et E_+ en fonction de la concentration de N calculées avec le modèle du BAC [33].	15
Figure 2.5: Influence de l'augmentation de la concentration de N sur (a) la longueur de diffusion de cellules PV n -sur- p et p -et- n [40], (b) la mobilité Hall des électrons dans les couches de nitrures dilués [55], et (c) la mobilité Hall des trous dans les couches de nitrures dilués crues par MOCVD (\circ), MBE (\square) et CBE (\bullet) [53].	18
Figure 2.6: (a) Dépendance du temps de vie dans le GaNAs de type- n sur la concentration de N, (b) influence de la concentration de porteurs majoritaires sur le taux de recombinaison dans le GaNAs pour des concentrations de N de 0.3-1.3% et (c) effet de la concentration de C sur le temps de vie dans le GaNAs pour des concentration de N inférieures à 0.3% [56].	19
Figure 2.7 : Structure atomique du GaNAs quand (a) N_{As} (b) un complexe $(N-N)_{As}$ (c) un complexe $(N-As)_{As}$ et (d) un antisite As_{Ga} sont créés.	22
Figure 2.8 : Diagramme de bande démontrant la localisation des defaults dans la bande interdite du GaAs et du GaNAs [61].	23
Figure 2.9 : Schéma de la structure atomique du GaNAs présentant (a) un défaut N-H- V_{Ga} , et (b) un complexe N-C.	23

Figure 2.10: Énergies d'activation des défauts structuraux du GaNAs avec 0.5% de N crû par CBE. CBM indique le minimum de la bande de conduction ou conduction band minimum tandis que VBM représente le maximum de la bande de valence ou valence band maximum [27].	24
Figure 2.11: Spectres FTIR d'un échantillon de $\text{GaAs}_{0.9998}\text{N}_{0.002}$ non recuit et après un recuit de 30 min à 700°C sous arsine dans (a) la région de la liaison Ga-N, autour de 470 cm^{-1} et (b) la région de la liaison N-H, autour de 3100 cm^{-1} [92].	26
Figure 2.12 : Effet de la concentration de N-H sur la concentration de trous dans le GaNAs- <i>p</i> pour différentes températures de croissance. Un encadré présente la courbe Arrhenius de $p/[\text{N-H}]$ en fonction de la température [62].	27
Figure 2.13: (a) Spectres PL du GaNAs avec $[\text{N}]=0.23\%$ à 4.2, 20 et 40 K démontrant les trois pics. (b) Énergies des pics P1, P2 et P3 en fonction de la température comparées au bandgap du matériau [94].	28
Figure 2.14: Diagramme de phase isobare des alliages de GaNAs démontrant les limites de la courbe spinodale (tirets), le gap de miscibilité, ou courbe binodale (ligne pleine), en fonction de la concentration de N, x . La ligne liquide (ligne pointillée) délimite la phase solide et la phase liquide [100].	30
Figure 2.15: Images de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ prises par microscopie électronique à effet tunnel ou <i>Scanning tunneling microscopy</i> (STM) sur (a) du GaAs à 450°C, (b) du $\text{GaN}_{0.01}\text{As}_{0.99}$, à 450°C, (c) du $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$ à 450°C, (d) du $\text{GaN}_{0.03}\text{As}_{0.97}$, à 450°C, (e) du $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$, à 400°C, et (f) du $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$, à 500°C. (g) Rugosité de surface des couches de GaNAs crues à différentes températures (tirets, cercles pleins) et concentrations de N (lignes, cercles vides) [99].	31
Figure 2.16 : Structure cristalline du GaInNAs (a) avant recuit et (b) après recuit [92].	32
Figure 2.17 : Spectre IQE de cellules PV de GaInNAsSb et de GaInNAs [52].	34
Figure 2.18 : (a) Concentration de N en fonction de la pression de DMHy dans l'AlGaNAs, le GaNAs et le GaInNAs [23]. (b) Mobilité Hall des électrons dans le GaAs, le $\text{GaAs}_{0.986}\text{N}_{0.014}$, l' $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$, et l' $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}_{0.987}\text{N}_{0.013}$ [126].	36
Figure 2.19: Spectres Raman d'échantillons d'AlGaNAs avec (a) une concentration constante de N et une concentration d'Al entre 0 et 5% et (b) une concentration constante d'Al et une concentration de N dans l'intervalle 0-4% [120].	37
Figure 2.20: Évolution des niveaux d'énergies E_+ , E et E_0 en fonction de (a) la composition en N pour des échantillons d' $\text{Al}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{AsN}$ et (b) la composition en Al pour des échantillons d' $\text{AlGaAs}_{0.94}\text{N}_{0.94}$ [25].	40

Figure 2.21: Bandgap théorique de l'AlGaAs en fonction de la concentration de N pour différentes concentration d'Al. La région dans laquelle le rendement maximum de la cellule solaire sera atteint est également indiquée.....	40
Figure 2.22 : (a) Effet de la température sur l'incorporation de N et (b) FWHM du pic rayons-X de la couche de nitrures dilués en fonction de la température [101].	45
Figure 2.23 : Concentrations de N (carrés) et de C (triangles) dans le GaAs en utilisant le DMHy (\square et Δ) et le MMHy (\blacksquare et \blacktriangle). La concentration de C dans le GaAs est aussi présentée comme référence (triangles gris) [22].....	47
Figure 2.24: Schéma de (a) la molécule de MMHy et (b) la molécule de DMHy.	48
Figure 2.25 : (a) Effet du FM-CBE sur la concentration en C et (b) incorporation de N (symboles vides) et de H (symboles plein) en fonction de la température de croissance pour le CBE classique (carrés) et le FM-CBE (cercles)[68,71].....	49
Figure 2.26: Mobilité en fonction de la température pour des substrats avec différentes densités de marches [150].....	50
Figure 3.1: Schéma des procédés de croissance (a) MOCVD (b) MBE et (c) CBE [19].....	54
Figure 3.2 : Réacteur CBE VG Semicon V90F.	55
Figure 3.3 : Schéma de l'intérieur d'un réacteur CBE présentant l'organisation des lignes de gaz et la chambre de croissance [19].	56
Figure 3.4 : Schéma expérimental du diffractomètre à rayons-X.....	57
Figure 3.5: Structure cristalline 2D d'une couche pseudo-morphique.	58
Figure 3.6 : Courbes rayons-X (004) expérimentale (ligne noire) et simulée (ligne rouge) d'un échantillon de GaAs avec $\sim 0.8\%$ de N sur un substrat de GaAs. Une courbe simulée d'une couche de GaAs avec $\sim 0.7\%$ de N sur un substrat de GaAs (ligne hachurée verte) est également présentée afin de démontrer la précision de nos simulations.....	60
Figure 3.7: Structure zinc-blende du GaAs.	61
Figure 3.8: Montage experimental d'AFM.....	62
Figure 3.9 : (a) Montage expérimental pour la mesure Effet Hall, (b) position des contacts électriques et des pointes, (c) schéma du principe de la mesure Effet Hall.....	63
Figure 3.10: Schéma du montage de mesure en transmission. Les flèches indiquent le trajet du faisceau lumineux.	65
Figure 3.11 : Courbe typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du GaAs. Les différentes contributions sont identifiées ainsi que la bande interdite. La structure de bande du GaAs est également présentée [166].	67
Figure 3.12: Schéma du montage de PL.	68

Figure 3.13: Principe de PL pour un semi-conducteur à gap direct.....	69
Figure 4.1: (004) XRD rocking curve of GaN _x As _{1-x} samples grown using N/(N+As) ratios of 0.87 (line) and 0.91 (dotted line) and a Al _{0.1} Ga _{0.9} N _x As _{1-y} sample (dashed line) grown using a N/(N+As) ratio of 0.80.....	76
Figure 4.2: N concentrations as a function of the N/(N+As) ratio of Al _x Ga _{1-x} N _y As _{1-y} samples with Al concentration of 15% (triangles), 10% (circles), 5% (squares) and 0% (inverted triangles). The lines are added to guide the eye.....	77
Figure 4.3: XRD measurements of AlGaNA _s samples with 10% Al grown at different temperatures.....	78
Figure 4.4: Effect of the growth temperature on (a) the N incorporation in Al _{0.1} Ga _{0.9} N _y As _{1-y} and (b) the FWHM of the Al _{0.1} Ga _{0.9} N _y As _{1-y} XRD peaks. (c) Dependence of the RMS surface roughness of Al _{0.1} Ga _{0.9} N _y As _{1-y} samples on the growth temperature, including two insets showing 5 μm × 5 μm AFM images of the samples surface morphology at 565°C and 420°C.....	80
Figure 5.1: 5 μm × 5 μm AFM surface morphology images of (a) a GaNA _s sample with no Al and ~0.8% N and (b) an AlGaNA _s samples with 10% Al and ~0.8% N.....	89
Figure 5.2: (004) XRD rocking curves measured on AlGaNA _s samples with 10% Al grown at (a) 380°C with ~1.4% N, (b) 420°C with ~1.5% N, (c) 465°C with ~1.3% N and (d) 565°C with ~0.3% N.....	90
Figure 5.3: 5 μm × 5 μm AFM images of the surface morphology of AlGaNA _s samples with 10% Al grown at (a) 565°C, with a RMS of 45 nm, (b) 465°C, with a RMS of 12 nm, (c) 420°C, with a RMS of 0.5 nm and (d) 380°C, with a RMS of 0.3 nm; 5 μm × 5 μm AFM surface morphology images of Al _{0.10} Ga _{0.90} As samples grown at (a) 565°C and (b) 420°C, with RMS values lower than 1 nm.....	91
Figure 5.4: Surface roughness (filled squares, solid line) and N concentration (circles, dashed line) dependence on growth temperature of AlGaNA _s samples with 10% Al.....	93
Figure 5.5: Typical transmission spectra measured at room temperature on AlGaNA _s alloys with three different Al and N concentrations.....	94
Figure 5.6: Absorption spectra of AlGaNA _s alloys as a function of energy for (a) 15% Al and 3.4% N, (b) 10% Al and 1.4% N and (c) 5% Al and 0.6% N. The result of the curve fit using Eq.(5.2) is shown for each alloy.....	95
Figure 5.7: Comparison between the theoretical bandgap of AlGaNA _s calculated using the BAC model for Al concentrations of 0% (full line), 5% (dashed line), 10% (dash-dotted line), and 15% (dotted line), and the experimentally measured bandgap values for the samples with 5% Al (filled squares), 10% Al (circles) and 15% Al (filled triangles). The	

bandgap region for which the complete four junction solar cell will achieve its maximum efficiency is also indicated.....	98
Figure 6.1: Mesures en température de la mobilité des trous par Effet Hall du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$	104
Figure 6.2: Variation de la concentration de porteurs avec la température dans du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$	105
Figure 6.3: Graphique d'Arrhenius de la concentration de porteurs en fonction de la température du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$	106
Figure 6.4: (a) Profil $C-V$ et (b) profil de concentration de porteurs apparent du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$ à 300 K.	108
Figure 6.5: Spectres DLTS du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$ pour des fenêtres de temps de 2.05 ms (carrés), 20.5 ms (cercles) et 205 ms (triangles).....	109
Figure 6.6: Diagramme Arrhenius des pièges profonds H1 (carrés) et H2 (cercles) dans le $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$	110
Figure 7.1: Mobilités en fonction (a) de la concentration de N et (b) de la bande interdite obtenues sur nos échantillons (formes vides) de GaNAs (triangles), d'AlGaNAs crus avec TMA (cercles) et avec DMEAA (triangles inversés), comparées aux mobilités rapportées dans la littérature (formes pleines) par MOCVD (carrés), MBE (cercles) et CBE (triangles).	118
Figure 7.2: Spectres PL mesurés sur des échantillons d'AlGaNAs crus avec le TMA et (a) 5% d'Al, (b) 10% d'Al, (c) 15% d'Al et (d) avec le DMEAA ($\sim 0.7\%$ de N et $\sim 5\%$ d'Al).	120
Figure 7.3: Exemple de courbes rayons-X (004) d'un échantillon de $\text{GaN}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ en fonction de la température de recuit où le pic du GaAs est à gauche tandis que le pic de GaNAs est à droite.	122
Figure 7.4: Distance entre le pic de la couche de nitrures dilués et celui du substrat de GaAs des courbes rayons-X en fonction de la température de recuit.	123
Figure 7.5: (a) Intensité et (b) position du pic de PL mesurée sur les échantillons de GaNAs en fonction de la température de recuit.....	124
Figure 7.6: Spectres PL d'un échantillon de $\text{GaN}_{0.0085}\text{As}_{0.9915}$ après des recuits à différentes températures.....	124
Figure 7.7: Spectres PL d'échantillons d'AlGaNAs recuits crus avec (a) du TMA et (b) du DMEAA.....	125

- Figure 7.8: Mesures SIMS prises sur un échantillon d'AlGaNA_s. La structure de l'échantillon est également représentée..... 126
- Figure 7.9: Schéma de la structure cristalline (a) avant recuit et (b) après recuit et séparation des complexes N-C et (c) après recuit et séparations des complexes N-C et N-H-V_{Ga}. Pour des raisons d'illustration, les deux défauts sont représentés dans deux mailles côtes à côtes. 127
- Figure 7.10: Schéma de la structure de bande de l'AlGaNA_s quand (a) un défaut N-H-V_{Ga} crée un trou qui se retrouve piégé par un défaut N-C et (b) il n'y a pas de défaut N-C pour piégé le trou créé par le défaut N-H-V_{Ga}..... 128

LISTE DES TABLEAUX

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
Tableau 2-1: J_{SC} , V_{OC} , rendement, FF et IQE rapportés dans la littérature pour des cellules PV simple jonction de GaNAs crues par MOCVD, MBE et CBE, comparés aux cellules simple jonction de GaAs.....	17
Tableau 2-2 : Défauts profonds mesurés par DLTS sur le GaNAs de type- p	29
Tableau 2-3: Liaisons mesurées par spectrométrie Raman et position des pics.....	38
Tableau 2-4: Longueur de diffusion, mobilité et temps de vie du GaNAs par MOCVD, MBE et CBE rapportées dans la littérature et comparée au du GaAs.	43
Tableau 2-5: Valeurs maximales rapportées dans la littérature de la concentration de N, de la bande interdite, du temps de vie des porteurs minoritaires, du taux de croissance, de la mobilité des trous et des électrons et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires obtenues sur du GaNAs crû par CBE et méthodes de caractérisations employées dans chaque cas.	44
Tableau 6-1 : Énergie d'activation, section efficace et concentration de chaque piège profond dans le $GaN_xAs_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$	111
Tableau 7-1: Densité de porteurs, mobilité et résistivité mesurées sur des échantillons de GaAs, de GaNAs et d'AlGaNAs crus avec deux sources d'Al différentes et deux types de substrats.	115
Tableau 7-2: Effet du recuit sur la densité de porteurs, la mobilité et la résistivité des échantillons d'AlGaNAs crus avec le DMEAA	117

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définition
A	constante
a_{GaAs}	constante de maille du GaAs (Å)
a_{GaInAs}	constante de maille du GaInAs (Å)
a_{GaInN}	constante de maille du GaInN (Å)
a_{InAs}	constante de maille de l'InAs (Å)
a_{InN}	constante de maille de l'InN (Å)
B	champ magnétique
c	vitesse de la lumière
C	capacitance (F)
C_{MN}	élément matriciel
d	distance entre deux plans cristallographiques
e	charge de l'électron.
E	énergie du photon (eV)
E_0	bandgap fondamental du GaAs (eV)
E_+	énergies de transition (eV)
E_-	énergie de transition correspondant au bandgap de l'alliage nitrure dilué (eV)
E_a	énergie d'activation (eV)
E_C	limite de la bande de conduction (eV)
E_g	bandgap (eV)
E_N	niveau énergie de l'azote (eV)
E_M	bandgap fondamental d'un matériau (eV)
e_p	vitesse d'émission dans de chaque piège profond activé thermiquement
E_T	énergie d'un piège profond (eV)
E_U	largeur de la limite d'absorption (eV)
E_V	limite de la bande de valence (eV)
FF	facteur de forme (%)
\hbar	constante de Planck
I	courant appliqué (A)
IQE	efficacité quantique interne (%)
J_{SC}	courant de court-circuite (A/cm^2)
k	constante de Boltzmann
L	longueur de diffusion des porteurs minoritaires (μm)
L_e	longueur de diffusion des électrons (μm)
L_h	longueur de diffusion des trous (μm)
m	ordre de réflexion (nombre entier)
m^*	masse effective de l'électron
n	indice de réfraction du matériau
N	concentration de défauts (cm^{-3})
N_A	concentration d'accepteurs ionisés (cm^{-3})
N_C	concentration de porteurs majoritaires (cm^{-3})

N_D	concentration de donneurs ionisés (cm^{-3})
N_T	concentration d'un piège profond (cm^{-3})
N_V	densité d'état effective à la limite de la bande de valence
p	concentration de trous (cm^{-3})
q	charge effective
R_H	coefficient de Hall
S	aire de la surface d'un échantillon (cm^2)
T	température ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_{substrat}	transmission à travers le substrat
$T_{\text{échantillon}}$	transmission à travers l'échantillon
$T(\lambda)$	Transmittance
t	épaisseur de la couche
V	voltage (V)
V_{Bi}	différence de potentiel entre les deux côtés de la jonction p - n (V)
V_H	voltage de Hall (V)
V_{OC}	voltage en circuit ouvert (V)
w	densité d'énergie élastique
W	largeur de la zone de déplétion
x	concentration de N
y	concentration d'Al
Y	module de Young (Pa)
z	concentration d'In
α	coefficient d'absorption (cm^{-1})
α_g	constante correspondant à l'absorption de la bande interdite (cm^{-1})
Δ_0	bande split-off du spin-orbite (eV)
Δa	désaccord de maille (\AA)
$\Delta\theta$	distance entre deux pics de rayons-X ($^{\circ}$ ou arcsec)
ΔC	capacitance transitoire (F)
ε	déformation
ε_0	permittivité du vide (F/cm)
ε_s	constante diélectrique (F/cm)
θ	angle d'incidence ($^{\circ}$)
λ	longueur d'onde (nm)
μ	mobilité ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_{TOT}	mobilité expérimentale ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_N	diffusion induite par le N ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_{II}	diffusion par impuretés ionisées ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_{Al}	diffusion dans l'alliage
μ_{AC}	diffusion par phonons acoustiques
μ_e	mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_h	mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
μ_{PO}	diffusion par phonon polaires optiques
μ_V	masse réduite d'un complexe
v	vitesse de la particule
ν_p	module de Poisson
v_{thp}	vélocité thermique des trous
ρ	résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)

σ	Contrainte (Pa)
σ_p	section efficace d'un piège profond (cm ²)
τ	temps de vie des porteurs minoritaires (ns)
τ_e	temps de vie des électrons (ns)
τ_h	temps de vie des trous (ns)

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
AFM	Microscopie à force atomique ou <i>atomic force microscopy</i>
BAC	Anticroisement de bandes ou <i>band anticrossing</i>
CBE	Épitaxie par faisceaux chimiques ou <i>chemical beam epitaxy</i>
CBM	Minimum de la bande de conduction ou <i>conduction band minimum</i>
CPV	Photovoltaïque concentré ou <i>concentrated photovoltaic</i>
DLTS	<i>Deep level transient spectroscopy</i>
DMEAA	Diméthyléthylamine alane
DMHy	Diméthylhydrazine
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier ou <i>Fourier transform infrared</i>
FF	Facteur de forme
FWHM	Largeur à mi-hauteur ou <i>full width half maximum</i>
IQE	Efficacité quantique interne ou <i>internal quantum efficiency</i>
LO	Longitudinal optique
LVM	Modes de vibration locaux ou <i>local vibration modes</i>
MMHy	Monométhylhydrazine
MBE	Épitaxie par faisceaux moléculaires ou <i>molecular beam epitaxy</i>
MOCVD	Déposition chimique métallorganique de vapeur ou <i>metalorganic chemical vapor deposition</i>
MJ	Multi-jonction
MJSC	<i>Multi-junction solar cell</i>
PL	Photoluminescence
PV	Photovoltaïque
RMS	Root mean square
RTA	Recuit thermique rapide ou <i>Rapid Thermal Annealing</i>
SIMS	Spectroscopie de masse à ionisation secondaire, ou <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
TEGa	Triethylgallium
TMA	Triméthylaluminium
TMIn	Triméthylindium
TO	Transverse optique
VBM	Maximum de la bande de valence ou <i>valence band maximum</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

CHAPITRE 1 Introduction

1.1 Mise en contexte

Étant donnée notre dépendance au pétrole de plus en plus forte, le monde se dirige vers une crise sans précédent [1]. Outre diminuer la consommation, il est primordial de trouver des sources d'énergie alternatives, non polluantes et renouvelables, qui favoriseront le développement durable [1]. L'exploitation de l'énergie solaire, ressource énergétique naturelle, présente une solution très prometteuse à ce problème environnemental [1–3]. En effet, l'irradiation solaire reçue par la Terre en un an est plus élevée que toutes les réserves fossiles et fissiles combinées présentes sur la planète [4]. Les organismes tels que le Laboratoire National d'Énergie Renouvelable ou *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) voient l'avenir dans la production d'électricité à partir de l'énergie solaire [2,5]. Greenpeace et l'Association de l'Industrie Photovoltaïque Européenne, ou *European Photovoltaic Industry Association* (EPIA) prédisent que d'ici 2050, l'énergie solaire sera utilisée pour générer plus de 20 % de l'énergie mondiale [4]. De ce fait, le domaine de l'énergie solaire est en plein essor de par le monde.

Dans le but de convertir le rayonnement solaire en électricité, des dispositifs appelés cellules photovoltaïques (PV) ont été développés [1]. En ce cas, les matériaux permettant d'absorber les particules composant la lumière, ou photons, sont les semi-conducteurs. Une cellule PV est obtenue en mettant en contact un matériau semi-conducteur dopé- p , où les trous sont les porteurs majoritaires, avec un matériau semi-conducteur dopé- n , où les électrons sont les porteurs majoritaires, formant ainsi une jonction $p-n$. La différence de dopage entre les deux côtés de la jonction $p-n$ crée un champ électrique à l'interface [6–8]. Ainsi, la cellule PV absorbe certains photons du spectre solaire pour générer des paires électron-trou qui vont être séparées à l'aide de jonction $p-n$ [6–8]. Le circuit est fermé en introduisant une charge, créant ainsi de l'électricité [8]. Ce phénomène, appelé l'effet photovoltaïque, est illustré dans la Figure 1.1.

Différents types de cellules PV ont été développés jusqu'à présent, et sont présentés dans la Figure 1.2. Ainsi, des cellules PV fabriquées à base de silicium sont déjà

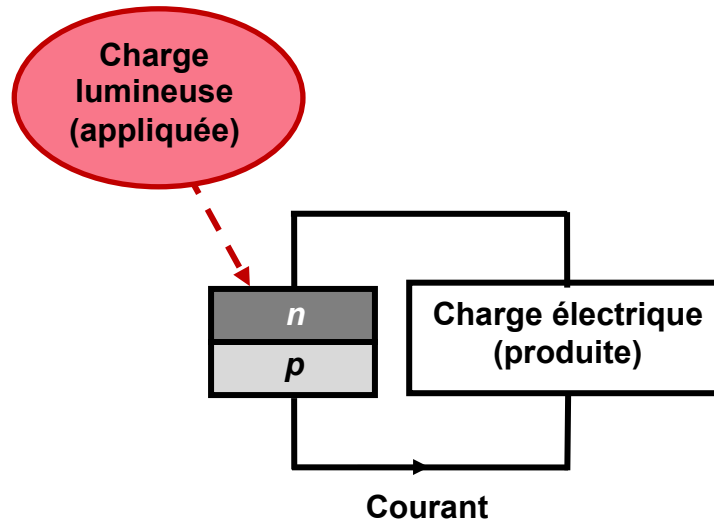


Figure 1.1: Principe de base de l'effet photovoltaïque.

disponibles, mais les rendements maximums obtenus jusqu'à maintenant pour ces dispositifs sont de $\sim 25\%$ et n'ont pas augmenté de façon significative depuis 20 ans, indiquant qu'il est difficile d'accroître plus encore leurs performances [2]. Ces cellules en silicium n'absorbent qu'une fraction du spectre solaire, ce qui limite leur rendement [2].

Afin d'exploiter une plus grande portion du spectre solaire, il a été proposé de séparer les longueurs de la lumière solaire en empilant une série de couches, ou sous-cellules, chacune absorbant une gamme de longueurs d'onde différente. Des matériaux adéquats sont les semi-conducteurs III-V. Ceux-ci sont formés en combinant des atomes du groupe III du tableau périodique (par exemple Al, Ga et In) avec des atomes du groupe V (tels que As et P), les chiffres III et V indiquant le nombre d'électrons de valence de chaque atome pouvant former des liaisons [7]. Les cellules PV ainsi obtenues sont appelées cellules PV à multi-jonctions (MJ) III-V [2,9,10]. Ces cellules PV MJ ont été originellement développées par l'Université de l'État de Caroline en 1983 [8]. Il s'agissait de dispositifs à deux sous-cellules atteignant un rendement total de $\sim 16\%$. Par la suite, des dispositifs à trois sous-cellules aboutissant à des efficacités de $\sim 30\%$ ont été rapportés par NREL et Spectrolab en 1999 [2,8]. Devant ces performances élevées, d'autres laboratoires tels que l'Institut Fraunhofer pour les Systèmes d'Énergie Solaire, Spire, ou Solar Junction s'y sont intéressés et poursuivent aujourd'hui encore leurs travaux [2].

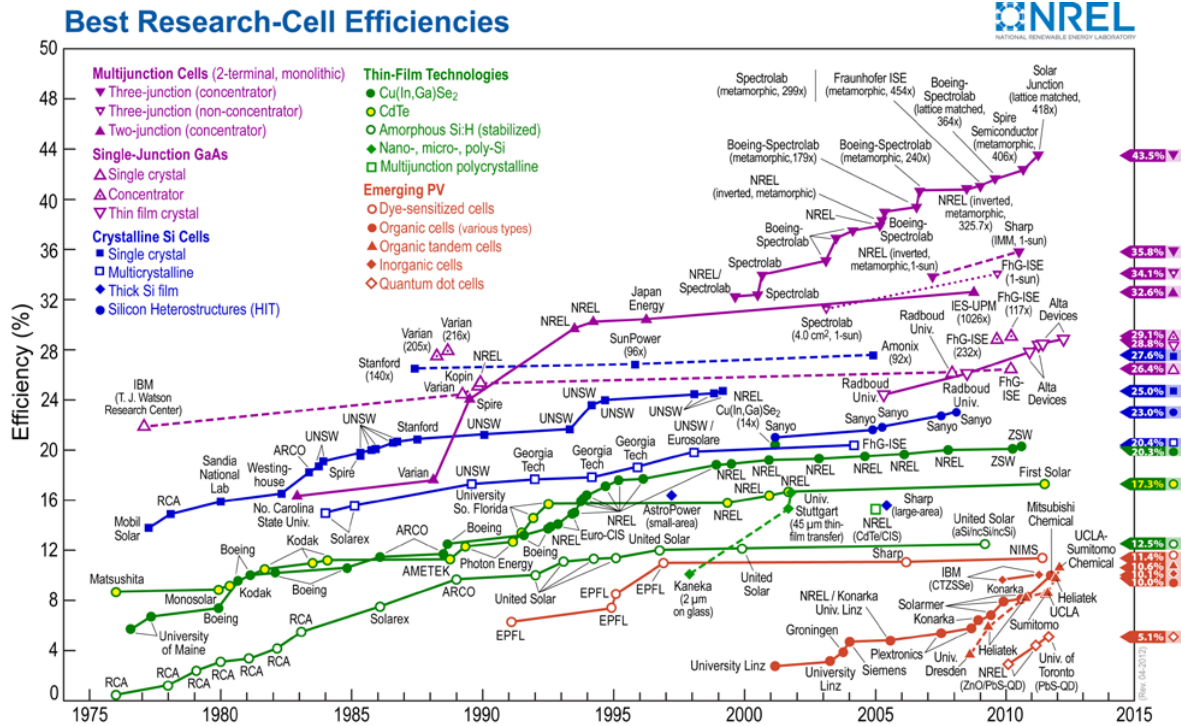


Figure 1.2 : Rendements records des cellules solaires depuis 1975 compilés par NREL [2].

Jusqu'à présent, ces cellules PVMJ III-V ont été principalement utilisées pour des applications spatiales, mais elles pourraient avoir des applications terrestres [11–13]. Cependant, leur coût de fabrication élevé présente un obstacle à leur déploiement de masse. Pour remédier à ce problème, les photovoltaïques concentrés ou *concentrated photovoltaic* (CPV) ont été développés [12,13]. Le CPV consiste à concentrer la lumière solaire sur la cellule à l'aide d'un système optique. Les cellules PV tirent avantage de la concentration solaire en produisant un courant électrique hyperproportionnel au flux lumineux reçu [12,13]. La cellule solaire utilisée peut ainsi être plus petite sans diminuer la puissance produite, réduisant ainsi le coût de fabrication. Concentrer la lumière solaire permet également d'atteindre un rendement plus élevé [12,13].

Une cellule PV MJ III-V typique est schématisée dans la Figure 1.3. Chaque sous-cellule consiste en une jonction *p-n* fabriquée à partir de matériaux semi-conducteurs III-V [9]. Chacune de ces jonctions absorbe les photons qui ont une énergie égale ou supérieure au bandgap [6,7,14], tout en étant essentiellement transparente au reste du spectre. Les

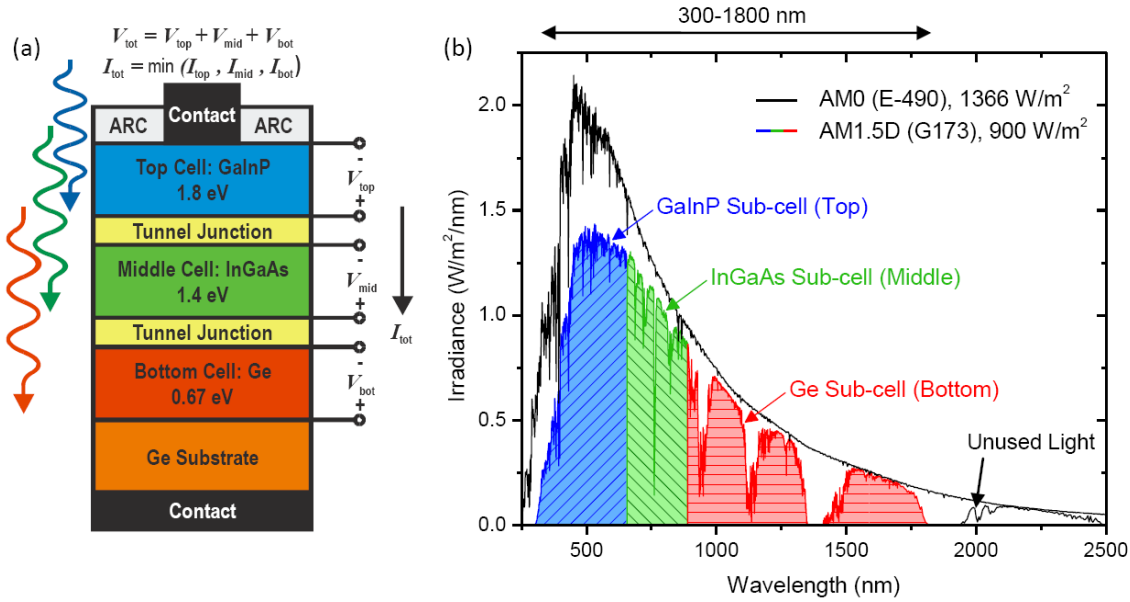


Figure 1.3: (a) Structure d'une cellule PV triple-jonctions en InGaP/InGaAs/Ge et (b) parties du spectre solaire absorbées par chaque sous-cellule [10].

jonctions sont empilées par bandgap descendant en profondeur de manière à permettre l'absorption du spectre solaire par section. [6,7,14]. La cellule PVMJ III-V peut ainsi convertir plus de 40 % de l'énergie solaire en électricité [9]. La Figure 1.3(b) présente la partie du spectre solaire absorbée par chaque sous-cellule, où le spectre AM0 représente le spectre solaire dans l'espace tandis que le spectre AM1.5D représente le spectre solaire sur terre en négligeant la lumière diffuse dans l'atmosphère [13].

Les cellules PV MJ les plus communes sont composées de trois jonctions *p-n*, branchées en série par des jonctions tunnel, et fabriquées à partir de InGaP (1.8 eV)/InGaAs (1.4 eV)/Ge (0.67 eV) [9]. La grande différence entre les bandgaps du Ge (0.67 eV) et de l'InGaAs (1.4 eV) engendre des pertes par thermalisation car la jonction de Ge produit beaucoup plus de courant que les deux autres ($\sim 25 \text{ mA/cm}^2$ comparé à $\sim 14 \text{ mA/cm}^2$), le courant en excès étant dissipé sous forme de chaleur [15,16]. Pour augmenter le rendement de la cellule solaire MJ, une sous-cellule additionnelle pourrait être insérée entre les jonctions d'InGaAs et de Ge. Une telle cellule PV MJ III-V à quatre jonctions a un rendement théorique maximum de 63.1 % à 500-soleils sous le spectre AM1.5D, où 1-soleil est défini comme 1 kW/m^2 , comparé à 52.4 % pour une cellule triple-jonction classique [17,18]. Pour fabriquer cette quatrième jonction, il faut un matériau avec

une bande interdite intermédiaire de ~ 1 eV qui est en accord de maille avec le Ge [15]. C'est ce quatrième matériau qui est étudié dans ce manuscrit.

Les alliages nitrures dilués (GaNAs) sont une famille d'alliages III-V particulièrement prometteurs pour former la quatrième jonction à ~ 1 eV [15]. L'ajout d'azote au GaAs a pour effet de diminuer son bandgap jusqu'à la valeur désirée [15]. De l'In peut également être ajouté afin de maintenir l'accord de maille avec le Ge, donnant du GaInNAs. Cependant, les performances optoélectroniques de ces matériaux sont encore réduites par rapport aux alliages III-V classiques à cause de la présence de défauts structuraux créés par l'introduction de N dans la couche [15].

1.2 Définition du projet de recherche

Le but de cette thèse est d'étudier les propriétés des alliages nitrures dilués dans le but d'améliorer leurs performances et de les rendre utilisables pour fabriquer la quatrième jonction d'une cellule solaire MJ III-V. Le groupe du Pr. Richard Arès est spécialisé dans l'épitaxie par faisceaux chimiques ou *Chemical beam epitaxy* (CBE) [19]. Cette technique s'est révélée très prometteuse aussi bien pour la fabrication de cellules PV MJ que pour le développement d'alliages nitrures dilués [20–22]. C'est donc cette technique qui est utilisée dans ce projet pour la croissance des matériaux. Afin d'améliorer la qualité du GaNAs, nous proposons d'ajouter un quatrième atome, l'Al. En effet, des études préliminaires indiquent que l'ajout d'Al influence de façon significative l'incorporation de N dans la couche [23,24]. Mon projet consiste à étudier en détail l'effet de l'Al sur les propriétés du GaNAs et d'évaluer le potentiel de cet alliage d'(Al)GaNAs comme couche absorbante dans une cellule PV MJ III-V. Ainsi, nous étudions les propriétés structurales, optiques et électriques de l'AlGaNAs, et nous les comparons à celles du GaNAs. Une partie du projet porte également sur la caractérisation des défauts dans le GaNAs qui limitent actuellement les performances du matériau par *Deep Level Transient Spectroscopy* (DLTS) et par Effet Hall.

1.3 Objectifs du projet de recherche

1.3.1 Objectif principal

Le but principal du projet est d'explorer les conditions de croissance par CBE de l'(Al)GaNAs afin de pouvoir le fabriquer avec les meilleures propriétés possible afin d'acquérir une bonne compréhension du matériau dans le but d'améliorer ses performances.

1.3.2 Objectifs secondaires

- **Optimisation des paramètres de croissance**

Avant d'étudier les propriétés électriques et optiques d'un matériau, il faut tout d'abord optimiser les conditions de croissance. Les principaux paramètres à étudier sont l'effet des flux des précurseurs et la température de croissance. Le bâti de CBE sera décrit dans le CHAPITRE 3. L'ajout de l'Al pour améliorer le matériau sera également étudié.

- **Développer le GaNAs de référence par CBE pour comparer avec l'état de l'art**

Afin de comparer nos matériaux à base d'Al, il faut tout d'abord obtenir le nitrure dilué de base (GaNAs) afin de l'utiliser comme référence et pouvoir comparer nos études avec les résultats de la littérature. Il est également important de caractériser ce matériau de base afin de pouvoir se situer par rapport à l'état de l'art sur les alliages nitrures dilués.

- **Étude des propriétés optoélectroniques de l'(Al) GaNAs**

Notre but est de produire un alliage ayant une bande interdite réduite par rapport à celui du GaAs. Une bande interdite de ~ 1 eV est visée. Il faut mesurer la bande interdite de notre alliage à l'aide de la mesure en transmission ou la photoluminescence. Il faut également étudier les performances optiques de l'AlGaNAs et les comparer avec celles du GaNAs pour voir si la présence d'Al améliore ou non les propriétés des alliages nitrures dilués.

1.4 Contributions originales

Cette recherche porte sur un nouvel alliage, l'AlGaNaNs, que nous proposons pour la première fois pour des applications photovoltaïques. Nous présentons une étude originale détaillée de l'effet de l'Al sur l'incorporation de N et de l'optimisation des paramètres de croissance. Pour la première fois, nous démontrons que l'Al non seulement contribue à l'augmentation de l'incorporation de N dans le GaNaNs, mais aussi réduit la taille des trous attribués aux agrégats de N, suggérant une distribution plus homogène des atomes de N. De plus, nous calculons la bande interdite à l'aide des mesures en transmission optique, prouvant que la bande interdite de l'AlGaNaNs diminue quand la concentration de N augmente en suivant le modèle théorique de croisement de bandes, ou *band anticrossing* (BAC) [25]. Nous parvenons à réduire la bande interdite jusqu'à ~ 1.22 eV avec ~ 15 % d'Al et ~ 3.4 % de N.

D'autre part, une analyse détaillée de la caractérisation des défauts dans le GaNaNs par DLTS et par Effet Hall est présentée. Trois défauts peu profonds et deux défauts profonds sont identifiés. Cette étude est importante, car les défauts structuraux dégradent les propriétés optiques et électriques du matériau.

Cette étude révèle le bon potentiel de l'Al pour obtenir des alliages nitrures dilués de bonne qualité cristalline et avec une énergie de bande interdite ajustable. Elle est d'un grand intérêt pour la communauté scientifique, car le développement d'alliages nitrures dilués de bonne qualité mènera à une nouvelle génération de cellules PV à quatre jonctions atteignant des records de rendement.

1.5 Plan du document

Ce document est constitué de huit chapitres.

Le CHAPITRE 2 offre une revue de l'état de l'art relatif aux matériaux à base d'alliages nitrures dilués. En commençant par l'effet de l'incorporation de N sur le GaNaNs, nous identifions les limites actuelles du matériau. Ceci nous mène à la présentation de notre approche, soit l'utilisation de l'Al pour améliorer l'incorporation de N et la qualité du matériau. Afin de justifier cette approche, les travaux rapportés jusqu'à présent sur l'effet

de l'Al dans le GaNAs sont résumés. La méthode de croissance la plus prometteuse et les conditions de croissance optimales sont également identifiées dans ce chapitre.

Le CHAPITRE 3 présente la méthode de croissance CBE et les techniques de caractérisation des paramètres physiques employées dans le cadre de ce projet. Les méthodes principales sont :

- la mesure par diffraction des rayons-X, permettant d'étudier la qualité cristalline, la composition des alliages et de déterminer la concentration de N ;
- la microscopie à force atomique ou *atomic force microscopy* (AFM), utilisée pour étudier la morphologie de surface ;
- l'Effet Hall, qui donne la mobilité des porteurs ainsi que leur densité;
- la mesure en transmission optique, permettant de mesurer la bande interdite du matériau ;
- la photoluminescence (PL), utilisée pour déterminer la bande interdite et la qualité d'une couche.

Le CHAPITRE 4 présente un article publié dans *Journal of Crystal Growth* résumant les travaux de croissance faits sur l'AlGaNAs. L'effet de l'Al sur l'incorporation de N dans l'AlGaNAs est étudié. Les paramètres de croissance sont alors optimisés en étudiant l'effet de la température sur la concentration de N dans la couche, la qualité cristalline et la rugosité de surface.

Le CHAPITRE 5 présente un article publié dans *Journal of Applied Physics*. Il présente l'effet de l'Al et de la température de croissance sur la morphologie de surface des alliages nitrures dilués. La bande interdite de l'AlGaNAs est également mesurée par transmission. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique du BAC est incluse.

Dans le CHAPITRE 6, nous caractérisons notre GaNAs intrinsèque de manière exhaustive par Effet Hall et DLTS. Ce chapitre présente également une brève description de la méthode DLTS et l'analyse dépendante en température par Effet Hall.

Le CHAPITRE 7 résume les caractérisations électriques et optiques faites sur l'AlGaNAs par Effet Hall et PL. L'effet du recuit est également étudié.

Le dernier chapitre présente une synthèse des résultats et une liste des travaux futurs.

Trois annexes sont incluses. L'annexe A résume les calibrations des alliages AlGaAs et de l'InGaAs ainsi que les calibrations préliminaires de l'AlGaInNAs. L'annexe B présente deux méthodes permettant de calculer les paramètres de maille parallèle et perpendiculaire d'une couche à l'aide de mesures rayons-X. L'annexe C énumère les communications associées à ce doctorat.

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

Ce chapitre a pour but d'identifier les limitations actuelles des alliages nitrures dilués, c'est-à-dire la faible efficacité d'incorporation de N, la séparation de phase dans le GaNAs et les défauts structuraux présents dans le matériau, et de justifier les études et l'approche employée dans mon doctorat.

Nous détaillerons dans ce chapitre :

- le fonctionnement de cellules PV triples-jonctions III-V, leurs limitations et l'intérêt d'ajouter une quatrième jonction à base d'alliages nitrures dilués pour améliorer leurs performances ;
- les travaux faits jusqu'à présent sur les cellules PV à base d'alliages nitrures dilués ;
- l'origine des défauts structuraux réduisant les performances des cellules PV à base d'alliages nitrures dilués ainsi que leur effet sur les propriétés du GaNAs ;
- la séparation de phase observée dans le GaNAs ;
- l'effet de la présence d'In sur le matériau sur l'incorporation de N et la qualité cristalline du matériau ;
- les améliorations apportées par l'introduction de Sb dans le GaInNAs ;
- l'effet de la présence d'Al dans les alliages nitrures dilués.

L'effet du recuit sur la qualité structurale et optique du GaNAs sera ensuite résumé, justifiant les études présentées dans le CHAPITRE 7. L'utilisation du CBE dans le cadre de ce projet de doctorat est alors justifiée en comparant les différentes méthodes de croissance. Finalement, nous résumerons l'effet des paramètres de croissance sur le GaNAs, permettant ainsi d'identifier les conditions de croissance idéales pour nos échantillons.

2.1 Les cellules photovoltaïques MJ III-V et leurs limitations

Les cellules photovoltaïques triples-jonctions III-V actuelles sont composées de trois jonctions $p-n$ de bandgaps différents connectées en séries. En rappel, une jonction $p-n$ est fabriquée en joignant un semi-conducteur de type- p à un semi-conducteur de type- n . Un champ électrique est spontanément créé à l'interface. Ceci entraîne un changement dans le diagramme de bande, comme le schématise la Figure 2.1. Un champ électrique est créé à l'interface permettant de séparer les charges avant qu'elles recombinent, et de les collecter, afin de produire un courant [13].

Les cellules PV MJ ainsi formées peuvent atteindre des rendements élevés de plus de 40 % en utilisant le spectre AM1.5D sous hautes concentrations. Les plus communes sont composées d'InGaP (1.8 eV)/InGaAs (1.4 eV)/Ge (0.67 eV) [9,26]. Cependant, elles ne sont pas adaptées au spectre solaire AM1.5D, de par la différence de bandgap entre le Ge (0.67 eV) et le GaAs (1.4 eV). Cette grande différence engendre des pertes d'énergie par thermalisation [10,15,16]. Une jonction additionnelle placée entre le Ge et le GaAs ayant une bande interdite d'environ 1 eV permettrait d'exploiter plus efficacement le spectre solaire, comme l'illustre la Figure 2.2 [15]. Un matériau adéquat peut être obtenu en introduisant du N dans le GaAs pour réduire la bande interdite jusqu'à la valeur désirée tout

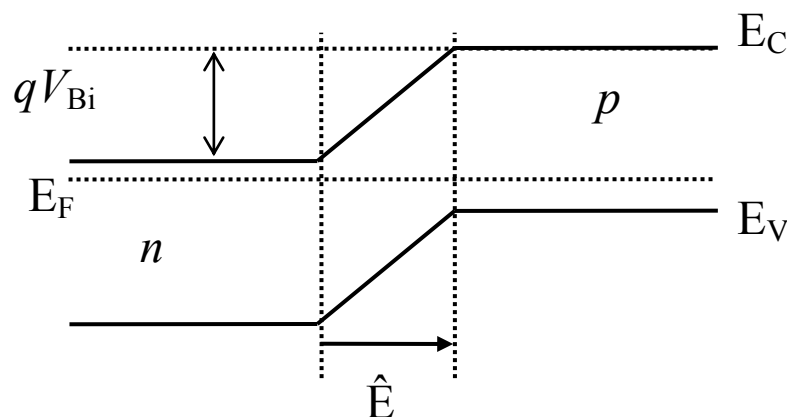


Figure 2.1: Schéma du diagramme de bandes d'une jonction $p-n$, où E_C est l'énergie de la bande de conduction, E_V est l'énergie de la bande de valence, E_F est le niveau de Fermi et V_{Bi} est la différence de potentiel entre les deux côtés de la jonction $p-n$.

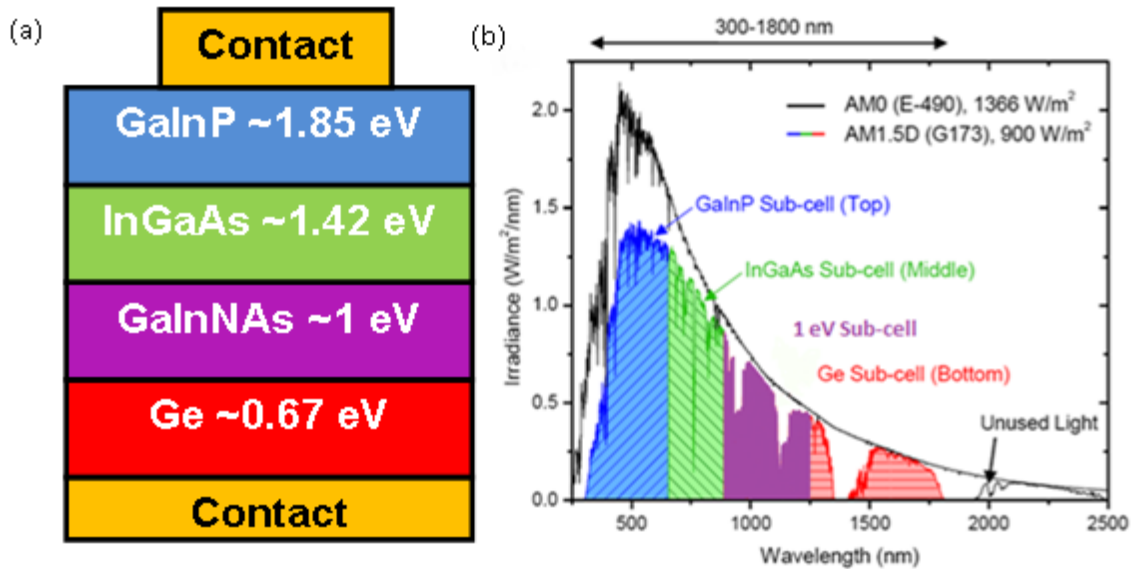


Figure 2.2: (a) Schéma de la structure d'une cellule solaire MJ d'InGaP/InGaAs/GaInNAs/Ge et (b) section du spectre solaire absorbée par chaque sous-cellule, modifiée d'après la référence [10].

en compensant avec de l'In pour préserver l'accord de maille, créant ainsi du GaInNAs. Le rendement de la cellule solaire à quatre jonctions de InGaP/InGaAs/GaInNAs/Ge pourrait atteindre jusqu'à ~41 % à 1 soleil sous le spectre AM1.5G et ~51 % à 500 soleils sous le spectre AM1.5D [15,27]. Cependant, le développement du GaInNAs présente encore quelques défis qui seront détaillés dans la section suivante.

2.2 Les alliages nitrures dilués : un matériau prometteur pour la quatrième jonction à 1 eV d'une cellule photovoltaïque

Les alliages nitrures dilués sont obtenus en introduisant une faible concentration de N (< 3 %) dans du GaAs, réduisant ainsi la bande interdite du matériau [28], comme le démontre la Figure 2.3 [29]. La variation de la bande interdite avec la concentration de N est décrite par le modèle du BAC [30,31]. Les atomes de N tendent à former un niveau intermédiaire dans la bande interdite du Ga(In)NAs, près de la bande de conduction, créant ainsi un état résonnant [32]. Celui-ci interagit avec la bande de conduction qui va se séparer en deux bandes, E_+ et E_- , comme l'illustre la Figure 2.4(a), ce qui en retour réduit la bande

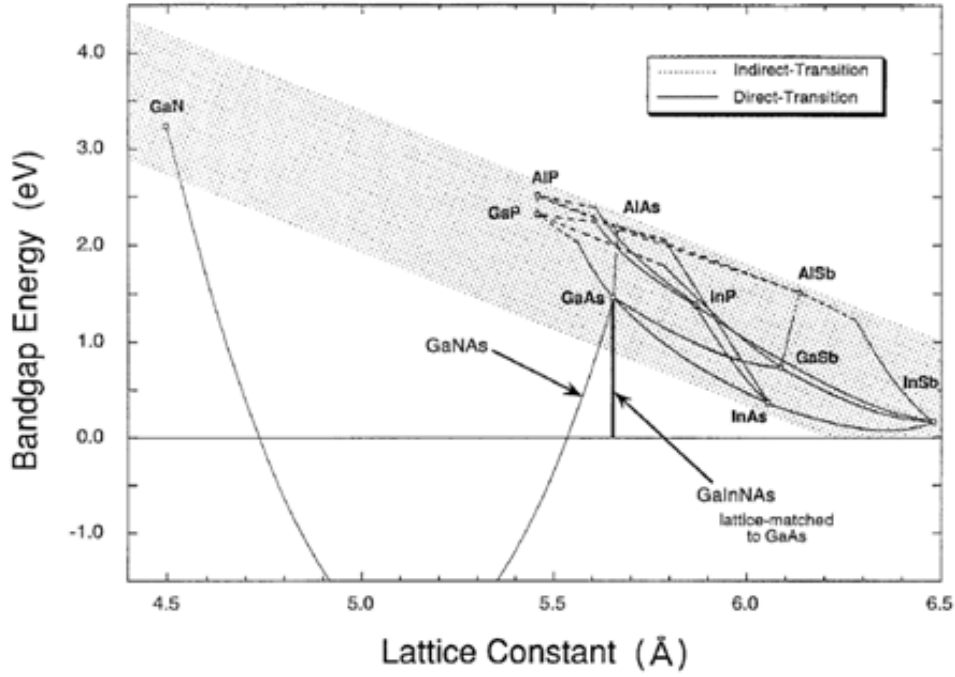


Figure 2.3 : Bandgap en fonction de la constante de maille. D'après [28].

interdite fondamentale du matériau. D'après cette théorie, les deux bandes de conduction sont décrites par [33]

$$E_{+/-} = \frac{1}{2} \left(E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4V^2} \right), \quad (2.1)$$

où E donne la bande interdite de l'alliage [33], E_M la bande interdite fondamentale du matériau (1.42 eV pour le GaAs et $1.42 - 1.49z + 0.43z^2$ pour le GaInAs où z est la concentration d'In à 300 K) [34], E_N le niveau de N avec une valeur de 1.625 eV [25], et V^2 un terme d'interaction donné par [25,33]

$$V^2 = C_{MN}^2 x, \quad (2.2)$$

où x est la concentration de N et C_{MN} un élément matriciel qui équivaut à 2.32 eV décrivant les interactions entre la bande de conduction du matériau E_C et E_N [25]. Les valeurs de E_+ et E_- , calculées en fonction de la concentration de N pour le GaNAs et le GaInNAs à l'aide de l'équation (2.1) sont présentées dans la Figure 2.4(b). Les simulations révèlent que le rendement maximum sera atteint pour une bande interdite entre 0.95 eV et 1.05 eV [35].

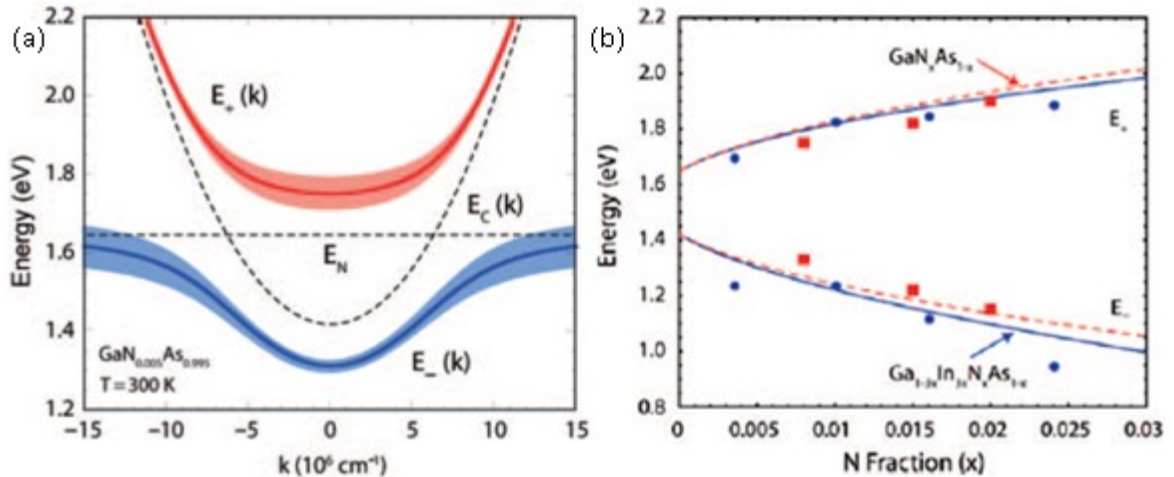


Figure 2.4: (a) Séparation de la bande de conduction en deux bandes, E_- et E_+ , causée par les interactions avec l'état localisé E_N . (b) E_- et E_+ en fonction de la concentration de N calculées avec le modèle du BAC [33].

Ainsi il faut une concentration de N de $\sim 4\%$ pour le GaNAs et $\sim 3\%$ pour le GaInNAs en accord de maille avec le Ge.

2.3 Performances et limitations des cellules PV de GaInNAs

2.3.1 Rendement des cellules PV de GaInNAs

Les premières cellules PV de GaInNAs ont été réalisées par MOCVD en 1998 [36], et donnaient une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 1.8 mA/cm^2 , et une efficacité quantique de 0.2. Or, pour que l'intégration de ce matériau contribue à l'amélioration du rendement globale d'une cellule solaire MJ, il est nécessaire que la sous-cellule de GaInNAs fournisse un J_{SC} d'au moins 14 mA/cm^2 pour l'adaptation en courant [36], et une efficacité quantique proche de 1, comme nous le verrons dans la section 2.3.3. Ces faibles performances furent attribuées à la courte longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les alliages nitrures dilués. Par la suite, des travaux ont été rapportés sur les cellules PV de GaInNAs crues par CBE, par déposition chimique métallorganique de vapeur ou *metallorganic chemical vapor deposition* (MOCVD) et par épitaxie par faisceaux moléculaires ou *molecular beam epitaxie* (MBE), mais leurs performances restaient considérablement plus faibles que celles d'une cellule solaire simple jonction de GaAs

[37,38], à cause de leurs faibles longueurs de diffusion de porteurs minoritaires et leurs basses efficacités quantiques internes [15,39,40]. Les valeurs de J_{SC} , du voltage en circuit ouvert (V_{OC}), de l'efficacité, du facteur de forme (FF) et de l'efficacité quantique interne ou *internal quantum efficiency* (IQE) rapportées dans la littérature sont résumées dans le Tableau 2-1. Un fort dopage intrinsèque des couches a également été observé. Celui-ci augmente avec la concentration de N [40,41].

Pour contourner le problème de la faible longueur de diffusion, des jonctions *p-i-n* ont été développées [42]. Cette méthode n'influence pas la longueur de diffusion, mais elle permet d'avoir une plus grande zone de charge d'espace. Plus de porteurs sont alors créés dans la région de déplétion. Ils se séparent immédiatement et sont récupérés, permettant ainsi à la cellule solaire de générer plus de courant. Cette méthode, quoique prometteuse, présente quelques défis. Le dopage non intentionnel de la couche intrinsèque donne une épaisseur limitée à la couche. Ainsi, si la couche est trop épaisse, on obtient une jonction *p+-p-i-n* au lieu de *p-i-n*. Celle-ci a également un effet sur le champ électrique. En effet, si l'épaisseur est trop élevée, le champ électrique diminue jusqu'à ce qu'il devienne trop faible pour séparer les porteurs. Les porteurs vont alors se recombiner, créant ainsi une perte de courant. Il faut donc un bon contrôle du dopage non intentionnel de la couche [43].

Le développement de multipuits quantiques GaNAs d'épaisseur inférieure à la longueur de diffusion du matériau dans la région intrinsèque d'une cellule solaire *p-i-n* de GaAs au lieu d'une couche épaisse de GaNAs a également été proposé [44,45]. Les performances de la cellule solaire sont alors moins affectées par la longueur de diffusion et une photo-conversion élevée peut être obtenue tout en préservant une bande interdite dans l'intervalle 1.0-1.2 eV [44,46]. Les calculs théoriques prévoient un photocourant supérieur à 18 mA/cm² pour la sous-cellule à multipuits quantiques GaInNAs/GaAs, et des efficacités de ~40 % pour la cellule solaire à quatre jonctions à 1 soleil sous le spectre AM0 [47].

Une approche alternative consiste à utiliser du Sb comme surfactant. Cette méthode, qui sera discutée dans la section 2.7.1 a permis d'atteindre le record d'efficacité de ~44 % pour une cellule solaire triple jonction, démontrant le potentiel des alliages nitrures dilués [16,48].

Tableau 2-1: J_{SC} , V_{OC} , rendement, FF et IQE rapportés dans la littérature pour des cellules PV simple jonction de GaNAs crues par MOCVD, MBE et CBE, comparés aux cellules simple jonction de GaAs.

Méthode de Croissance		MOCVD		MBE		CBE
Composition	GaAs [38]	GaInNAs [49]	GaNAs [50]	GaInNAs [51]	GaInNAsSb [51]	GaNAs [37]
[N] (%)	0	~3	~3	~3	~3	~0.7
J_{SC} (mA/cm ²)	29.6	30	14.2	33	35.5	16.52
V_{OC} (V)	1.107	0.6	0.31	0.5	0.35	0.66
Rendement (%)	27.6	n/d	2.94	n/d	n/d	7.1
FF (%)	84.1	n/d	68	n/d	n/d	65
IQE (%)	n/d	70	80	n/d	72 [52]	n/d

2.3.2 Longueur de diffusion, mobilité et temps de vie dans le GaInNAs

Comme mentionné dans les sections précédentes, la principale limitation aux performances des alliages nitrures dilués est la faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires, qui est elle-même reliée à une basse mobilité et un court temps de vie des porteurs minoritaires, d'après [21,41]:

$$L = \sqrt{\frac{kT\mu\tau}{e}}, \quad (2.3)$$

où L est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, μ la mobilité, τ le temps de vie des porteurs minoritaires, k la constante de Boltzmann, T la température et e la charge de l'électron. La longueur de diffusion est un paramètre primordial pour les cellules PV. En effet, si elle est trop courte, les porteurs minoritaires vont se recombiner avant de pouvoir

être collectés, entraînant ainsi une réduction de rendement de la cellule solaire [21,41]. Pour évaluer les performances de notre matériau, il est important de caractériser ces paramètres et de comprendre comment ils sont influencés par la présence de N dans la couche.

La longueur de diffusion des trous et des électrons diminue quand la concentration de N augmente [40]. Cependant, selon une modélisation la longueur de diffusion d'un dispositif *n-sur-p* serait plus affectée que celle d'un dispositif *p-sur-n*, comme on peut le voir dans la Figure 2.5(a) [40]. Cet effet est expliqué par la présence de pièges à électrons. Ainsi, la performance d'une cellule *n-sur-p* dépend de la collection des électrons de la base de type-*p*. Sa longueur de diffusion sera donc plus affectée par des pièges à électrons [40].

La mobilité diminue quand la concentration de N augmente [27,53,54], à cause

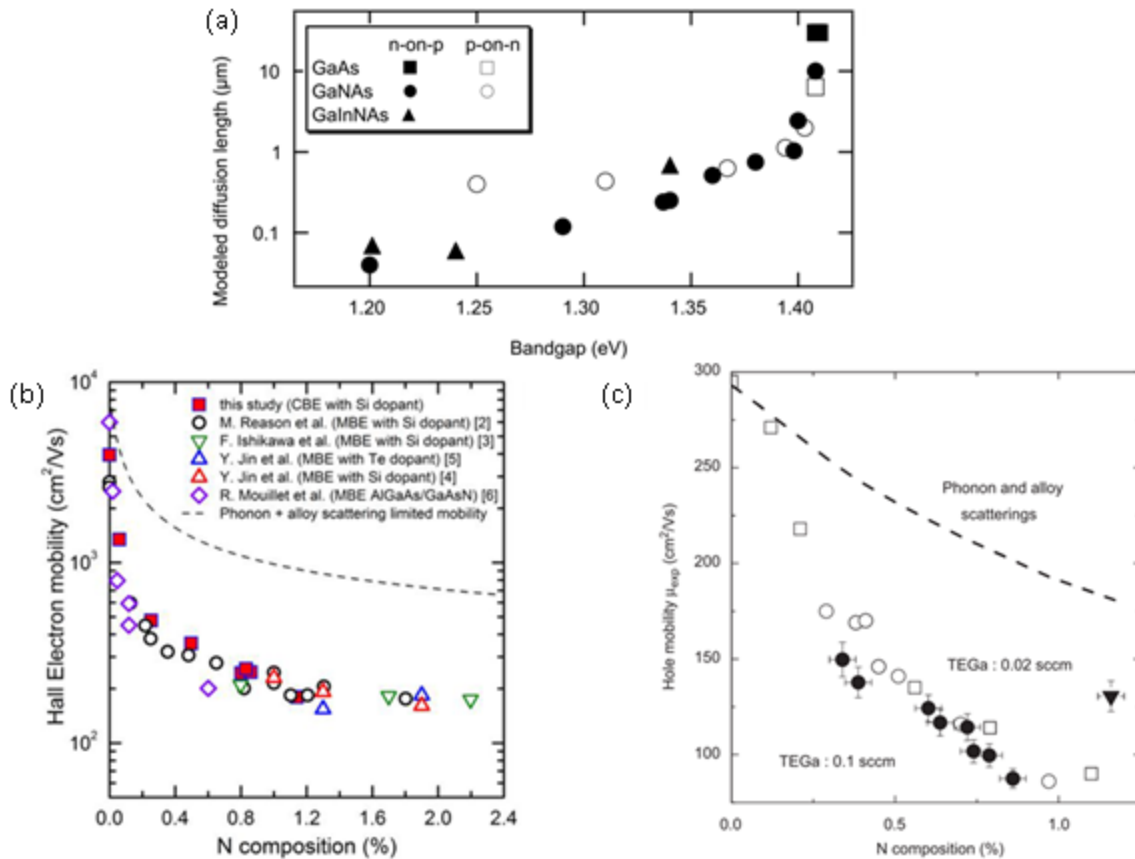


Figure 2.5: Influence de l'augmentation de la concentration de N sur (a) la longueur de diffusion de cellules PV *n-sur-p* et *p-et-n* [40], (b) la mobilité Hall des électrons dans les couches de nitrides dilués [55], et (c) la mobilité Hall des trous dans les couches de nitrides dilués crues par MOCVD (○), MBE (□) et CBE (●) [53].

d'une augmentation de la densité les centres de diffusions et des défauts liés au N [53,54]. Les Figure 2.5(b) and (c) démontrent que la mobilité des électrons est plus affectée que la mobilité des trous, possiblement à cause de pièges à électrons [40,55]. Les défauts dans le GaNAs seront décrits en détail dans la section 2.4.

Comme on le voit dans la Figure 2.6 (a) [56], des études ont révélé que pour des concentrations de N supérieures à $\sim 0.3\%$, le temps de vie des porteurs est proportionnel à la concentration de porteurs majoritaires N_C , comme le présente la Figure 2.6(b), d'après l'équation [56]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + 4.6 \times 10^{-9} N_C, \quad (2.4)$$

où $\tau_0 = 1$ ns. Tandis que, pour des concentrations de N inférieures à $\sim 0.3\%$, et pour une concentration de porteurs constante, le temps de vie n'est pas proportionnel à la concentration de N mais varie plutôt avec la concentration de C dans la couche, comme on le voit dans la Figure 2.6(c) [56].

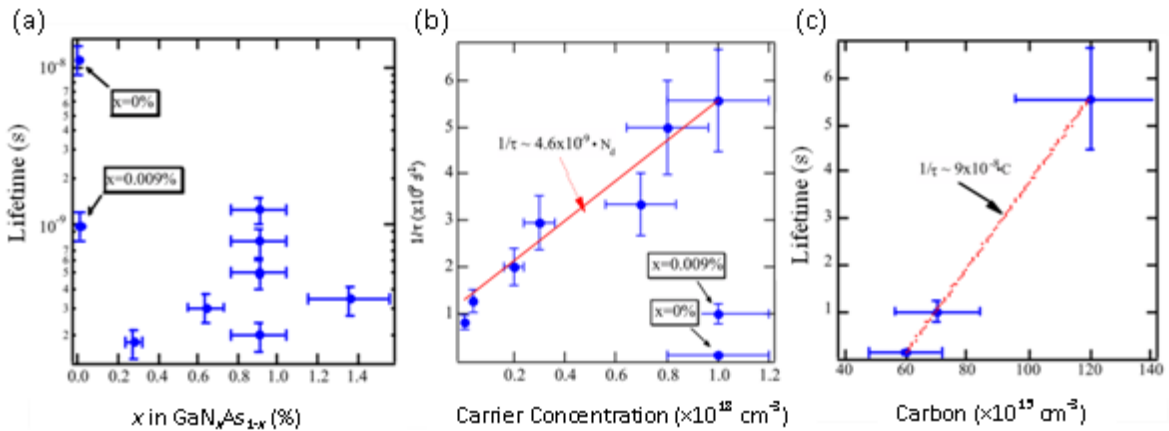


Figure 2.6: (a) Dépendance du temps de vie dans le GaNAs de type-*n* sur la concentration de N, (b) influence de la concentration de porteurs majoritaires sur le taux de recombinaison dans le GaNAs pour des concentrations de N de 0.3-1.3% et (c) effet de la concentration de C sur le temps de vie dans le GaNAs pour des concentration de N inférieures à 0.3% [56].

2.3.3 Photo-conversion dans les alliages nitrures dilués

Une courte longueur de diffusion réduit l'IQE de la cellule solaire [40]. En effet, l'IQE correspond au rapport des porteurs de charges collectés sur le nombre de charges produites par l'absorption des photons incidents [39]. Ainsi, si la longueur de diffusion est trop courte, les porteurs créés vont se recombiner avant d'être collectés, réduisant ainsi l'IQE. Une IQE de 1 indique alors une efficacité de collection parfaite et donc une cellule solaire de bonne qualité [41]. Or, pour le GaInNAs, des IQE beaucoup plus faibles que 1 ont été rapportées [41,49,50].

La longueur de diffusion peut être obtenue en simulant l'IQE en fonction de la longueur d'onde, à l'aide du coefficient d'absorption et de la largeur de la zone de déplétion [57]. Le coefficient d'absorption est obtenu en mesurant la transmission dans la couche de GaNAs [15,58], comme on le verra dans la section 3.2.4 [58–60].

L'IQE est la somme de trois contributions : l'émetteur, la zone de déplétion, et la base [15,57]. Dans un matériau de bonne qualité, où la longueur de diffusion est beaucoup plus élevée que la zone de déplétion, l'IQE est définie selon la relation [15,41]:

$$IQE(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)L}{1 + \alpha(\lambda)L}. \quad (2.5)$$

où α est le coefficient d'absorption et λ la longueur d'onde.

Cependant, dans le GaInNAs, la longueur de diffusion est inférieure à la zone de charge d'espace et la majeure partie de l'IQE provient de la collection dans la zone de déplétion. L'IQE est alors donnée par [39,41]

$$IQE(\lambda) = 1 - \exp(-\alpha(\lambda)W), \quad (2.6)$$

où W est la largeur de la zone de déplétion. Ainsi, pour une courte longueur de diffusion l'IQE est limitée par la largeur de la zone de charge d'espace et non par la longueur de diffusion [39,41]. Cette faible longueur de diffusion est due à la présence de défauts structuraux qui détériorent les propriétés optiques et électriques du matériau, comme nous le verrons plus en détail dans la section 2.4.

2.4 Défauts structuraux dans les alliages nitrures dilués

Pour améliorer la qualité des alliages nitrures dilués et obtenir des cellules PV efficaces, il est important de comprendre l'origine des défauts qui limitent leurs performances. Cette section traite des défauts structuraux qui détériorent les propriétés électriques et optiques des alliages nitrures dilués. Dans un premier temps, les différentes configurations atomiques des défauts sont décrites, les caractérisations rapportées dans la littérature sont décrites dans un second temps.

2.4.1 Arrangement atomique des défauts

Les différentes configurations atomiques des défauts ponctuels réduisant la longueur de diffusion sont illustrées dans la Figure 2.7 [61]. Dans le cas idéal (Figure 2.7(a)), un atome de N s'incorpore dans l'(In)GaNAs sur un site d'As, créant un atome de N substitutionnel, ou N_{As} [62]. Étant donnée de la différence entre les rayons atomiques du N et de l'As (65 pm pour le N et 115 pm pour l'As), une contrainte se crée dans le cristal autour des atomes de N [63,64]. Des défauts peuvent alors se former pour relaxer cette contrainte. Il y a trois défauts principaux [64]. Le premier consiste en la formation de complexes (N-N) [21] (Figure 2.7(b)), quand deux atomes de N occupent un même site d'As. Ainsi, les atomes de N ne s'incorporent pas de façon homogène, mais tendent plutôt à former des complexes de N, ou agrégats [65]. Il arrive aussi que des complexes avec plus de deux atomes de N se forment. Ce type de défaut entraîne un élargissement inhomogène dans les niveaux d'énergies et réduit la mobilité du matériau suivant l'équation [32]

$$\mu^{-1} = \frac{\sqrt{3m^*kT}}{e} \pi \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left[\frac{dE_c}{dN} \right]^2 a_{GaAs}^3 N, \quad (2.7)$$

où m^* est la masse effective de l'électron, \hbar la constante de Planck, N la concentration de défauts a_{GaAs} la constante de maille du GaAs et dE_c/dN la dérivée de l'énergie de la limite de bande par rapport à N [32].

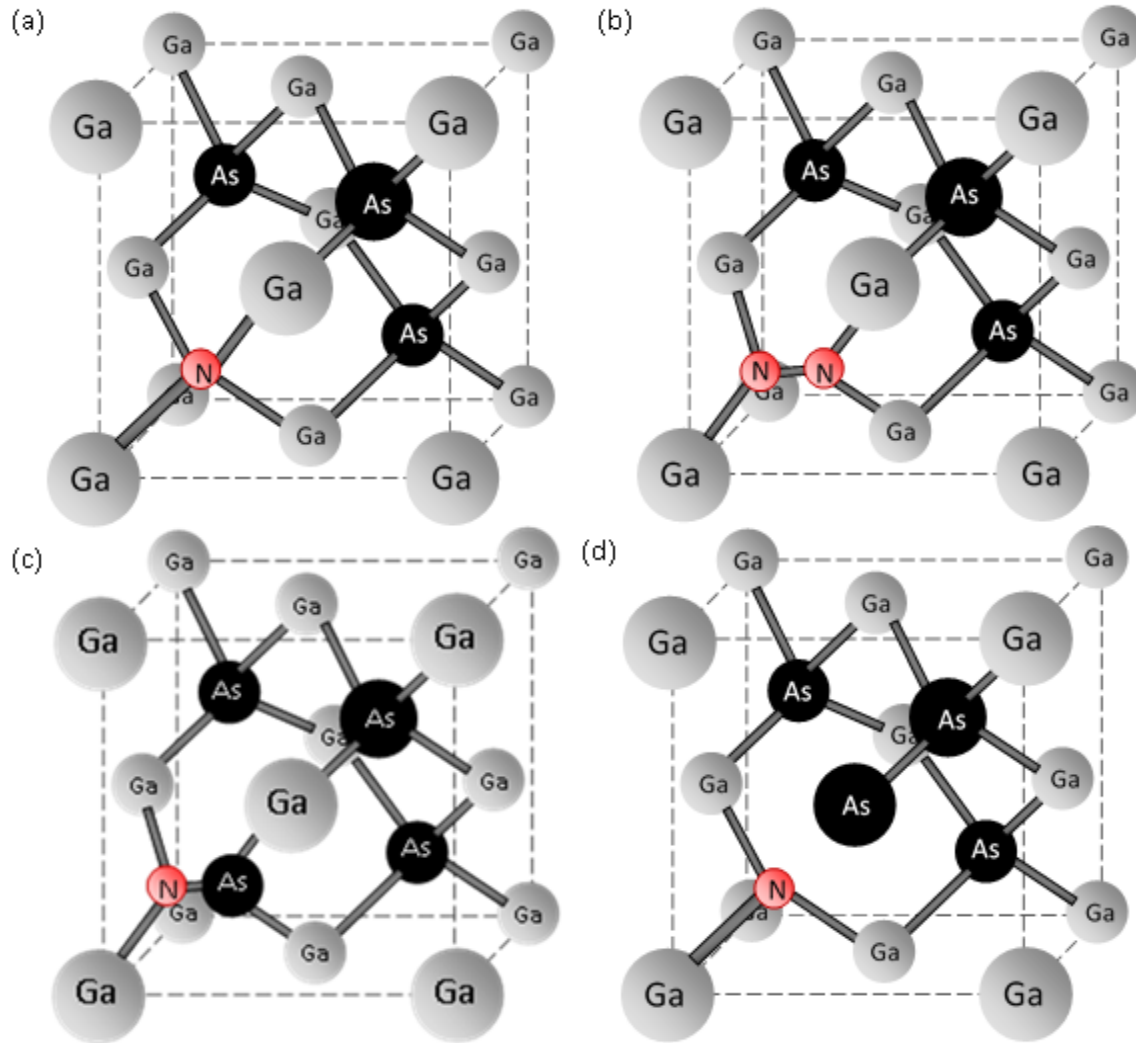


Figure 2.7 : Structure atomique du GaNAs quand (a) N_{As} (b) un complexe $(N-N)_{As}$ (c) un complexe $(N-As)_{As}$ et (d) un antisite As_{Ga} sont créés.

Le second type de défauts, présenté dans la Figure 2.7(c), est le complexe interstitiel $(N-As)$, qui consiste en un atome de N et un atome d'As occupant un même site d'As. Le troisième défaut est l'antisite As_{Ga} , ou la lacune de Ga (V_{Ga}) (Figure 2.7(d)), aussi noté $(As_{Ga}-N_{As})$ [64,66,67]. Cependant, les expériences ont démontré que les lacunes de Ga peuvent être éliminées par un recuit. Ce troisième défaut ne semble donc pas être un défaut limitant [67].

Les niveaux d'énergies des défauts sont illustrés dans la Figure 2.8. D'après ce schéma, les défauts dominants sont le $(N-N)_{As}$ et le $(N-As)_{As}$ car ils sont localisés en profondeur

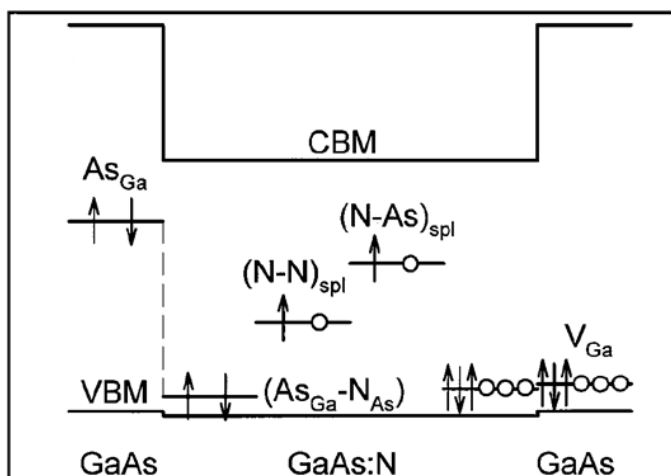


Figure 2.8 : Diagramme de bande démontrant la localisation des defaults dans la bande interdite du GaAs et du GaNAs [61].

dans la bande interdite, et forment ainsi des pièges profonds, tandis que le $(As_{Ga}-N_{As})$ est localisé plus près de la bande de valence [61].

Deux autres défauts sont causés par les contaminations en C et en H comme le démontre la Figure 2.9. Les atomes de C agissent comme des accepteurs dans le GaAs et augmentent la concentration d'accepteurs dans le GaNAs [68], tandis que les atomes de H

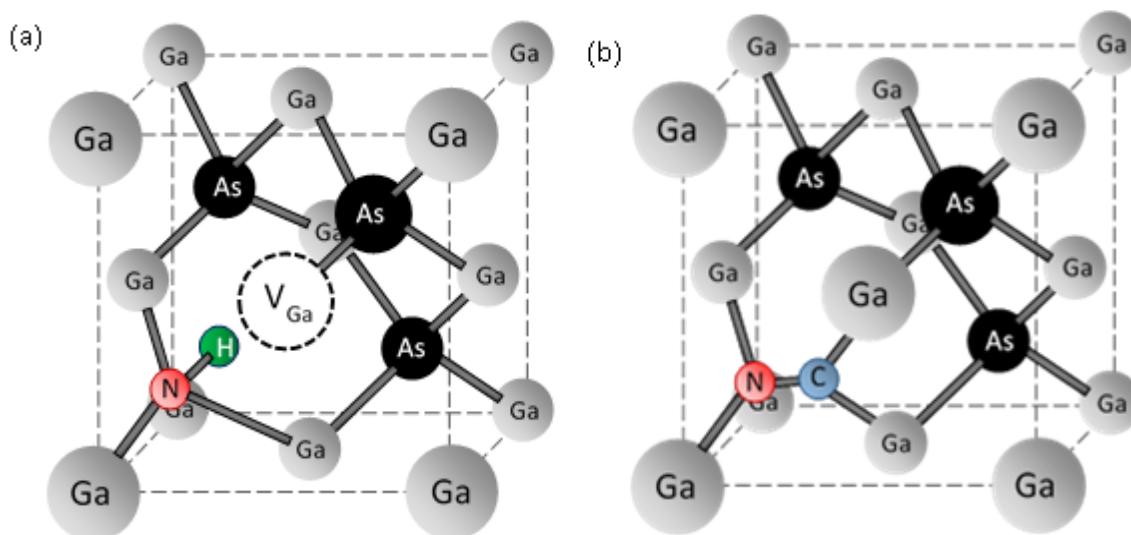


Figure 2.9 : Schéma de la structure atomique du GaNAs présentant (a) un défaut N-H- V_{Ga} , et (b) un complexe N-C.

forment des complexes N-H ou N-H-V_{Ga} dans le cristal et agissent comme des centres de recombinaison [69]. La contamination en H augmente également la concentration d'accepteurs dans les alliages nitrures dilués, à plus de 10^{17} cm^{-3} [62,70–72].

2.4.2 Caractérisation des défauts

Les défauts présents dans le GaNAs ont été caractérisés par DLTS [27,63,73–77]. La méthode DLTS sera décrite dans le CHAPITRE 6. La distribution dans la bande interdite des pièges à trous et à électrons caractérisés par cette méthode est illustrée dans la Figure 2.10, ainsi que les spectres DLTS correspondant [27,76]. On peut ainsi identifier six défauts principaux.

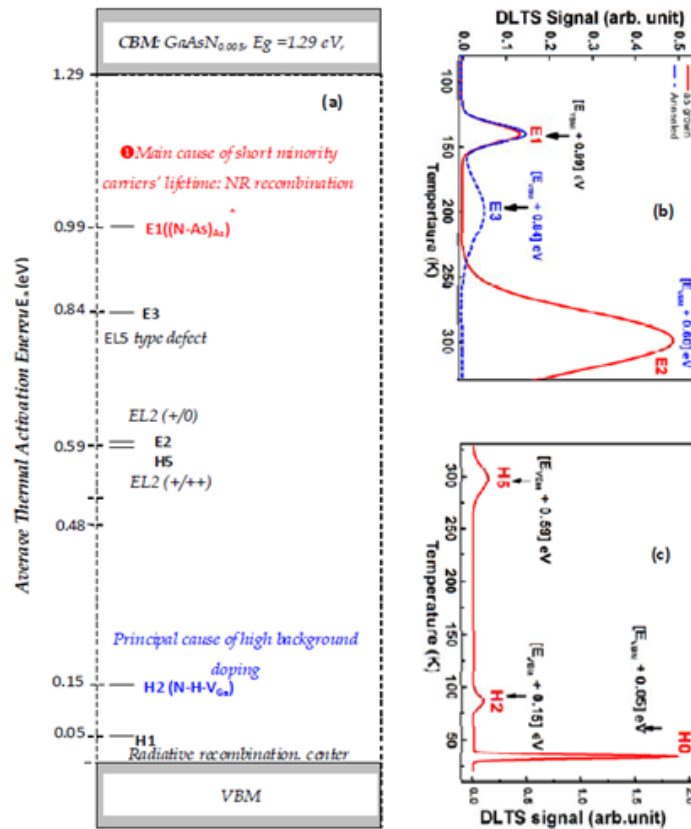


Figure 2.10: Énergies d'activation des défauts structuraux du GaNAs avec 0.5% de N crû par CBE. CBM indique le minimum de la bande de conduction ou conduction band minimum tandis que VBM représente le maximum de la bande de valence ou valence band maximum [27].

- **Le piège à électrons E1**

Le défaut dominant auquel est attribué le faible temps de vie des porteurs minoritaires est le piège à électrons E1. Celui-ci pourrait être causé par des complexes $(N-N)_{As}$ et $(N-As)_{As}$ [78]. Il a une énergie d'activation de $E_C-0.33$ eV et se comporte comme un centre de recombinaison non-radiatif [79,80]. Sa large section efficace de $\sim 8.9 \times 10^{-15}$ cm² lui permet de limiter fortement les performances de la cellule solaire [81]. E1 a été observé dans le GaNAs intrinsèque de type-*p* et de type-*n* ainsi que dans le GaNAs dopé au Si, indiquant qu'il n'est pas causé par les impuretés et les dopants [76]. Sa distribution uniforme dans le volume du GaNAs suggère que E1 se forme durant la croissance, possiblement pour compenser la contrainte causée par la différence entre les rayons atomiques du N et de l'As [82,83].

D'autre part, les études démontrent que la densité de E1 augmente avec la concentration de N et varie avec la concentration d'As [76,82]. Ceci suggère que le défaut E1 est lié aux complexes $(N-N)_{As}$ ou $(N-As)_{As}$. Ce défaut a également été mesuré dans le GaInNAs et le GaNAs crus par MOCVD [81] et par MBE [84]. Un recuit permet de réduire partiellement la concentration de défaut E1 dans le GaInNAs et le GaNAs mais ne permet pas de l'éliminer totalement [81]. Des mesures de spectrométrie photoélectrique-X prises sur du GaInNAs ont révélé une diminution de la densité de liaisons N-N après recuit [85]. Ces résultats confirment que E1 est lié aux complexes $(N-N)_{As}$.

Ainsi, des travaux plus poussés sont nécessaires pour réduire la densité de défauts E1 sans augmenter la bande interdite du GaNAs. Le défaut E1 est la principale cause des faibles performances des alliages nitrures dilués. Il est donc très important de réduire sa densité pour obtenir des alliages nitrures dilués de bonne qualité.

- **Le piège à trous H2**

Le second défaut principal dû au N est le piège à trous H2, avec une énergie d'activation de $E_V+0.15$ eV, qui se comporte comme un état accepteur [76]. Une forte corrélation linéaire entre la densité de défauts H2 et la densité d'accepteur indique que H2 est la principale cause du dopage résiduel mesuré dans le GaNAs intrinsèque, comme le mentionne la section 2.4.1 [70,86,87].

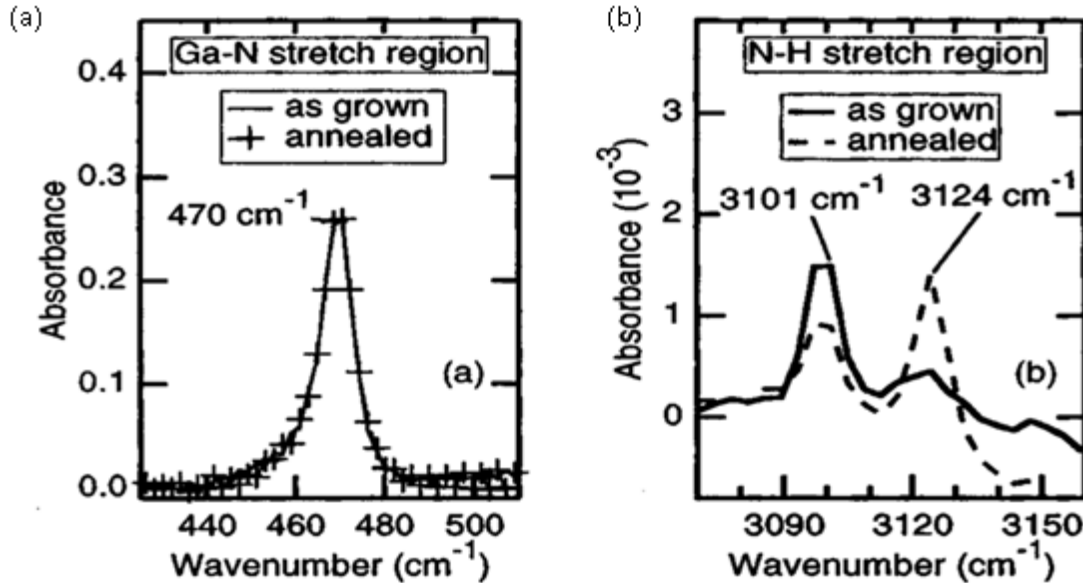


Figure 2.11: Spectres FTIR d'un échantillon de $\text{GaAs}_{0.9998}\text{N}_{0.002}$ non recuit et après un recuit de 30 min à 700°C sous arsine dans (a) la région de la liaison Ga-N, autour de 470 cm^{-1} et (b) la région de la liaison N-H, autour de 3100 cm^{-1} [92].

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier ou *Fourier transform infrared* (FTIR) a été utilisée pour étudier la nature de ce défaut. Les atomes de N et de H donnent naissance aux modes de vibration locaux ou *local vibration modes* (LVM) qui peuvent être mesurés par FTIR [62]. Comme le démontre la Figure 2.11, des pics attribués aux N_{As} (atome de N sur un site d'As), N-H et N- H_2 ont été mesurés par cette méthode à 470 cm^{-1} , 3101 cm^{-1} et 3125 cm^{-1} respectivement. Un pic attribué à la liaison N-H a aussi été rapporté autour de 2952 cm^{-1} [88]. L'effet de la densité de N-H sur la concentration de trous a été analysé par FTIR. La concentration de défauts N-H a été calculée à l'aide de l'absorption intégrée (IA) et [62]

$$[N-H] = \frac{4\varepsilon_0 n c^2 \mu_v}{q^2} IA \quad , \quad (2.8)$$

où $[N-H]$ est la concentration de défauts N-H, ε_0 la constante diélectrique dans le vide, n l'indice de réfraction du matériau, c la vitesse de la lumière, μ_v la masse réduite du complexe qui vibre et q la charge effective du dipôle électrique induit [88].

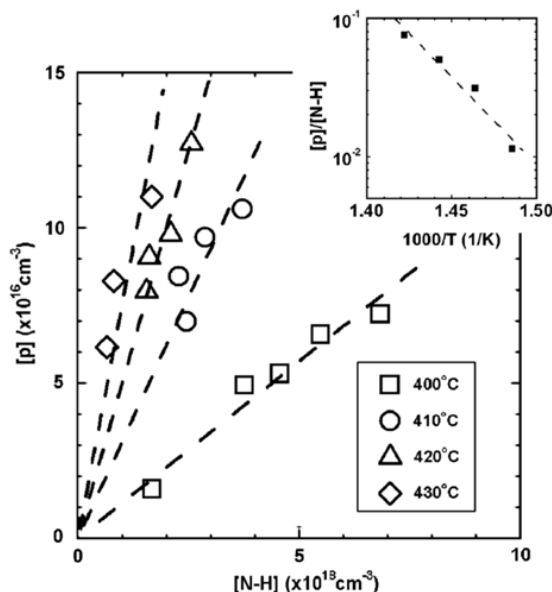


Figure 2.12 : Effet de la concentration de N-H sur la concentration de trous dans le GaNAs-*p* pour différentes températures de croissance. Un encadré présente la courbe Arrhenius de $p/[N-H]$ en fonction de la température [62].

Cette étude révèle que la concentration de trous libres augmente linéairement avec $[N-H]$ (Figure 2.12), menant à la conclusion que H_2 est dû aux complexes N-H. L'hydrogène des défauts N-H provient des précurseurs d'As et de N, et la concentration d'hydrogène augmente avec la température de croissance [89].

De plus, les complexes N-H sont reliés aux V_{Ga} [90]. Ce défaut peut alors avoir pour origine des complexes N-H ou bien N-H- V_{Ga} . Il a été rapporté que la concentration de N-H- V_{Ga} diminue après un recuit [90] ce qui induit une augmentation de la mobilité et une diminution du dopage [91]. En effet, la Figure 2.11(b) démontre qu'après un recuit, le pic FTIR de Ga-N ne change pas tandis que l'intensité du pic N-H à 3101 cm^{-1} diminue et qu'un pic apparaît à 3124 cm^{-1} . Bien que le changement structural à l'origine de ce shift n'ait pas encore été identifié, il a été proposé que les complexes N-H se transforment en structures N-H₂ [92]. Cette diminution de l'intensité du pic N-H est accompagnée par une diminution de la concentration de trous et par là même du dopage résiduel et une augmentation de la mobilité [86,93]. Cette amélioration de la mobilité suggère que les complexes N-H₂ agissent comme des passivateurs en réduisant la densité de défauts N-H et affectent moins la mobilité [93].

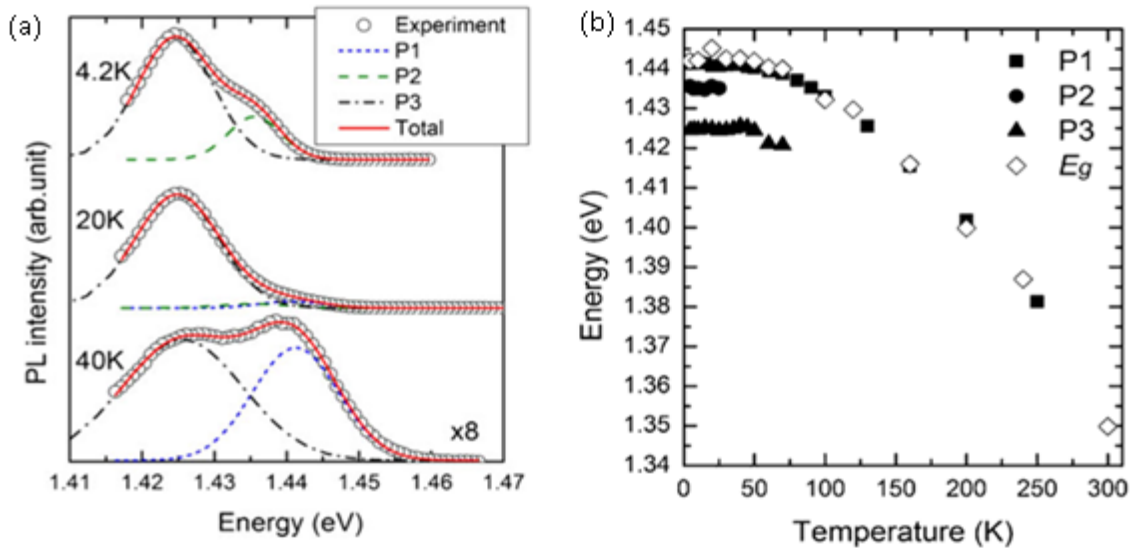


Figure 2.13: (a) Spectres PL du GaNAs avec $[N]=0.23\%$ à 4.2, 20 et 40 K démontrant les trois pics. (b) Énergies des pics P1, P2 et P3 en fonction de la température comparées au bandgap du matériau [94].

- Le piège à trous H1

Le défaut H1 est situé à $E_V+0.05$ eV, ce qui fait de lui un centre de recombinaison peu profond [74]. Il agit comme un centre de recombinaison radiatif, ainsi il capture les porteurs majoritaires aussi bien que minoritaires grâce à sa large section efficace [82]. Des mesures de PL ont permis d'étudier la nature des centres de recombinaison H1. Comme on le voit dans la Figure 2.13(a), le spectre de PL est composé de trois pics, P1, P2 et P3, où chaque pic est dû à un procédé de recombinaison différent [94]. La dépendance en température des pics (Figure 2.13(b)), suggère que P1 est dû aux transitions bande à bande et correspond au bandgap de la couche de GaNAs. P2 est dû aux défauts peu profonds ou aux excitons libres, tandis que P3 est causé par des bandes d'impuretés ou de la luminescence d'états localisés formés par des agrégats de N [94]. Ainsi, P2 pourrait être dû aux défauts H1 qui agissent comme des centres de recombinaison radiative [82]. Étant donné que H1 a été observé dans des couches ayant une forte concentration de C, son origine a été attribuée à la contamination en C [70,82].

- **Les défauts présents dans le GaAs**

Finalement, des défauts déjà identifiés dans le GaAs, tels que EL2(+/+), EL2(+/0) et EL5, sont également présents dans le GaNAs, donnant naissance aux défauts H5, E2 et E3, respectivement [72]. Les défauts EL2 sont causés par des antisites As_{Ga} formant des complexes $As_{Ga}-V_{As}$, $As_{Ga}-As_i-V_{As}-V_{Ga}$, $As_{Ga}-V_{Ga}-V_{As}$ ou $As_{Ga}-V_{Ga}-V_{Ga}$ tandis que les défauts EL5 sont dus à des paires Frenkel $V_{As}-As_i$ ou des défauts complexes comprenant des structures $V_{Ga}-As_i$ [83,95]. Ces défauts apparaissent dans le GaAs crû à basse température. La densité de ces défauts peut être réduite par un recuit [72].

Les défauts caractérisés dans le GaNAs sont résumés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Défauts profonds mesurés par DLTS sur le GaNAs de type-p.

Défaut	[N] (%)	Origine Possible	E_a (eV)	σ (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
CBE					
E1 [75,76,80,96]	0.25-0.5	(N-N) _{As} or (N-As) _{As}	$\sim E_C-0.33$	$\sim 10^{-13}$	$\sim 1 \times 10^{14}$
H0 [82] or H1[74]	0.12-0.51	N-C	$\sim E_V+0.05$	2.16×10^{-14}	1.16×10^{15}
H2 [74]or HC2 [73,86]	0.12-0.51	N-H	$\sim E_V+0.15$	2.8×10^{-14} - 1.3×10^{-17}	4.2×10^{12} - 2.8×10^{14}
HC5 [73,86]or H3 [74]	0.12-0.51	As_{Ga}	$\sim E_V+0.5$	2.8×10^{-15} - 1.4×10^{-16}	3.8×10^{13} - 2.2×10^{14}
HC3 [86]	0.12-0.34	Inconnu	$\sim E_V+0.21$	NA	NA
HC4 [86]	0.2	Inconnu	$\sim E_V+0.35$	NA	NA
MBE					
HK1 [97]	~ 3	Lié au N	$\sim E_V+0.15$	NA	NA
HK2 [97]	~ 3	As_{Ga}	$\sim E_V+0.4$	NA	NA
HK3 [97]	~ 3	Cu_{Ga}	$\sim E_V+0.35$	1×10^{-14}	1×10^{16}
HK4 [97]	~ 3	Fe_{Ga}	$\sim E_V+0.55$	1×10^{-15}	4×10^{15}
MOCVD					
E1 [79,98]	~ 0.25	(N-N) _{As} or (N-As) _{As}	$\sim E_C-0.22$	3.5×10^{-14}	3.1×10^{17}
H4 [79]	~ 2	Inconnu	$\sim E_V+0.28$	NA	NA
H5 [79]	~ 2	Inconnu	$\sim E_V+0.60$	NA	NA

2.5 Séparation de phase

Une limite importante au développement des alliages de nitrures dilués de bonne qualité est due au gap de miscibilité entre le GaN et le GaAs, illustré dans la Figure 2.14, qui détériore la qualité du cristal quand la concentration de N devient trop élevée [99,100]. Dans la Figure 2.14, le gap de miscibilité indique la limite au-dessous de laquelle la séparation de phase se produit. La région entre les courbes spinodales et binodales est la région métastable. Dans cette région, il faut une forte nucléation pour obtenir de la séparation de phase. Au-dessous de la courbe spinodale, de faibles variations dans la composition entraînent de la séparation de phase causée par la décomposition spinodale. Ceci cause la formation d'agrégats de GaN, et l'apparition de défauts ovales, ou trous, sur la surface du GaNAs (Figure 2.15(b)). Il est alors difficile d'obtenir un alliage homogène [101]. La Figure 2.15(a) montre la morphologie de surface d'une référence de GaAs. La profondeur et la densité des trous augmentent avec la concentration de N, comme on le voit dans les Figure 2.15(b), (c) et (d). Les trous ont ainsi été attribués à de la séparation de phase causée par la décomposition spinodale du GaNAs [99]. Ils apparaissent à des

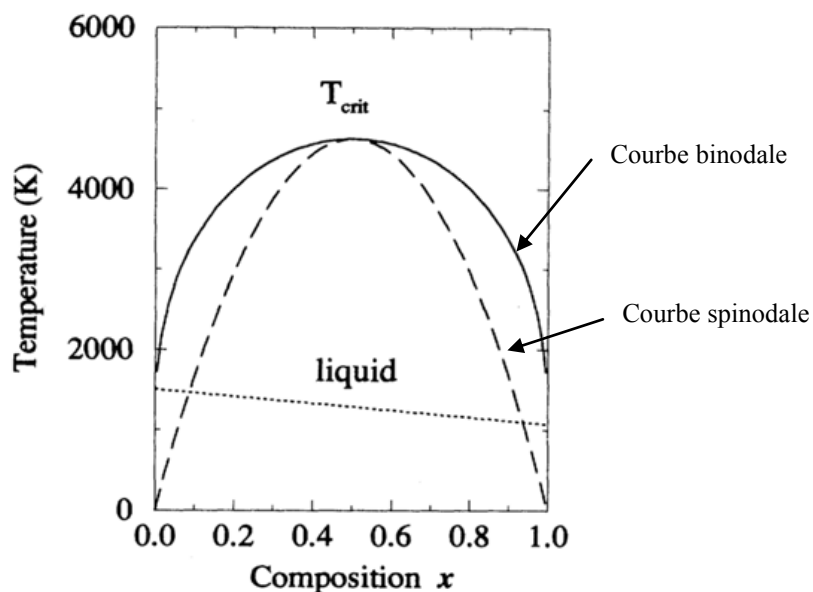


Figure 2.14: Diagramme de phase isobare des alliages de GaNAs démontrant les limites de la courbe spinodale (tirets), le gap de miscibilité, ou courbe binodale (ligne pleine), en fonction de la concentration de N, x . La ligne liquide (ligne pointillée) délimite la phase solide et la phase liquide [100].

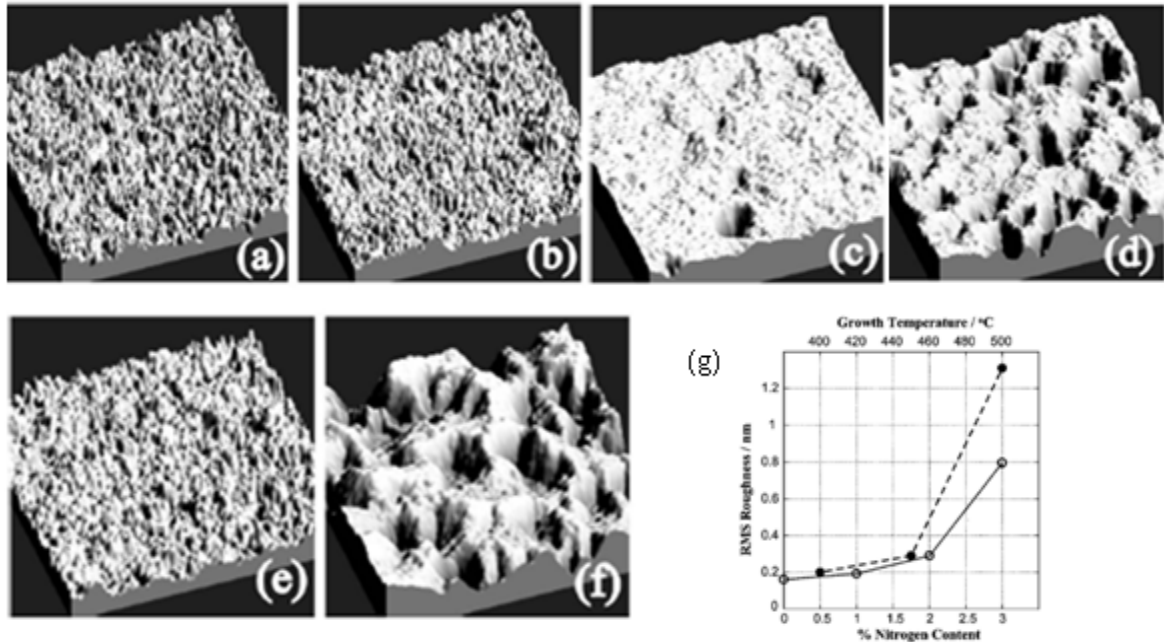


Figure 2.15: Images de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ prises par microscopie électronique à effet tunnel ou *Scanning tunneling microscopy* (STM) sur (a) du GaAs à 450°C , (b) du $\text{GaN}_{0.01}\text{As}_{0.99}$, à 450°C , (c) du $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$ à 450°C , (d) du $\text{GaN}_{0.03}\text{As}_{0.97}$, à 450°C , (e) du $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$, à 400°C , et (f) du $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$, à 500°C . (g) Rugosité de surface des couches de GaNAs crues à différentes températures (tirets, cercles pleins) et concentrations de N (lignes, cercles vides) [99].

températures de croissance supérieures à 380°C dans le cas du GaNAs cru par CBE [101]. Varier la température de croissance affecte leur taille, leur profondeur et leur densité, comme le démontrent les Figure 2.15(c), (e) et (f) [99]. Ceci est du à l'augmentation de la mobilité de surface des adatoms avec la température de croissance, ce qui augmente la probabilité des atomes de Ga et de N de se rencontrer et de former des liaisons et des agrégats [99,102]. Ainsi, la rugosité de surface augmente à mesure que la concentration de N et la température de croissance augmentent, comme le démontre la Figure 2.15(g).

2.6 Effet de l'In sur l'incorporation de N

Outre diminuer la bande interdite, la concentration de N réduit également la constante de maille du GaAs [103], comme l'illustre la Figure 2.3, suivant la loi de Vegard [104]

$$a_{\text{GaNAS}} = x a_{\text{GaN}} + (1-x) a_{\text{GaAs}}, \quad (2.9)$$

où a_{GaNAS} est la constante de maille du GaNAS, a_{GaAs} la constante de maille du GaAs et a_{GaN} la constante de maille du GaN.

Il est cependant possible de préserver l'accord de maille avec le GaAs ou le Ge en ajoutant de l'In.

La constante de maille du GaInNAS est donnée par [104]

$$a_{\text{GaInNAS}} = x(1-z) a_{\text{GaN}} + xz a_{\text{InN}} + (1-x)(1-z) a_{\text{GaAs}} + z(1-x) a_{\text{InAs}}, \quad (2.10)$$

où z est la concentration d'In, a_{InN} la constante de maille de l'InN et a_{InAs} la constante de maille de l'InAs. Pour l' $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}_x\text{As}_{(1-x)}$ en accord de maille avec le GaAs, $x=0.35z$ [36].

La présence d'In influence également la qualité du cristal et améliore la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [92,105–107]. En effet, les longueurs des liaisons Ga-As, In-N et Ga-N sont de 2.45, 2.14 et 1.95 Å respectivement. Bien que la liaison In-N soit toujours plus courte que la liaison Ga-As, l'incorporation d'In réduit la contrainte causée par les liaisons Ga-N. Un atome de N lié à un atome d'In peut ainsi relaxer vers l'atome de Ga, réduisant alors la contrainte [92]. Cependant, durant la croissance, très peu de liaisons In-N sont formées et maintenues à cause de leur faiblesse. Le recuit favorise la formation

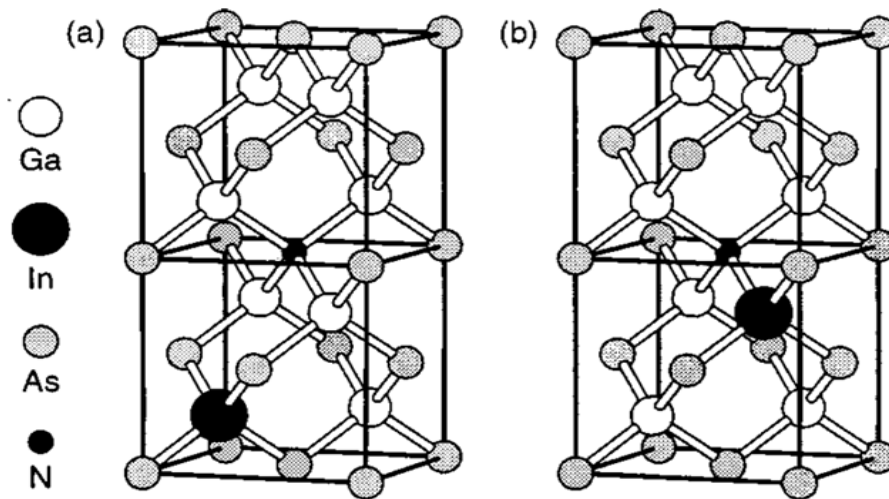


Figure 2.16 : Structure cristalline du GaInNAS (a) avant recuit et (b) après recuit [92].

de liaisons In-N au lieu des liaisons Ga-N [107]. En effet, il permet aux atomes de N et d'In de migrer pour former des liaisons In-N, comme le décrit la Figure 2.16, réduisant alors la contrainte et produisant un matériau de meilleure qualité [92].

2.7 Effet de l'incorporation de Sb et d'Al sur les propriétés du Ga(In)NAs

Une approche alternative consistant à introduire un atome additionnel a été proposée pour améliorer la qualité du GaInNAs. L'ajout de l'antimoine (Sb) a mené à du GaInNAsSb de très bonne qualité et aux cellules PV triple jonction atteignant un rendement $\sim 44\%$ en 2012 [16]. Dans cette section, l'effet du Sb sur les propriétés du matériau est détaillé ainsi que les résultats obtenus sur les cellules PV de GaInNAsSb. Suivant la même idée, l'utilisation de l'Al au lieu du Sb sera proposée. Nous identifierons dans cette section l'effet de l'Al sur la structure des alliages nitrures dilués et les améliorations potentielles qu'il pourrait apporter.

2.7.1 Ga(In)NAsSb

Pour améliorer la qualité cristalline du GaInNAs, une faible concentration d'antimoine a été ajoutée dans la couche [48]. Tout comme le N le Sb réduit la bande interdite du GaAs, mais ceci en augmentant la constante de maille du cristal, réduisant alors les concentrations de N et d'In requises pour atteindre la valeur désirée de 1 eV, en accord de maille avec le GaAs ou le Ge [107,108].

En 1999 [109], le Sb a été identifié comme un surfactant dans le GaInNAs [48]. Puisque le Sb ségrègue à la surface, il affecte la dynamique de surface en maintenant un mode de croissance 2D même pour des concentrations d'In et de N élevées et réduit la rugosité de surface [108,110]. Une faible concentration de Sb s'incorpore tout de même dans la couche [108]. Son large rayon atomique compense la contrainte induite par le faible rayon du N, réduisant ainsi la densité de défauts E1 et améliorant la qualité de matériau

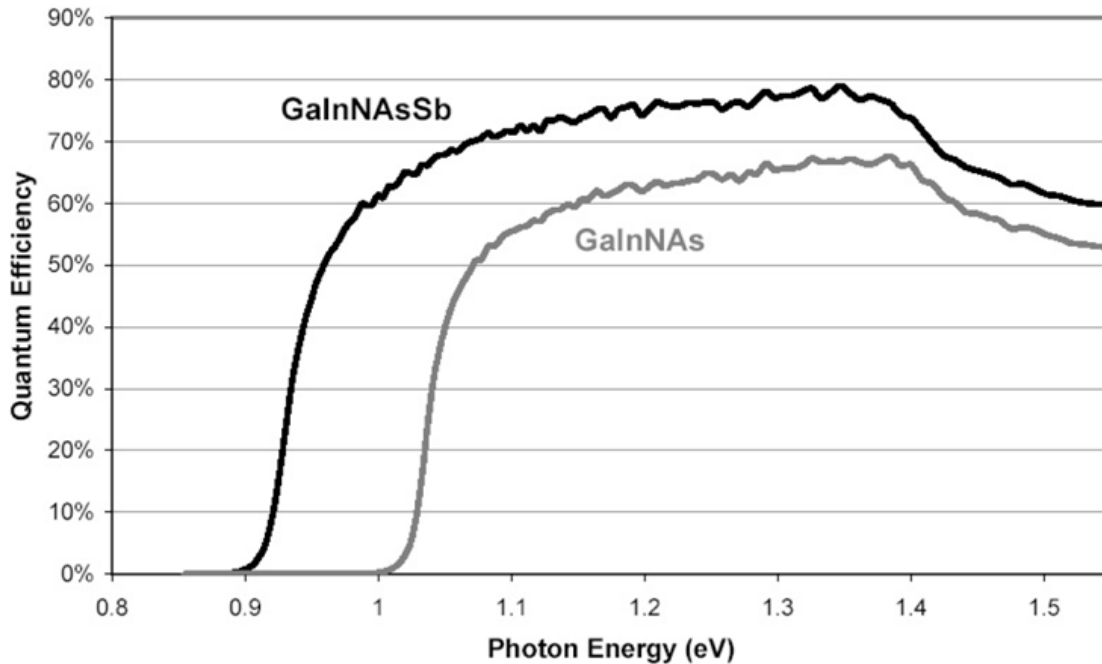


Figure 2.17 : Spectre IQE de cellules PV de GaInNAsSb et de GaInNAs [52].

[48]. Le Sb homogénéise également l'incorporation de N, réduisant ainsi les agrégats de N et la séparation de phase et améliorant la mobilité [48,108].

La présence de Sb améliore l'incorporation de N en augmentant son coefficient de collage [107,111]. Le Sb influence également l'incorporation d'In [112]. Puisque ces deux atomes ont de larges rayons, ils semblent être en concurrence pour s'incorporer dans le cristal [48]. Finalement, le Sb réduit l'incorporation d'impuretés et crée des défauts de compensation, réduisant alors la densité de dopage [52].

Les analyses DLTS révèlent un piège à électrons dans le GaInNAsSb avec une énergie d'activation de 0.53 eV au-dessus de CBM. Elles démontrent également que l'ajout de l'antimoine élimine les pièges à électrons peu profonds tout en augmentant la section efficace des pièges profonds situés au centre de la bande interdite par un ordre de magnitude [108].

Les cellules PV d'GaInNAsSb révèlent les J_{SC} les plus élevées jamais rapportées dans la littérature pour les alliages nitrures dilués. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 2-1 [51]. Le dopage résiduel est plus faible dans les couches avec Sb que dans le GaInNAs, ce qui permet d'avoir une zone de déplétion plus large et ainsi une efficacité de collection plus élevée [108]. Cependant, l'augmentation de la zone de déplétion augmente

les recombinaisons Shockley-Read-Hall et le courant d'obscurité, réduisant alors le V_{OC} et le FF de la cellule solaire [52]. L'incorporation de Sb augmente aussi l'IQE des couches d'alliages nitrures dilués, comme le démontre la Figure 2.17 [52].

Cette idée a été utilisée par Solar Junction pour obtenir de l' GaInNAsSb de bonne qualité pour la cellule du bas d'une cellule triple-jonctions par MBE, avec lesquelles ils ont obtenu le rendement record pour des cellules MJ de 44 % à près de 1000 soleils [16]. Cependant, le Sb présente des difficultés en CBE telles que l'effet mémoire. Par ailleurs, en MBE, un recuit postcroissance est requis pour que les alliages nitrures dilués atteignent leurs performances optimales [113–115]. C'est pourquoi nous avons employé une approche alternative, consistant à utiliser de l'Al pour améliorer la qualité des alliages nitrures dilués crus par CBE.

2.7.2 L' AlGaNAs

Notre approche consiste à incorporer une faible concentration d'Al dans les alliages nitrures dilués. Notre motivation première est d'améliorer l'incorporation du N. En effet, une importante limitation au développement d'alliages nitrures dilués de bonne qualité est la faible efficacité d'incorporation du N. Ceci engendre une consommation élevée de précurseurs de N pour atteindre de faible concentration (<3%) [96,103,116]. Or, des études préliminaires ont démontré que l'Al permet d'augmenter de façon significative la concentration de N [117–119]. De plus, l'Al pourrait potentiellement réduire la séparation de phase en incorporant les atomes de N près des atomes d'Al, créant ainsi une composition plus homogène.

Cette section décrit les effets de l'Al sur le GaNAs . Les études Raman expliquant les raisons de l'amélioration de l'efficacité d'incorporation du N en présence de l'Al sont détaillées ici [120–124]. Les calculs du BAC démontrant l'évolution de la bande interdite en fonction de la composition en N et en Al pour des concentrations d'Al inférieures ou égales à 15% sont inclus. Ils révèlent que même si l'Al augmente la bande interdite du GaAs , une bande interdite de ~ 1 eV pourrait théoriquement être atteint en utilisant moins de précurseur de N que dans le GaNAs [25,125].

- Effet de la présence d'Al sur l'incorporation de N

Des études préliminaires, illustrées dans la Figure 2.18(a), ont rapporté que l'Al améliore l'efficacité d'incorporation du N dans les alliages nitrures dilués [24,117–119]. Ainsi, pour une même pression de diméthylhydrazine (DMHy), la concentration de N dans le GaNAs augmente par deux ordres de grandeur quand on ajoute 30 % d'Al [117]. De plus, pour 7% d'Al la concentration de N augmente cent fois dans l'AlGaNAs par MBE où de l'ammoniaque (NH_3) est utilisée [24].

En effet, la liaison Al-N (2.88 eV) est plus forte que la liaison Ga-N (2.24 eV) [23,120]. Ainsi, dans le cas du GaNAs les atomes de N qui arrivent sur la surface forment des liaisons Ga-N. Ces liaisons sont faibles et ont une forte probabilité de se briser, ce qui réduit l'incorporation de N. Par contre, dans l'AlGaNAs, des liaisons Al-N ayant moins de chance de se rompre vont se former, augmentant l'incorporation de N dans la couche.

D'autre part, à cause de la force de la liaison Al-N, les atomes de N vont occuper les sites du groupe V situés à proximité des atomes d'Al et non des atomes de Ga [121,122]. Les atomes de N vont alors s'incorporer de façon plus homogène, ce qui peut potentiellement réduire la formation de complexes $(\text{N-N})_{\text{As}}$ et ainsi la formation de défauts non-radiatifs [126]. Cette distribution plus homogène des atomes de N réduit les mécanismes de diffusion causés par les agrégats de N et augmente la mobilité, comme on le

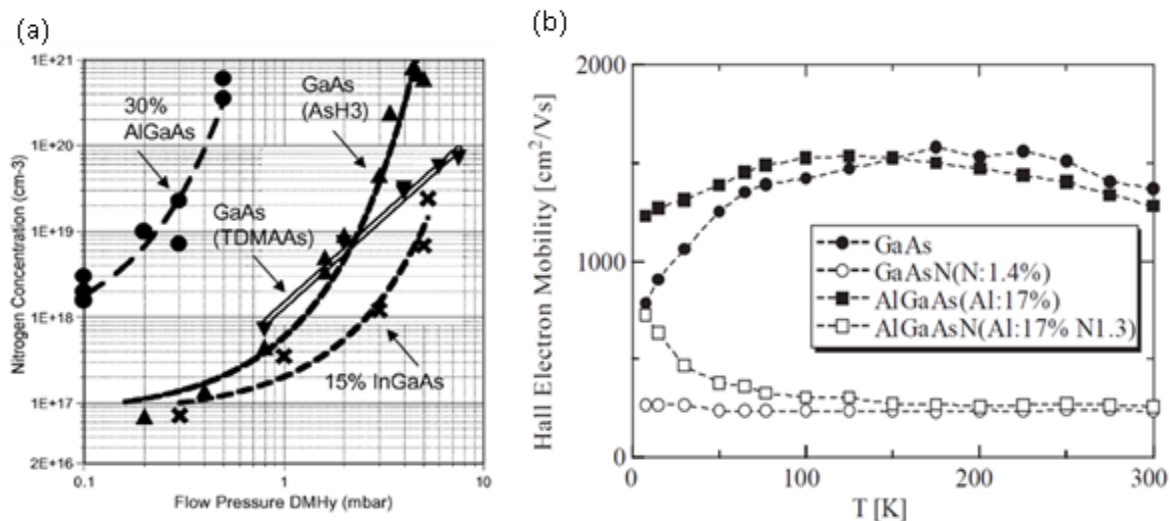


Figure 2.18 : (a) Concentration de N en fonction de la pression de DMHy dans l'AlGaNAs, le GaNAs et le GaInNAs [23]. (b) Mobilité Hall des électrons dans le GaAs, le $\text{GaAs}_{0.986}\text{N}_{0.014}$, l' $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$, et l' $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}_{0.987}\text{N}_{0.013}$ [126].

voit dans la Figure 2.18(b) [126]. Ainsi, la mobilité Hall des électrons dans un échantillon d' $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}_{0.987}\text{N}_{0.013}$ est de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à haute température, similaire à celle du GaNAs, et plus élevée à basse température, avec une valeur de $\sim 750 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à 0 K [126].

De plus, son rayon atomique est similaire à celui du Ga (1.3 Å pour le Ga et 1.25 Å pour l'Al) et l'Al n'influence pas les énergies de contrainte et la déformation du réseau [119].

- Études Raman

Pour comprendre pourquoi l'Al améliore l'efficacité d'incorporation du N, des mesures Raman ont été effectuées sur des échantillons d'AlGaNaS avec différentes concentrations d'Al et de N [120]. Ces mesures sont résumées dans le Tableau 2.2. Les modes optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO) sont indiqués pour le Ga-As et l'Al-As. LO2 et TO2 sont les pics de second ordre [123]. La Figure 2.19(a) montre les résultats mesurés sur des échantillons d' $\text{AlGa}_{0.01}\text{As}_{0.99}$ pour lesquels la concentration de N est constante tandis que la concentration d'Al est variable. À 0% d'Al, le pic de Ga-N apparaît à 470 cm^{-1} [120]. Au fur et à mesure que la concentration d'Al augmente, le pic de Ga-N diminue

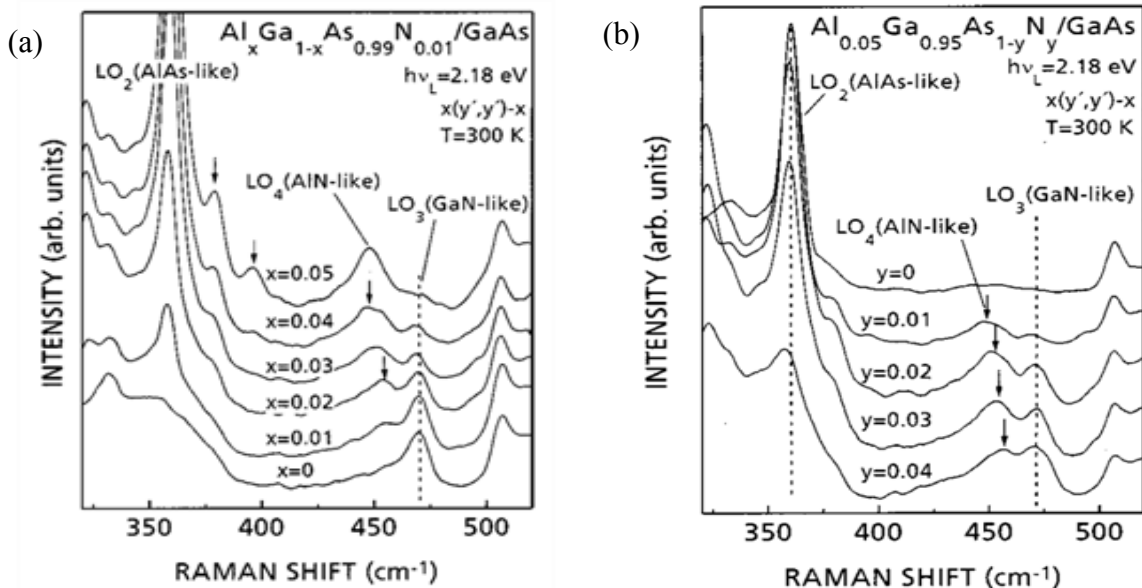


Figure 2.19: Spectres Raman d'échantillons d'AlGaNaS avec (a) une concentration constante de N et une concentration d'Al entre 0 et 5% et (b) une concentration constante d'Al et une concentration de N dans l'intervalle 0-4% [120].

tandis qu'un pic d'Al-N apparaît à $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$. Avec 5% d'Al, l'intensité du pic d'Al-N est équivalente à celle du pic de Ga-N avec 0% d'Al, ce qui indique que la majorité des atomes de N sont liés à des atomes d'Al pour former des complexes Ga_3AlN ou Ga_2AlN [120]. Ces résultats confirment l'hypothèse que le N forme préférentiellement des liaisons avec l'Al, et ce, à cause de la force de la liaison Al-N [120,124,125].

Tableau 2-3: Liaisons mesurées par spectrométrie Raman et position des pics.

Liaisons	Position du pic (cm^{-1})	[Al] (%)	[N] (%)
Ga-As	278 (LO) [123]		
	263.2 (TO) [123]	30 [123]	0.32 [123]
	291.6 (LO)[125,127]	5 [125]	0-3 [125]
	294.9 [125]	22[127]	0.1-1[127]
	531 (2TO) [123]		
	556.6 (2LO) [123]		
Al-As	375.1 (LO) [123]	30 [123]	0.32 [123]
	363(LO), 364.6 (TO) [120,123,125]	0-5 [120] 5 [125]	0-4 [120] 0-3 [125]
	547.4 (2LO and 2TO) [123]		
Ga-N (LO)	~ 470 [120]	0-5 [120]	0-4 [120]
Al-N	448-454 [120,123]	0-5[120]	0-4 [120]
	458[125]	30 [123]	0.32 [123]
	325 [125,127]	5 [125]	0-3 [125]
	327 [125]	22[127]	0.1-1[127]
	385 [125,127]	33 [124]	0-4 [124]
	379-397 [120]		
	400-450 [124,125,127]		
	500 [125,127]		
	540 [127]		
	651[123]		
LVM	397.9 [123]	30 [123]	0.32 [123]
	772.6 (phonons de second ordre) [123]		

L'effet de la variation de la concentration de N pour une concentration d'Al constante est décrit dans la Figure 2.19(b) [120]. Tandis que la concentration de N augmente, la position du pic d'Al se déplace vers les plus hautes fréquences [125]. L'intensité du pic d'Al-As (mesuré à $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$) diminue avec l'augmentation de la densité de liaisons Al-N. Pour les mêmes raisons, l'intensité des pics de Ga-As et d'AlGaAs augmente également [127]. Pour des concentrations de N assez élevées, tous les atomes d'Al sont liés à des atomes de N. Les atomes de N additionnels se lient alors à des atomes de Ga et l'intensité du pic de Ga-N augmente [120]. D'autres mesures Raman ont été rapportées pour des échantillons d'AlGaNaNs avec diverses compositions [123–125,127].

Ces études démontrent le potentiel de l'Al dans les alliages nitrures dilués. Cependant, l'Al est connu pour augmenter la bande interdite du GaAs. La section suivante présente des calculs théoriques effectués pour évaluer l'impact de l'Al sur la bande interdite des alliages nitrures dilués.

- **Bandgap de l' $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$**

La bande interdite de l' $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ est décrite par l'équation (2.1) [25,30,125,128] où E_M est la bande interdite fondamentale de l' $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ donnée par [34] :

$$E_M(y)_{AlGaAs} = E_0 + 1.247y, \quad (2.11)$$

où y est la concentration d'Al et E_0 la bande interdite fondamentale du GaAs (1.42 eV), E_N le niveau d'azote donné par [25]

$$E_N = 1.625 + 0.069y. \quad (2.12)$$

Ces paramètres ont été obtenus en étudiant les mesures de photoréflexivité (PR), dont les résultats sont présentés dans la Figure 2.20 [25,124,125]. La bande split-off du spin-orbite Δ_0 , indépendante de la concentration de N et égale à $\sim 0.34 \text{ eV}$ pour le GaNaNs [31], est donnée par [25]

$$\Delta_0 = 0.3435 - 0.068y, \quad (2.13)$$

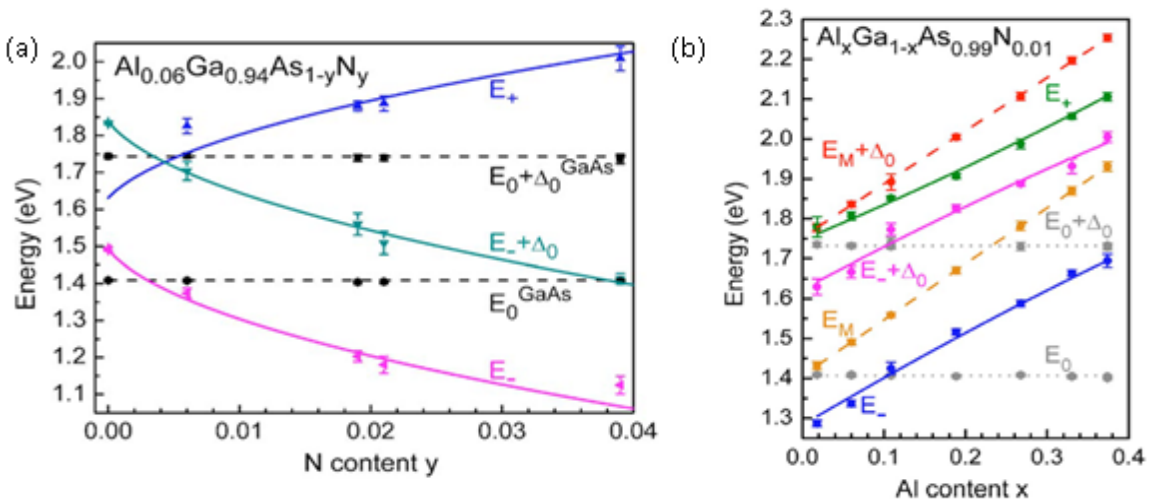


Figure 2.20: Évolution des niveaux d'énergies E_+ , E_- et E_0 en fonction de (a) la composition en N pour des échantillons d' $\text{Al}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ et (b) la composition en Al pour des échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ [25].

pour l' AlGaAs .

À l'aide des équations (2.1), (2.11) et (2.12), la bande interdite de l' AlGaAs a été calculée en fonction de la concentration de N pour des concentrations d'Al de 0, 5, 10 et 15 % (Figure 2.21). Ce graphique révèle que la bande interdite diminue quand la concentration de N augmente, et une bande interdite de 1.05 eV pourra être obtenue en

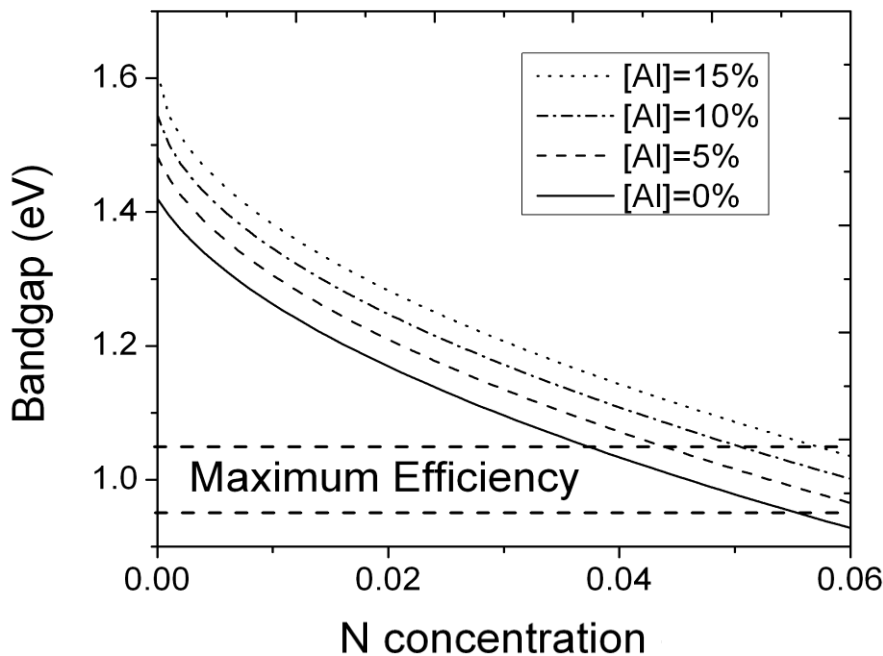


Figure 2.21: Bandgap théorique de l' AlGaAs en fonction de la concentration de N pour différentes concentration d'Al. La région dans laquelle le rendement maximum de la cellule solaire sera atteint est également indiquée.

introduisant ~5 % de N pour une concentration d'Al de 10 %, comparé à ~4 % de N pour du GaNAs sans Al. Donc, même si la concentration d'Al augmente la bande interdite, le rendement maximum de la cellule solaire MJ pourra possiblement être atteint en réduisant la quantité de précurseurs de N et ainsi, le coût de croissance [35]. Cependant, des mesures expérimentales sont requises pour confirmer cette hypothèse.

2.8 Effet du recuit thermique rapide

Pour améliorer la qualité des alliages nitrures dilués, un recuit thermique rapide ou *Rapid Thermal Annealing* (RTA) est utilisé. Des mesures de spectroscopie de masse à ionisation secondaire, ou *Secondary Ion Mass Spectroscopy* (SIMS) démontrent que le RTA n'affecte pas la concentration de N dans la couche. Cependant, les mesures rayons-X démontrent un décalage du pic de GaNAs par rapport au substrat de GaAs, indiquant une réduction de la maille du GaNAs dans la direction verticale et une augmentation de la concentration de N_{As} [129,130]. Ceci est confirmé par des mesures Raman qui révèlent que le pic Ga-N LO à $\sim 471 \text{ cm}^{-1}$, devient plus intense et se décale dans le bleu à mesure que la température de recuit augmente, tandis que l'intensité du mode GaAs LO diminue [129]. En effet, la concentration de N substitutionnels peut être extraite à partir de l'intensité des modes Ga-N LO et GaAs LO d'après la relation [129]:

$$[N]_{As} = I_{Ga-N(LO)} / (f \times I_{GaAs(LO)} + I_{Ga-N(LO)}), \quad (2.14)$$

où f est un facteur égal à 1.3 [129]. Ces calculs confirment que la concentration de N_{As} augmente avec la température de recuit [129]. Ainsi, la variation de la constante de maille du GaNAs observée par rayons-X provient de la diffusion des atomes de N. Pour renforcer cette hypothèse, des études ont démontré que la densité de N-N diminue avec la température de recuit, ce qui tend à augmenter la constante de maille, tandis que la concentration de N-As augmente avec la température de recuit, ce qui tend à réduire la constante de maille [129,130]. Donc, lors du recuit, les complexes N-N se séparent et les atomes de N passent de la configuration N-N aux configurations N_{As} et N-As [130], réduisant ainsi la densité de défauts non-radiatif E1 [96].

En retour, la réponse en PL est affectée [131]. Dans un premier temps, l'intensité du signal PL augmente, tandis que la densité de défauts E1 diminue [131]. Par la suite, à plus haute température de recuit, l'intensité du signal de PL réduit à mesure que de nouveaux défauts E1 se forment [96].

Le RTA induit également un déphasage dans le bleu du pic de PL. Ce déphasage devient plus prononcé pour une température et une durée du recuit qui augmentent. Ce déplacement est attribué à la réorganisation des atomes de N dans la couche de GaNAs [131]. En effet, les agrégats de N engendrent des états localisés de N dans la bande interdite du GaNAs. Ces états localisés émettent à des énergies plus faibles que la bande interdite par l'émission d'excitons piégés [131,132]. Le recuit diminue la densité des états localisés en réduisant les agrégats, ce qui engendre un déplacement du pic de PL vers les plus hautes énergies [132–134].

Le RTA permet donc de réorganiser les atomes de N dans le cristal de façon plus homogène et de réduire la concentration de défauts N-N, réduisant ainsi la densité d'agrégats et la densité de centres de recombinaison non-radiatifs [85,96,134].

L'effet du recuit sur les alliages nitrures dilués à base d'Al sera étudié dans le Chapitre 7 dans le but d'améliorer la qualité du matériau.

2.9 Croissance d'alliages nitrures dilués par CBE

Plusieurs méthodes de croissance ont été employées pour le développement d'alliages nitrures dilués. C'est le CBE que nous avons choisi pour ce projet. Le CBE est une méthode prometteuse pour la croissance de GaNAs. Il présente moins de contaminations en H que le MOCVD car il n'utilise pas l'hydrogène comme gaz porteurs [21]. Puisqu'il utilise des précurseurs chimiques dans l'ultravide, il évite la contamination en N_2 causés par le plasma en MBE [135]. C'est donc le CBE que nous avons utilisé dans le cadre de ce projet de doctorat. Les valeurs expérimentales de la longueur de diffusion, de la mobilité et du temps de vie des porteurs minoritaires obtenues par MOCVD, MBE et CBE sont comparées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2-4: Longueur de diffusion, mobilité et temps de vie du GaNAs par MOCVD, MBE et CBE rapportées dans la littérature et comparée au du GaAs.

	GaAs	(In)GaNAs par MOCVD	GaNAs par MBE	GaNAs par CBE
Dopage (cm⁻³)	Intrinsèque (10 ¹⁵ -10 ¹⁶)	Intrinsèque (10 ¹⁶ -10 ¹⁸)	10 ¹⁶ -10 ¹⁷	Intrinsèque (10 ¹⁵ -10 ¹⁶)
[N] (%)	0	3	4 [51]	1.1
L_p (μm)	30-50	-0.9 pour [N]=1-2% [136] -0.6-0.8 pour [N]=2% [49]	-0.2 pour [N]=1% [137]	NA
L_n (μm)	70	-0.01-0.2 pour [N]=2-1% [136] -0.02-0.21 pour [N]=3% [81]	-0.5 pour [N]=1% [41]	0.08 pour [N]=0.5% [73]
μ_p (cm²/Vs)	400	-150 pour [N]=3% [15]	-200-80 pour [N]=1% et un dopage de 10 ¹⁶ -10 ¹⁸ cm ⁻³ [50]	~180 pour [N]~0.6% [138] -130-160 pour [N]=0.6% [54]
μ_n (cm²/Vs)	8500	-300 pour [N]=3% [15]	-200 pour [N]=1.4% [126] -200-170 pour [N]=1% et un dopage de 10 ¹⁷ -10 ¹⁸ cm ⁻³ [50] -250 pour [N]=1% [137] -2115 pour [N]~0.9% [139] -1867 pour [N]~1.3% [139]	-1343 pour [N]~0.06% [55] -478 pour [N]~0.25% [55] -356 pour [N]~0.5% [55] ~250 pour [N]~0.8% [55] -181 pour [N]~1.15% [55]
τ_p (ns)	30	NA	NA	NA
τ_n (ns)	50	-0.35 pour [N]=1.2% [140] -0.2-1 pour [N]= 0-1.3% [15] -6-9 pour [N]= 0.2% [141] -0.5 pour [N]= 1.5% [142] -0.34 pour [N]= 1 [143]	NA	-0.420 pour [N]=1.1% [53] -0.9 pour [N]=0.8% [21] -0.32 pour [N]=0.6% [54]

Les différentes méthodes de croissances mentionnées ici seront comparées dans la section 3.1.1 du chapitre 3. Jusqu'à présent, des travaux ont déjà été rapportés sur le GaNAs par CBE [58,138]. En utilisant des concentrations de N allant jusqu'à 1.1 %, la bande interdite a été réduite de 1.42 eV à 1.23 eV [53]. Les paramètres tels que la mobilité, le temps de vie et la longueur de diffusion ont été caractérisés. Les meilleurs résultats obtenus par CBE sont résumés dans le Tableau 2-5. Les défauts dans la couche ont été étudiés en profondeur et ont été décrits dans la section 2.4 [69]. De plus, l'influence des paramètres de croissances sur les propriétés du matériau a été analysée en détail. Les résultats de cette étude sont développés dans la section suivante.

Tableau 2-5: Valeurs maximales rapportées dans la littérature de la concentration de N, de la bande interdite, du temps de vie des porteurs minoritaires, du taux de croissance, de la mobilité des trous et des électrons et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires obtenues sur du GaNAs crû par CBE et méthodes de caractérisations employées dans chaque cas.

Paramètre	Valeur maximale	Méthode de caractérisation
[N] (%) [53]	~1.1	rayons-X et SIMS
Bandgap (eV)	1.25 (valeur minimale)	Calculé avec l'équation (2.1)
τ_e (ps) [53]	420 (pour [N]=1.1%)	PL résolue dans le temps
μ_h (cm ² /Vs) [135]	200	Effet Hall
μ_e (cm ² /Vs) [135]	2000	Effet Hall
L_e (μm) [73]	0.08	Simulation de l'efficacité quantique

2.10 Influence des paramètres de croissance

Cette section résume l'influence des paramètres de croissances sur le GaNAs par CBE. Tout d'abord, l'effet de la température de croissance sur la concentration de N et la qualité cristalline est analysé, suivi par l'effet du flux des éléments du groupe V (tableau périodique). Deux sources de N communément utilisées sont comparées. Pour finir, les avantages d'un flux modulé et d'un substrat avec *miscut* sont présentés. Les conditions de croissance optimales sont ainsi identifiées.

2.10.1 La température de croissance

L'effet de la température de croissance sur l'incorporation de N et la qualité cristalline du GaNAs cru par CBE avec du N₂ précaqué comme précurseur de N a été étudiée[101]. Trois régions distinctes sont identifiées, comme le présente la Figure 2.22 [101,116]. Dans la première région, pour des températures inférieures à 379°C, la concentration de N diminue quand la température de croissance augmente. Cette région a une énergie d'activation de 0.59 eV, ce qui correspond à l'énergie nécessaire pour décomposer le triethylgallium (TEGa). Dans cette région, le taux de croissance augmente

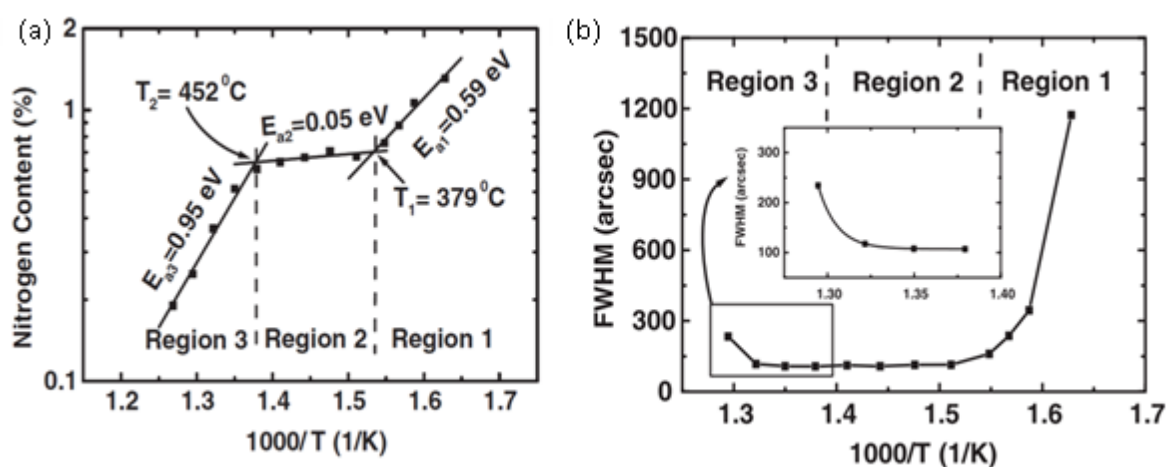


Figure 2.22 : (a) Effet de la température sur l'incorporation de N et (b) FWHM du pic rayons-X de la couche de nitrures dilués en fonction de la température [101].

rapidement avec la température.

Dans la deuxième région, entre 379 et 452°C, avec une énergie d'activation de 0.05 eV, la composition en N ne varie pas de façon significative avec la température. L'effet de la température de croissance sur l'incorporation de N est ici gouverné par un procédé limité par le transport du TEGa. Ainsi, la concentration de N est contrôlée par le flux de TEGa. [101]

Dans la troisième région, pour des températures supérieures à 452°C, l'énergie d'activation est de 0.95 eV et la désorption de N cause une diminution de la concentration de N quand la température de croissance augmente [101]. D'après la Figure 2.22, la température de croissance est optimale dans l'intervalle 379-452°C, car dans cette région, assez de TEGa se décompose tandis que la composition de N ne varie pas avec la température de croissance [101,144]. De plus, dans cette gamme de température, la contamination en C et en H diminue à mesure que la température augmente [53]. La Figure 2.23 démontre que la concentration de N diminue légèrement quand la température augmente, mais cette variation n'est pas aussi significative que dans les régions 1 et 3 [22,145].

La qualité cristalline est également influencée par la température de croissance. La Figure 2.22(b) montre la largeur à mi-hauteur ou *full width half maximum* (FWHM) du pic rayons-X du GaNAs en fonction de la température de croissance. Les trois mêmes régions sont identifiées. Dans la région 1, le FWHM diminue quand la température de croissance augmente et la concentration de N diminue. Dans la région 2, où la concentration de N ne varie pas de façon significative, le FWHM est indépendant de la température de croissance. Dans la région 3, le FWHM augmente avec la température de croissance. Ce changement est dû aux différents mécanismes de croissance dans les régions 2 et 3 [101]. Le taux de croissance est constant entre 383 et 515°C. Cette gamme de température englobe les régions 2 et 3. La morphologie de surface présente des défauts ovales dans les régions 2 et 3. La densité de ces défauts augmente avec la température dans la région 2 et diminue avec la température dans la région 3. Dans la région 1, les défauts ovales n'ont pas été observés sur la surface [101].

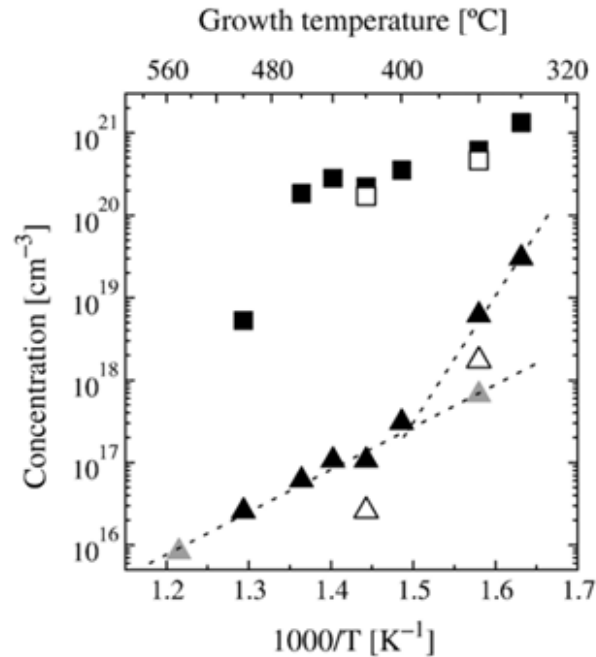


Figure 2.23 : Concentrations de N (carrés) et de C (triangles) dans le GaNAs en utilisant le DMHy (□ et Δ) et le MMHy (■ et ▲). La concentration de C dans le GaAs est aussi présentée comme référence (triangles gris) [22].

Pour finir, le taux de croissance varie avec la température [27]. Il augmente avec la température de croissance entre 340 et 390°C, dû à la pyrolyse des précurseurs de N et de Ga [116].

2.10.2 Flux des éléments du groupe V

Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes de N s'incorporent en remplaçant des atomes d'As dans le cristal. Il y a donc une compétition entre les atomes d'As et de N pour les sites du groupe V. Ainsi, varier les flux des précurseurs du groupe V (N et As) influence la concentration de N incorporée dans la couche. Augmenter le rapport de flux ($N/(N+As)$) soit en augmentant le flux de N ou diminuant celui d'As permet d'augmenter la concentration de N [105,144].

2.10.3 Comparaison entre le monométhyldiazine (MMHy) et le DMHy

La source de N a aussi une influence sur la composition de l'alliage résultant. Deux sources différentes, le MMHy ($\text{CH}_3(\text{NH})\text{NH}_2$) et le DMHy ($\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$), ont été comparées, démontrant que le MMHy se décompose plus facilement que le DMHy. Ceci résulte en une incorporation de N plus élevée de $\sim 20\%$ pour le même flux de précurseur de N et la même température de croissance [144,145]. Cependant, ceci est accompagné d'une concentration de C 50% plus élevée quand le MMHy est utilisé, comme on le voit dans la Figure 2.23 [22]. Ce phénomène peut être mieux compris en étudiant les procédés de désorption du MMHy et du DMHy sur la surface du substrat. Un schéma des molécules de DMHy et de MMHy est présenté dans la Figure 2.24.

Le MMHy se décompose sous forme de NH_2 , NH_3 , NH_2CH_3 et CH_4 [22]. Ainsi, le CH_3 se désorbe sous forme de NH_2CH_3 et de CH_4 . Comparativement, le DMHy, se décompose sous forme de NH_2 , NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_4 [22]. Le DMHy se décompose tout d'abord sous forme de complexes ($\text{N}-(\text{CH}_3)_2$) et ($\text{N}-\text{H}_2$) en rompant la liaison N-N [146]. Ensuite, les liens N-C des complexes ($\text{N}-(\text{CH}_3)_2$) se brisent [106]. Dans le cas du DMHy, le CH_3 désorbe tout seul et sous forme de molécules $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, et les molécules contenant du C désorbent à une température plus faible (260°C) qu'avec le MMHy (290°C), ce qui explique la plus basse concentration de C obtenue dans les alliages nitrures dilués crus avec le DMHy. Dans le cas du MMHy, N désorbe en brisant la liaison N-N, sous forme de NH_2 ou de NH_3 , ou en brisant les liaisons N-N et C-N, sous forme de la molécule NH_2CH_3 ,

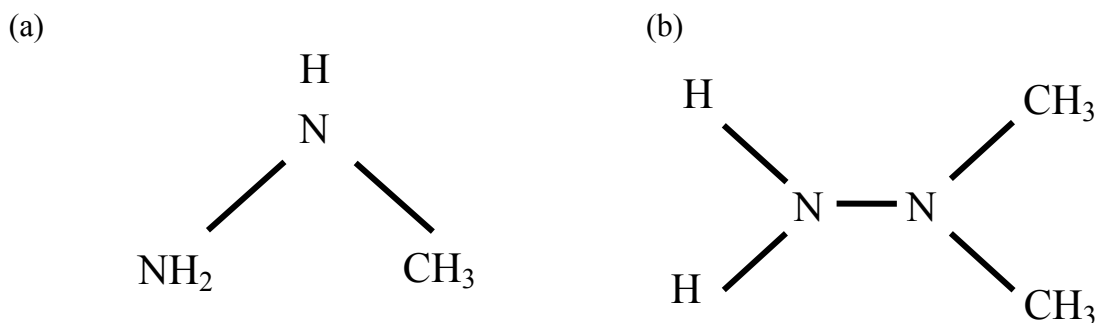


Figure 2.24: Schéma de (a) la molécule de MMHy et (b) la molécule de DMHy.

tandis que les autres N restent sur la surface. Quand le DMHy est utilisé, le lien N-N se rompt et les deux atomes de N peuvent désorber sous forme de $N(CH_3)_2$ et de NH_2 [22], expliquant la concentration de N supérieure avec le MMHy. Le DMHy permet d'avoir une plus faible concentration en C, qui sont connus pour détériorer les performances du matériau. C'est pourquoi nous avons choisi le DMHy comme source de N pour cette étude, en dépit de la plus faible incorporation de N.

2.10.4 CBE par flux modulé

Pour améliorer la qualité des alliages nitrures dilués, l'épitanie par flux modulée (FM-CBE) peut être utilisée. La modulation consiste à envoyer de l'AsH₃ et du DMHy en continu et du TEGa par intermittence [68]. Cette méthode permet d'augmenter l'incorporation de N tout en réduisant les contaminations en C et en H [68,71,147], comme l'illustre la Figure 2.25.

Si quelques hypothèses ont été émises pour tenter d'expliquer ce phénomène, celui-

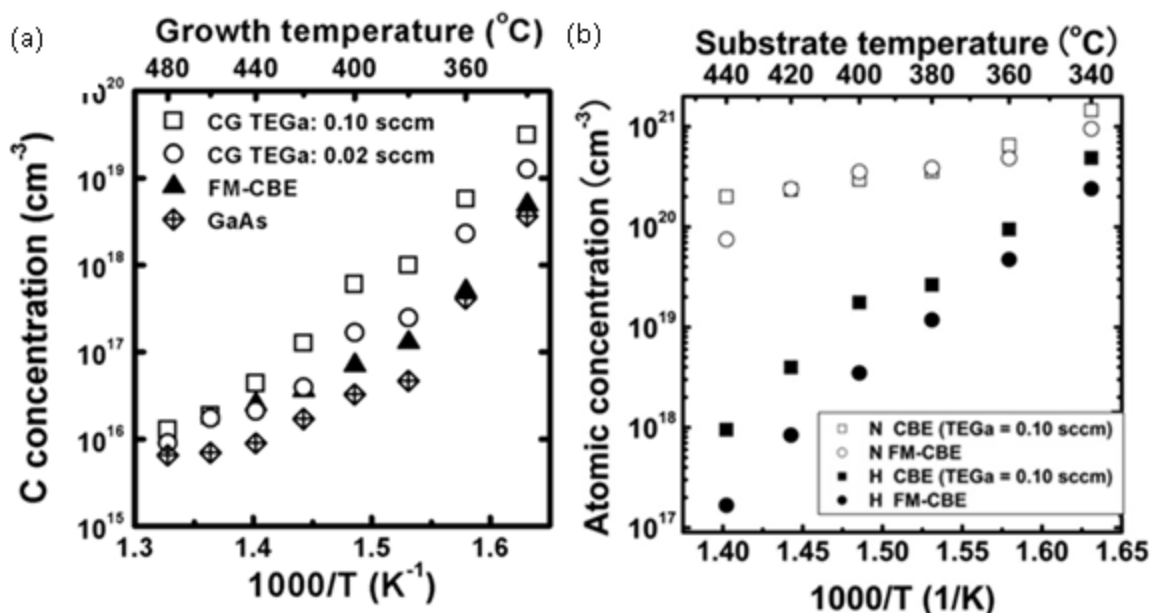


Figure 2.25 : (a) Effet du FM-CBE sur la concentration en C et (b) incorporation de N (symboles vides) et de H (symboles plein) en fonction de la température de croissance pour le CBE classique (carrés) et le FM-CBE (cercles)[68,71].

ci reste encore incompris [68,71]. Une explication potentielle serait que l'arrêt de croissance provoqué par la baisse du flux de TEGa permet aux adatoms présents sur la surface de se réorganiser avant d'être enfouis dans la couche, créant ainsi moins de complexes N-C et N-H. Cependant, des études sont nécessaires pour mieux comprendre ce phénomène.

2.10.5 Densité de marches

Des études ont également démontré que l'incorporation de N dépend du substrat utilisé. La surface de croissance consiste en une série de marches et de terrasses. La densité de marche varie avec l'orientation du substrat. Ainsi, un substrat avec un *miscut* de 10° a une densité de marche supérieure à celle d'un substrat avec un *miscut* de 2° . Les atomes de N peuvent s'incorporer sur les marches comme sur les terrasses. Cependant, une incorporation de N plus élevée a été obtenue en utilisant des substrats avec des densités de marches plus élevées[148].

Ce phénomène s'explique en comparant la distribution atomique sur les terrasses et sur les marches. Sur une terrasse, un atome d'As est lié à deux atomes de Ga tandis que sur

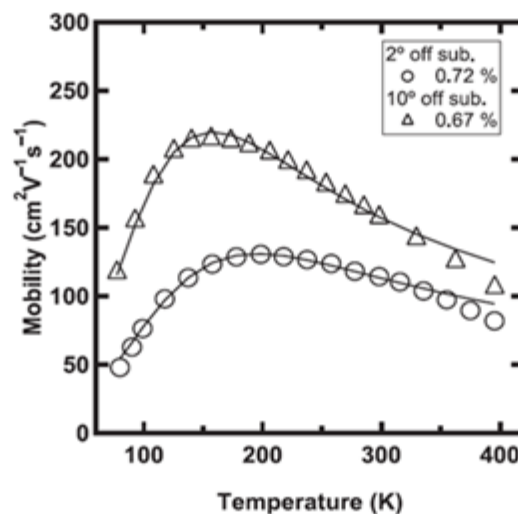


Figure 2.26: Mobilité en fonction de la température pour des substrats avec différentes densités de marches [150].

une marche, il est lié à un seul atome de Ga, formant ainsi trois liaisons pendantes. La force de liaison des atomes d'As est donc plus faible ce qui permet aux atomes de N de s'incorporer plus facilement [148,149].

La densité de marches influence également les performances du matériau [148,150]. Des études ont démontré une augmentation de la mobilité des trous dans le GaNAs de type-*p*, comme on le voit dans la Figure 2.26 [148]. En effet, la probabilité de former des centres de diffusion liés au N diminue pour des densités de marches plus élevées [150]. La concentration de C et de H est également réduite [150]. Les atomes de N ont aussi moins de chance de se rencontrer et de former des complexes (N-N) et (N-As), réduisant ainsi la densité de défauts non-radiatifs [27,151]. Ceci résulte en une augmentation de l'intensité de PL et du temps de vie des porteurs minoritaires [149,151,152].

En conclusion, les conditions idéales de croissances sont une basse température ($\sim 420-440^\circ\text{C}$) et un rapport de pressions N/As élevé. De la croissance sur substrat avec un *misct* est souhaitable et une croissance avec un flux modulé permet d'améliorer la qualité de la couche.

2.11 Conclusion

En conclusion, les alliages nitrures dilués présentent une approche prometteuse pour la quatrième jonction d'une cellule solaire. Une bande interdite adéquate de 1 eV peut être obtenue en ajustant la concentration de N tandis que l'introduction d'In permet de conserver l'accord de maille. Les défauts structuraux détériorant les performances du matériau ont été identifiés. Nous avons également démontré que la faible efficacité d'incorporation nécessite une pression de précurseur de N élevée, ce qui augmente le coût de fabrication. L'Al présente une alternative prometteuse, car il permet d'améliorer l'efficacité d'incorporation de N grâce à la force de la liaison Al-N. Son utilisation pourrait réduire la séparation de phase dans les alliages nitrures dilués et nous permettre d'atteindre la valeur désirée de ~ 1 eV tout en utilisant moins de précurseurs de N. Pour ces raisons, nous avons décidé d'étudier l'AlGaNAs avec une faible concentration d'Al pour des applications photovoltaïques. Le recuit, qui est connu pour améliorer la qualité du GaNAs,

sera également tenté sur nos matériaux. Dans le chapitre suivant, nous décrirons les méthodes de croissance et de caractérisation utilisées dans ce projet.

CHAPITRE 3 TECHNIQUES DE CROISSANCE ET DE CARACTÉRISATION

Dans ce chapitre, nous détaillons les méthodes de croissance et de caractérisation utilisées durant ce projet. Les avantages et les inconvénients des différents modes de croissance sont comparés, justifiant le choix du CBE, qui est ensuite présenté.

Les techniques de caractérisation nous permettant de connaître la composition de l'alliage (calcul via mesure rayons-X) et de sa morphologie (via AFM) sont décrits. La mesure de la mobilité et de la densité de porteurs du matériau par Effet Hall est alors présentée. Nous estimons la valeur de la bande interdite grâce à la mesure en transmission et de la PL. L'ensemble de ces techniques nous aide à évaluer la qualité cristalline du matériau.

3.1 Croissance des échantillons

3.1.1 Les différents types d'épitaxie

Il existe différentes méthodes d'épitaxie, chacune ayant ses particularités [19,20]. La première est l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (*metalorganic vapor phase epitaxy* (MOVPE)), aussi connue sous le nom de MOCVD. Elle consiste à déposer des matériaux semi-conducteurs sur un substrat en utilisant différents précurseurs. Une pression de 10-760 torr est maintenue dans le réacteur, ce qui correspond au régime visqueux pour les fluides utilisés [19]. À ces pressions, les molécules de gaz subissent des collisions entre elles avant d'atteindre l'échantillon [19]. Dans cette méthode, illustrée dans la Figure 3.1(a), une couche stagnante se crée à la surface du substrat, aussi appelée couche limite. Quand les molécules arrivent dans cette couche limite, elles diffusent vers la surface du substrat. Les précurseurs sont utilisés en présence d'un gaz porteur, souvent du N₂ ou du H₂ [19]. La température de croissance est de ~650°C [19].

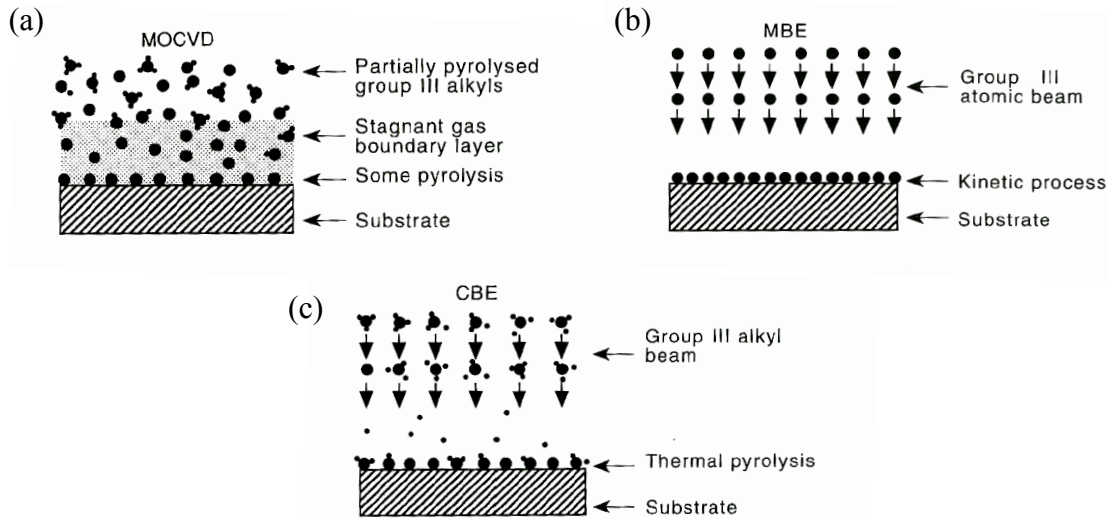


Figure 3.1: Schéma des procédés de croissance (a) MOCVD (b) MBE et (c) CBE [19].

La deuxième méthode est le MBE [19]. Dans ce cas, la déposition s'effectue dans l'ultravide ($\sim 10^{-9}$ torr), limitant les chances d'avoir des réactions en phase vapeur et permettant d'atteindre des températures plus basses ($\sim 450^\circ\text{C}$) [19]. Comme l'illustre la Figure 3.1(b), les atomes sont envoyés directement sur la surface sans avoir besoin d'être décomposés [19]. Les sources sont utilisées sous leur forme solide et sont chauffées pour produire un flux gazeux. Le contrôle des flux dépend uniquement de la température de la source. La surface d'émission varie avec la forme du creuset utilisé et la quantité de source restante, ce qui peut induire ainsi une variation dans le flux pouvant influencer la reproductibilité du procédé [19].

La troisième méthode, inventée en 1984 par Tsang [153] est le CBE. Celle-ci présente des avantages pour la fabrication de cellules PV à haut rendement. Du point de vue opérationnel elle est assez similaire au MBE, la principale différence étant que la pression de vapeur des précurseurs est utilisée au lieu de composés sous forme solide pour, au minimum, certaines des sources. Elle offre ainsi un plus grand contrôle du flux, plus de stabilité et donc une plus grande reproductibilité. Les vapeurs chimiques sont ensuite condensées sur la surface du substrat afin de produire des couches minces cristallines semi-conductrices [19]. Dans cette méthode, il n'y a pas de couche limite et les précurseurs groupe III se décomposent sur la surface, comme le décrit la Figure 3.1(c). C'est cette

méthode qui est utilisée dans ce projet. Le CBE fonctionne avec une plus faible quantité de précurseurs que le MOCVD et coûte ainsi moins cher. De plus, elle a été démontrée comme étant une méthode prometteuse pour la croissance de cellule solaire [20] et le développement d'alliages nitrures dilués de bonne qualité [21,22,73].

3.1.2 La croissance CBE

La croissance CBE consiste à envoyer des précurseurs chimiques sur un substrat dans un réacteur sous ultravide [19]. Ainsi, le régime moléculaire est maintenu, évitant les interactions entre les gaz avant qu'ils n'atteignent le substrat [19]. Le réacteur CBE du Laboratoire d'épitaxie avancée de l'Université de Sherbrooke est présenté dans la Figure 3.2.

Les composants du groupe III et du groupe V du tableau périodique proviennent de sources séparées, comme le démontre la Figure 3.3. En effet, en CBE, un faisceau différent est utilisé pour le groupe III et le groupe V. Les éléments du groupe V résultent de la

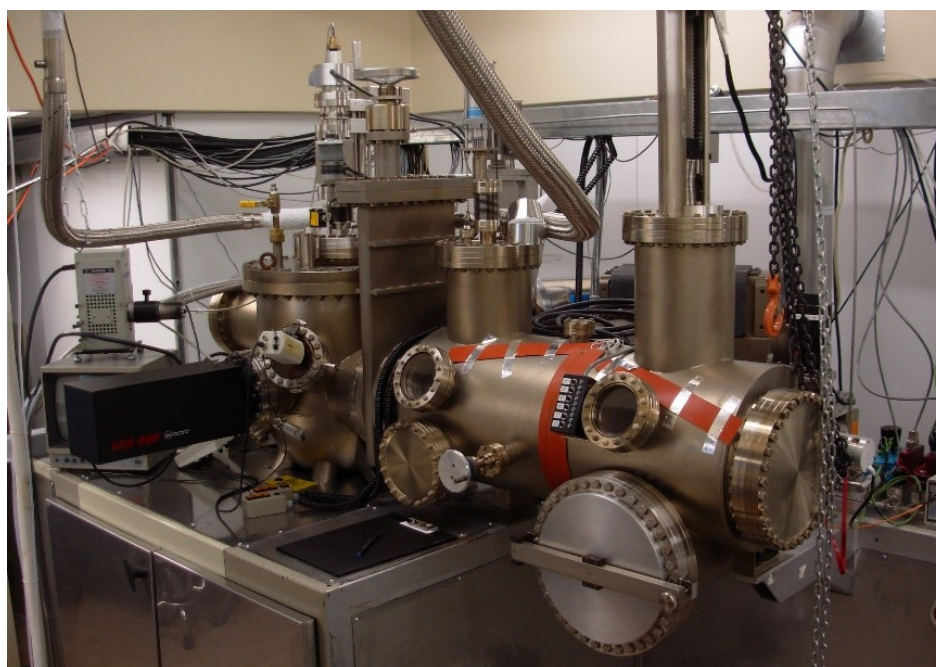


Figure 3.2 : Réacteur CBE VG Semicon V90F.

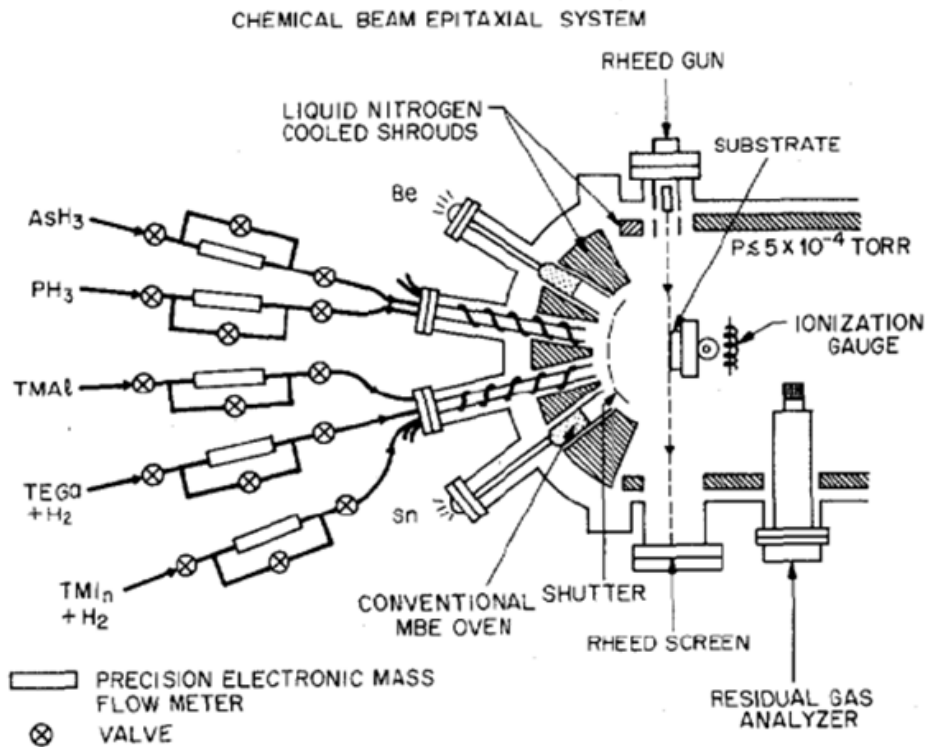


Figure 3.3 : Schéma de l'intérieur d'un réacteur CBE présentant l'organisation des lignes de gaz et la chambre de croissance [19].

décomposition d'hydrides tels que l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3) à l'aide d'un craqueur à température élevée (environ 900°C). L' AsH_3 va se décomposer en As et H_3 , tandis que le PH_3 va se décomposer, en P et H_3 [19]. Les éléments du groupe III, quant à eux, proviennent de la décomposition par pyrolyse de précurseurs métallorganiques tels que le triméthylindium (TMI_n), le TEGa et le triméthylaluminium (TMA) sur la surface chauffée du substrat, comme illustré dans la Figure 3.1(c). Les faisceaux du groupe III sont envoyés directement sur le substrat où les molécules se collent sur la surface [19]. Les atomes du groupe V vont alors former des liaisons avec les atomes du groupe III déjà présents sur la surface, formant ainsi l'alliage désiré. La vitesse de croissance est déterminée par le flux de précurseurs du groupe III.

Il existe plusieurs paramètres importants dans la croissance épitaxiale. Le premier est la température de croissance. En effet, si la température du substrat est assez élevée, les molécules gagnent assez d'énergie thermique pour se dissocier en laissant des atomes élémentaires sur la surface [19]. Cependant, si la température de croissance est trop élevée,

le temps de résidence des molécules à la surface diminue. Un autre paramètre critique est le flux des précurseurs chimiques, qui détermine la composition des couches et leur épaisseur.

Les conditions de croissance utilisées pour chaque étude sont indiquées dans les chapitres suivants.

3.2 Caractérisation des échantillons

3.2.1 La diffraction des rayons-X et la composition des alliages

Plusieurs propriétés structurales, dont la composition d'un alliage, peuvent être déterminées à l'aide de la diffraction à rayons-X. Dans un cristal, des rayons-X sont diffusés et créent des interférences pouvant être alternativement constructives ou destructives selon la géométrie de détection. Les interférences constructives vont donner lieu à des pics de diffractions mesurables, suivant la loi de Bragg [7,154]:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (3.1)$$

où d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ l'angle d'incidence, m l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons-X (1.54 Å). Pour observer les pics de diffraction, on excite alors l'échantillon avec un faisceau à rayons-X en variant l'angle d'incidence. Le montage expérimental est illustré dans la Figure 3.4.

Pour déterminer la composition d'une couche épitaxiée par mesure rayons-X, il faut

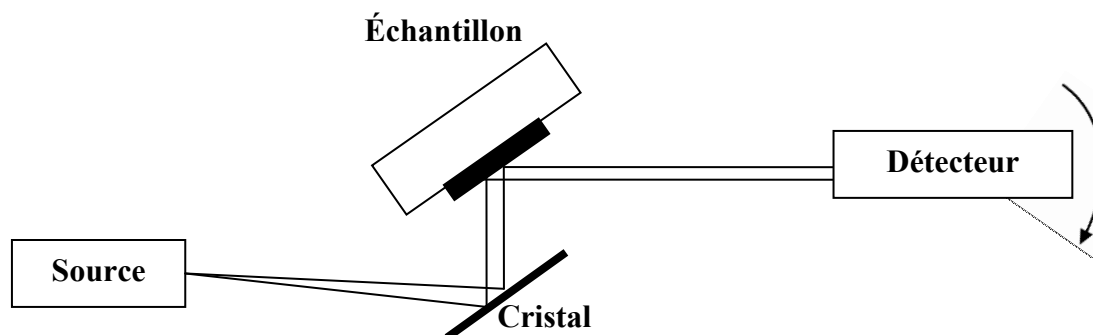


Figure 3.4 : Schéma expérimental du diffractomètre à rayons-X.

que le paramètre de maille de la couche épitaxiée étudiée dépende de façon significative de sa composition, afin d'observer deux pics distincts correspondants à chacune des couches. À cause de ce désaccord de maille, la couche va tenter de s'adapter à la maille du substrat dans le plan de la surface, ce qui va engendrer une déformation dans la direction perpendiculaire, comme illustré dans la Figure 3.5. La couche est alors dite contrainte [155]. La déformation ε et la contrainte appliquée σ sont liées par la loi de Hooke [155]:

$$\sigma = Y\varepsilon, \quad (3.2)$$

où Y est le module de Young, donné par [155] :

$$Y = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} + C_{12})}, \quad (3.3)$$

où C_{11} et C_{12} sont des constantes d'élasticité propres au matériau (dans le cas du GaAs, C_{11} et C_{12} sont égales à 1.190×10^{11} N/m², et 5.380×10^{11} N/m², respectivement) [156].

La déformation hors plan est donnée par l'équation [155] :

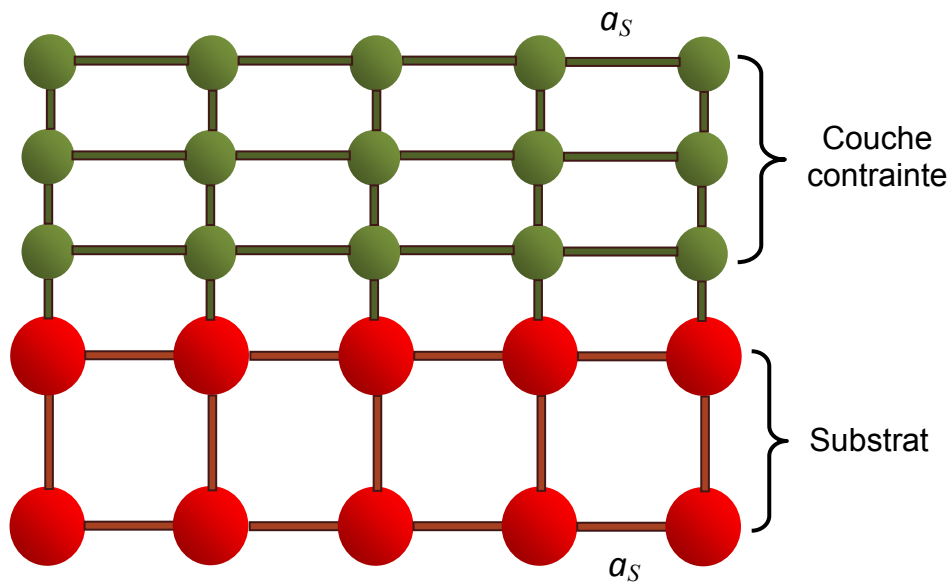


Figure 3.5: Structure cristalline 2D d'une couche pseudo-morphique.

$$\varepsilon_{II} = \frac{a_S - a_C}{a_C}, \quad (3.4)$$

où a_S est la constante de maille du substrat et a_C la constante de maille de la couche, tandis que la déformation dans le plan est donnée par l'équation [155] :

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{12}} \varepsilon_{II}. \quad (3.5)$$

Un matériau sous contrainte emmagasine une énergie élastique dont la densité w est proportionnelle à l'épaisseur de la couche [155]:

$$w = t(\varepsilon_{II})^2 \frac{Y}{1 - \nu_p}, \quad (3.6)$$

où ν_p est le coefficient de Poisson, donné par [155] :

$$\nu_p = \frac{C_{12}}{(C_{11} + C_{12})}. \quad (3.7)$$

Au-delà d'une certaine épaisseur appelée épaisseur critique, l'énergie élastique emmagasinée devient assez élevée pour former des défauts structuraux. La contrainte se relâche et la couche retrouve sa maille initiale en largeur comme en hauteur, créant des dislocations. On parle alors de couche relaxée [155].

La mesure rayons-X est utilisée pour déterminer la concentration de N dans les couches épitaxiées. Pour ce faire, on mesure la couche contrainte. On va ainsi voir un pic d'AlGaNAs à côté du pic du substrat de GaAs, comme l'illustre la Figure 3.6. La concentration de N, donnée par la distance entre les deux pics dépend de la concentration de N selon [157] :

$$x = -\cot \theta \sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right) \frac{a_{GaAs}}{a_{GaN} - a_{GaAs}}, \quad (3.8)$$

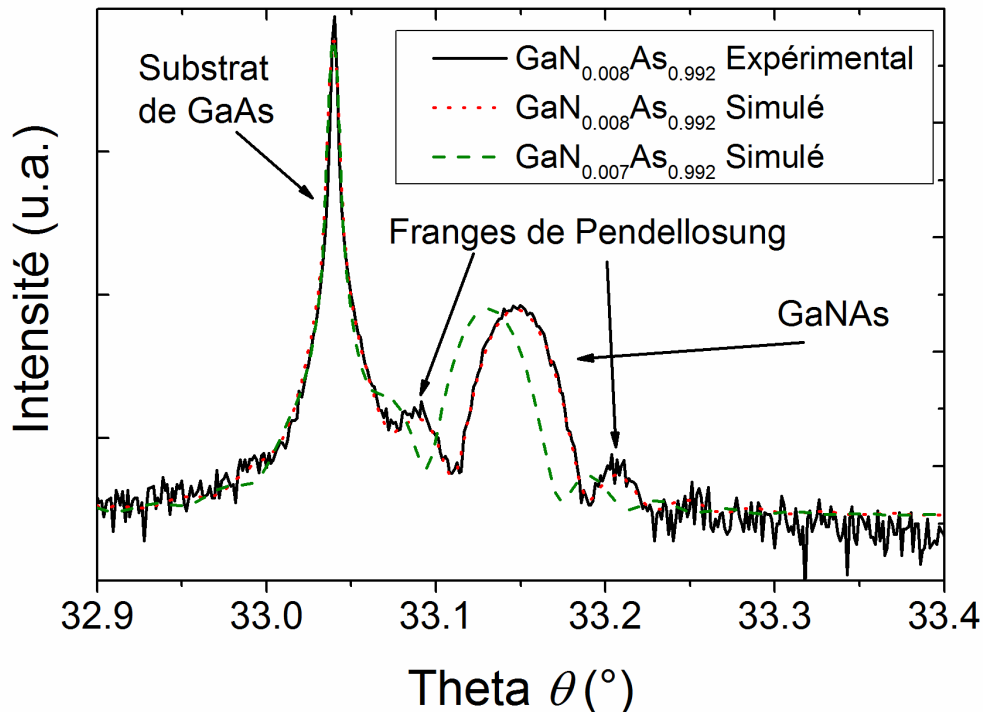


Figure 3.6 : Courbes rayons-X (004) expérimentale (ligne noire) et simulée (ligne rouge) d'un échantillon de GaNAs avec $\sim 0.8\%$ de N sur un substrat de GaAs. Une courbe simulée d'une couche de GaNAs avec $\sim 0.7\%$ de N sur un substrat de GaAs (ligne hachurée verte) est également présentée afin de démontrer la précision de nos simulations.

où θ est la position du pic de GaAs et $\Delta\theta$ la distance entre le pic de GaAs et le pic de GaNAs en secondes d'arc (arcsecs). Les constantes de maille du GaAs et du GaN sont de 5.65 \AA et 4.5 \AA respectivement [29,58,60,158]. Pour les faibles concentrations de N utilisées ici, la structure cristalline des alliages nitrures dilués est similaire au GaAs zinc-blende, schématisé dans la Figure 3.7 [104,159].

Les résultats des mesures rayons-X peuvent être simulés à l'aide du modèle dynamique. Cette approche permet de modéliser les patrons de diffraction de manière précise en reproduisant la structure fine de la couche. Tandis que la méthode cinématique, ou géométrique suppose que chaque photon est diffusé une seule fois et néglige les interactions avec la matière, l'approche dynamique tient compte de la périodicité du réseau cristallin. Elle prend en considération les interactions des rayons-X avec la matière en introduisant d'autres sources de rayonnement dues à la matière. Cette méthode plus précise est employée pour les cristaux parfaits ou quasi-parfaits [160].

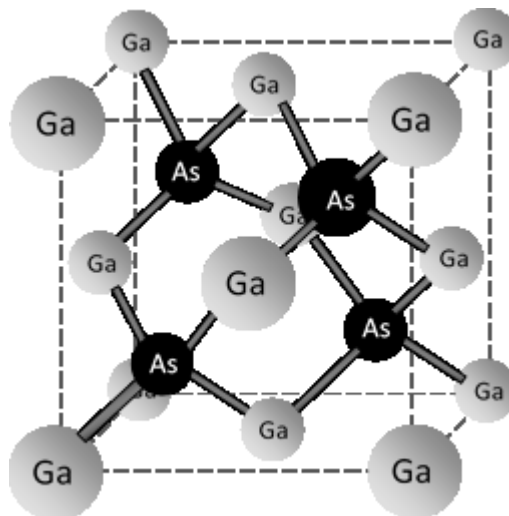


Figure 3.7: Structure zinc-blende du GaAs.

Ces calculs sont validés en comparant les mesures expérimentales à des courbes simulées avec LEPTOS, un logiciel de simulation de rayons-X, comme l'illustre la Figure 3.6. Ce logiciel utilise le modèle dynamique. La mesure rayon-X est prise dans le plan (004) afin que seule la contribution dans la direction perpendiculaire soit mesurée.

La qualité de la couche peut également être évaluée à l'aide du spectre rayons-X. La largeur à mi-hauteur ainsi que la présence de pics de franges claires de part et d'autre du pic de GaNAs, ou franges de Pendellosung donnent une indication sur la qualité du matériau. En effet, le pic s'élargit et les franges de Pendellosung disparaissent à mesure que la qualité cristalline se détériore [112,161]. Dans la Figure 3.6, les franges de Pendellosung sont bien visibles et la forme du pic suit les simulations, indiquant une bonne qualité cristalline dans la couche.

3.2.2 L'AFM et la morphologie de surface

L'AFM est un microscope à sonde locale servant à étudier la topographie de surface d'un échantillon [162]. Le montage expérimental est schématisé dans la Figure 3.8. Le principe est de parcourir la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe montée au bout d'un cantilevier et de mesurer l'interaction entre celle-ci et les atomes. La mesure consiste à

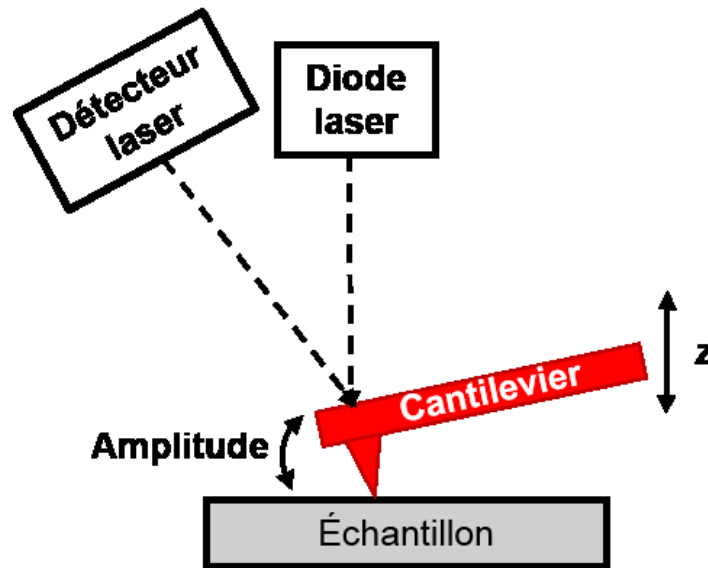


Figure 3.8: Montage expérimental d'AFM.

varier la position z de la pointe, donnant naissance à des forces d'attraction et de répulsion, ou forces de Van der Waals [162]. Ce mode d'opération est le mode *tapping*. La pointe oscille à une amplitude fixe de ~ 10 nm et touche la surface par intermittence. La fréquence de résonance change avec la proximité de la surface. Le système ajuste la coordonnée z pour maintenir constante la fréquence de résonance, ce qui permet au système d'opérer sans que la pointe touche à la surface. Le programme modifie alors la hauteur de façon à garder l'amplitude constante [162]. Une cartographie de la surface de l'échantillon est alors obtenue, permettant d'en étudier la morphologie et la rugosité [163]. Une surface la plus lisse possible, avec une rugosité inférieure à 1 nm est désirable, une rugosité élevée indiquant une détérioration de la qualité cristalline, comme nous le verrons dans le CHAPITRE 5.

3.2.3 Effet Hall et la mobilité et densité de porteurs

L'Effet Hall permet de mesurer directement la résistivité, la mobilité et la densité de porteur majoritaire d'une couche, nous informant ainsi sur la qualité électrique du matériau. Le montage expérimental est illustré dans la Figure 3.9. Des billes d'In sont déposées sur la

surface des échantillons en configuration Van Der Pauw pour faire les contacts électriques, comme l'illustrent les Figure 3.9 (a) et (b) [164].

La résistivité est obtenue en appliquant le courant I entre deux contacts adjacents (par exemple 1 et 2), tandis que la tension V est mesurée entre les deux contacts restants. La mesure Van der Pauw consiste ainsi en quatre mesures : le courant I est appliqué entre les contacts 1 et 2, puis entre les contacts 2 et 3, 3 et 4, et 4 et 1; tandis que la tension est mesurée entre les deux autres contacts [164]. La résistance est calculée pour chaque mesure, puis la résistivité moyenne, sachant que [164]

$$\rho = R \frac{L_c t}{l_c} = \frac{V}{I} \frac{L_c t}{l_c}, \quad (3.9)$$

où ρ est la résistivité, où L_c (c pour couche épitaxiée) et l_c sont les dimensions de la couche comme l'illustre la Figure 3.9(c) et t l'épaisseur de la couche. Les contacts doivent être déposés sur les coins de l'échantillon afin de minimiser le courant de fuite.

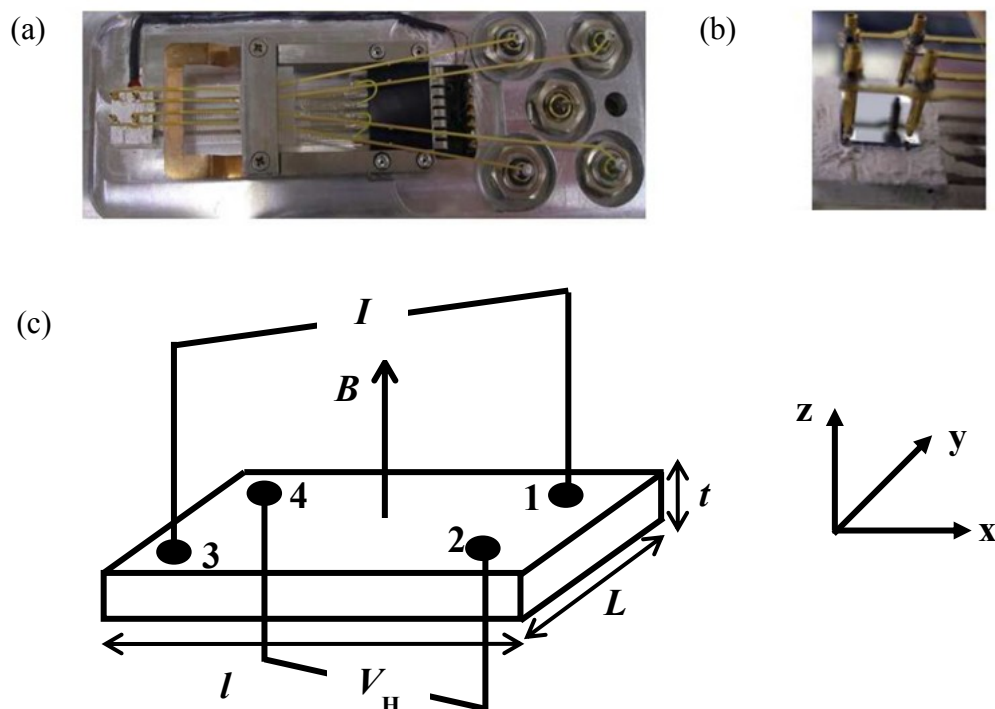


Figure 3.9 : (a) Montage expérimental pour la mesure Effet Hall, (b) position des contacts électriques et des pointes, (c) schéma du principe de la mesure Effet Hall.

Pour déterminer la mobilité et la densité de porteurs, on applique en plus un champ magnétique perpendiculaire à la surface et au sens de passage des électrons, comme présenté dans la Figure 3.9(c), donnant ainsi naissance à la Force de Lorentz [164]

$$\vec{F} = -q\vec{v} \times \vec{B}, \quad (3.10)$$

où q la charge élémentaire, v est la vitesse de la particule et B le champ magnétique. Les électrons et les trous vont être déviés dans des directions opposées. Ceci résulte en une accumulation des charges, créant un champ électrique et une tension V_H , appelée le voltage de Hall et un coefficient de Hall R_H tel que [164] :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = -\frac{1}{pq}, \quad (3.11)$$

où E_y est l'intensité du champ électrique dans la direction- y , j_x la densité de courant dans la direction x et p la densité de porteurs. Pour la mesure Effet Hall, I est appliqué entre deux contacts opposés (1 et 3) tandis que V_H est mesuré entre les deux autres contacts (2 et 4), tout en appliquant un champ magnétique; puis I est appliqué entre les contacts 2 et 4, tandis que V_H est mesuré entre les contacts 1 et 3. Le champ magnétique est alors inversé pour refaire la même série de mesure. La densité des porteurs est obtenue à l'aide de l'équation (3.11), et la mobilité est donnée par [164] :

$$\mu = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| = \frac{1}{B} \frac{V_H}{V} \frac{L_e}{l}. \quad (3.12)$$

La résistivité est ensuite utilisée pour calculer la densité volumique de porteurs d'après l'équation [164] :

$$p = 6.25 \times 10^{10} \frac{I}{V_H} \frac{B}{t} = \frac{1}{q\mu\rho}. \quad (3.13)$$

Plusieurs paramètres importants sont à considérer lors de l'analyse des mesures. D'après les équations (3.9) et (3.16), la résistivité et la densité de porteurs dépendent de l'épaisseur de la couche. Il est donc important de connaître celle-ci avec précision. De plus, les liaisons

pendantes de la surface de l'échantillon créent des états de surfaces et un champ électrique à l'interface créant une zone de déplétion. Cette zone de déplétion dépend elle-même de la densité de porteurs et sa valeur doit être soustraite à l'épaisseur de la couche [164]. La valeur zone de déplétion du GaAs en fonction de la densité de porteur est donnée dans la littérature [164]. Étant donné que les alliages nitrures dilués consistent en du GaAs avec une faible concentration de N, les valeurs du GaAs ont été utilisées dans nos analyses. Il est important d'utiliser une valeur de l'épaisseur la plus précise possible afin de réduire l'erreur sur les mesures.

3.2.4 Spectrométrie et la mesure optique en transmission

La mesure en transmission consiste à envoyer une source de lumière blanche sur un échantillon. Le spectre transmis est alors mesuré à l'aide d'un spectromètre. Le montage est décrit dans la Figure 3.10. Des courbes de l'intensité en fonction de la longueur d'onde sont ainsi obtenues. L'échantillon va transmettre les photons d'énergie supérieure à la bande interdite du matériau. Pour les énergies inférieures, il est absorbant et l'intensité du signal transmis est nulle. Des courbes expérimentales seront présentées dans le CHAPITRE 5.

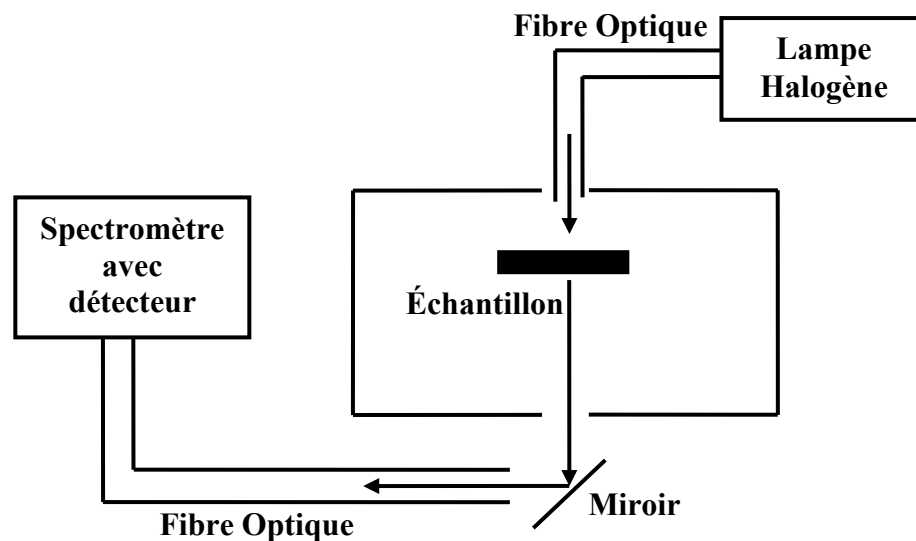


Figure 3.10: Schéma du montage de mesure en transmission. Les flèches indiquent le trajet du faisceau lumineux.

La transmittance de la couche est calculée à partir des courbes expérimentales en divisant l'intensité mesurée à travers l'échantillon (avec le substrat) par l'intensité mesurée à travers le substrat sans couche épitaxiée [165]. Ce calcul a pour but d'isoler l'effet de la couche elle-même en enlevant la contribution du substrat [165]. Finalement, le coefficient d'absorption est obtenu à partir de la transmittance d'après l'équation [58,165]

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{T_{\text{Échantillon}}}{T_{\text{substrat}}} \right). \quad (3.14)$$

où t est l'épaisseur de la couche épitaxiée, $T_{\text{échantillon}}$ la transmission de l'échantillon et T_{substrat} est la transmission du GaAs. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est alors obtenu, tel qu'illustré dans la Figure 3.11 [166]. La courbe peut se décomposer en quatre parties (Figure 3.11). Au seuil d'absorption, cette dernière diminue. Dans le cas de matériaux avec peu de désordre, le mécanisme est dû à l'absorption bande à bande qui est décrite par la relation [58,167]

$$\alpha(E) \propto \sqrt{E - E_g}. \quad (3.15)$$

où E est l'énergie du photon et E_g l'énergie de bandgap [58,167]. Cette relation est aussi appelée la méthode de bandes paraboliques [166].

L'énergie de bande interdite est donnée par l'intersection entre la courbe $(\alpha E)^2$ en fonction de E et l'axe des x [168,169]. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas dans le cas de matériaux perturbés. Les alliages nitrures dilués entrent dans cette catégorie, car les atomes de N tendent à former des agrégats ce qui crée en retour une variation locale de la bande interdite. La valeur obtenue en utilisant l'équation (3.15) est alors erronée.

Pour tenir compte du désordre dans le cristal, une méthode a été développée [166]. Les différentes contributions de la courbe de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie sont illustrées dans la Figure 3.11 [166]. Dans le cas du GaAs, un pic d'exciton libre peut être observé au bandgap. On observe que le coefficient d'absorption varie de façon exponentielle dans la région située en dessous de la limite d'absorption. Cette région est appelée la région d'Urbach et est attribuée au désordre dans le cristal [166,167]. La courbe est ensuite dominée par les transitions intra-bandes. En effet, un électron de la bande conduction au niveau Γ_6 peut absorber un photon et effectuer une transition assistée par

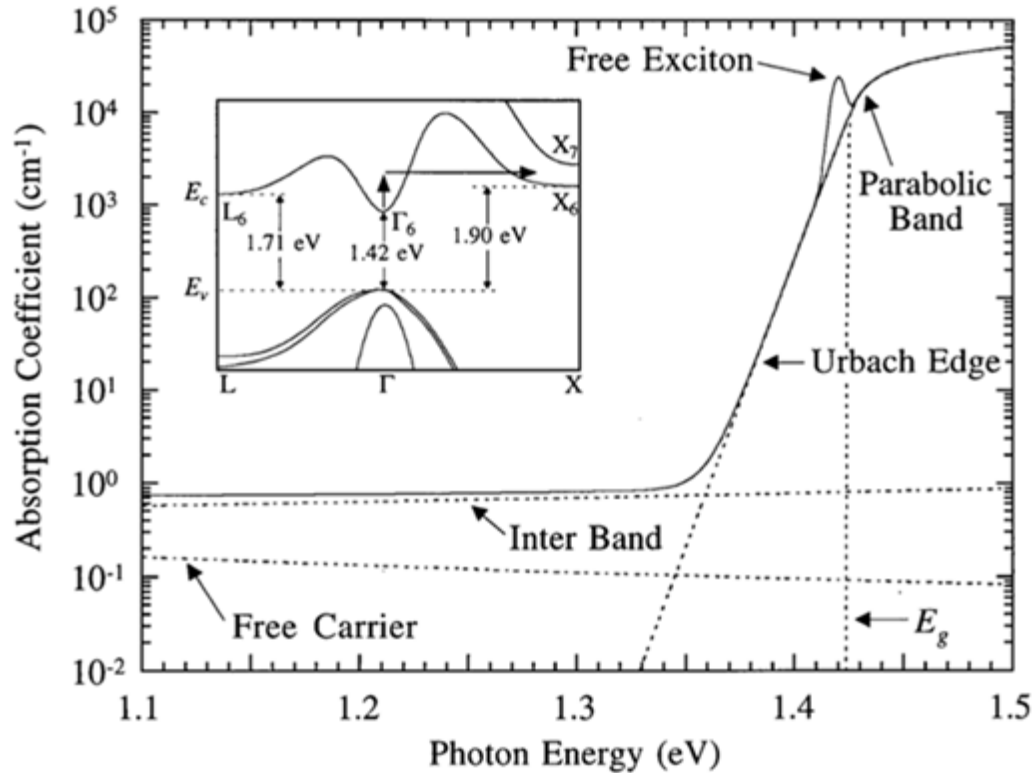


Figure 3.11 : Courbe typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du GaAs. Les différentes contributions sont identifiées ainsi que la bande interdite. La structure de bande du GaAs est également présentée [166].

photons à un niveau plus élevé en énergie de la bande de conduction, le niveau X_6 . Dans cette région, la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie est négligeable. Finalement, la dernière contribution est due aux porteurs libres.

La région qui nous intéresse pour déterminer la bande interdite est la région d'Urbach. Dans cette gamme, le coefficient d'absorption peut être modélisé à l'aide de l'équation [170,171]

$$\alpha(E) = \alpha_g \exp\left(\frac{E - E_g}{E_0}\right). \quad (3.16)$$

où α_g une constante correspondant à l'absorption de la bande interdite égale à 8000 cm^{-1} pour le GaAs et E_0 est largeur de la limite d'absorption, aussi connue sous le nom de

paramètre d'Urbach [166,172]. La valeur de la bande interdite est extraite par cette méthode.

3.2.5 La photoluminescence

Le montage expérimental de PL est illustré dans la Figure 3.12. Pour mesurer la PL d'un semi-conducteur, un échantillon est excité à l'aide d'un laser. L'interaction des photons avec des électrons de basses énergies les excite à un état d'énergie E_1 . Par désexcitation de ceux-ci vers un état de plus basse énergie E_2 , un nouveau photon est émis à la longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre les états E_1 et E_2 . Dans l'exemple de la Figure 3.13, les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction (tracés en rouge) ou les états localisés (tracés en vert) [173]. La luminescence ainsi émise est mesurée à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur, pour obtenir un spectre de l'intensité en fonction de la longueur d'onde, ou de l'énergie. La PL est complémentaire à l'absorption. La bande interdite du matériau est donnée par la position du pic. Cependant, les niveaux intermédiaires tels que les états localisés de N influencent le signal de la PL. La position du pic est donc inférieure au bandgap du matériau [173]. La PL nous informe également sur la qualité cristalline du matériau. En effet, les défauts non-radiatifs tels que le

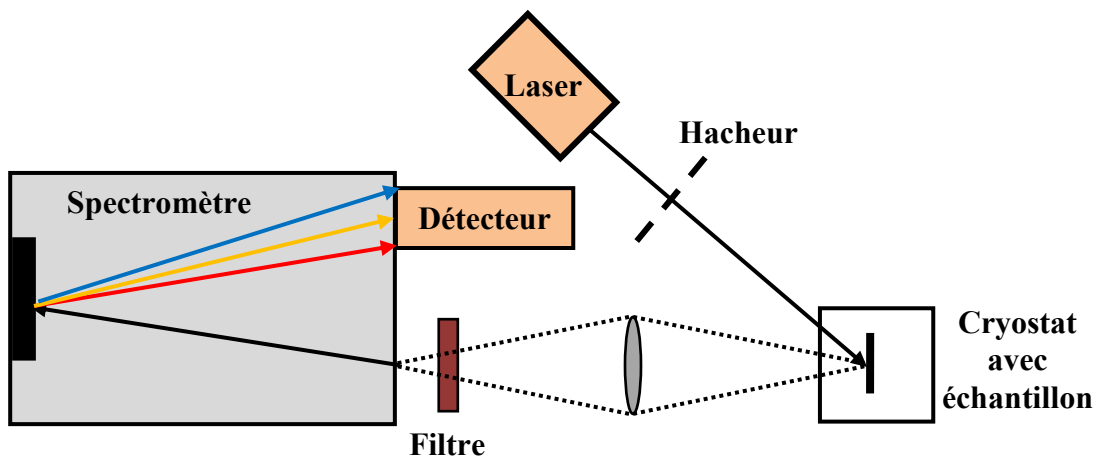


Figure 3.12: Schéma du montage de PL.

défaut E1 décrit dans le CHAPITRE 2 réduit considérablement l'intensité du signal, tandis que les défauts radiatifs tels que le défaut H1 forment des pics additionnels, comme nous l'avons vu dans la section 2.4.2. De plus, les états localisés formés par les agrégats de N peuvent former des pics mesurables en PL, comme l'illustre la Figure 3.13. Ainsi, un spectre PL peut nous renseigner sur la bande interdite du matériau, et nous indiquer la présence de défauts radiatifs et non-radiatifs ainsi que d'agrégats de N dans nos couches d'alliages nitrures dilués [94].

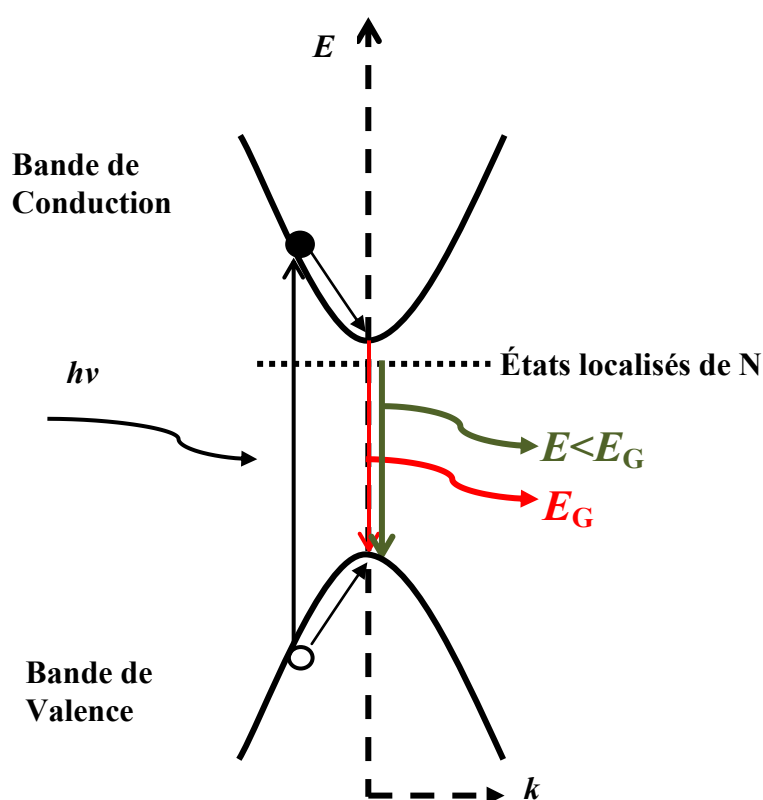


Figure 3.13: Principe de PL pour un semi-conducteur à gap direct.

CHAPITRE 4 ARTICLE : Effet de l'Al sur l'incorporation de N

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

G. Kolhatkar : étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

A. Boucherif : post-doc, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

C.E. Valdivia : Collaborateur industriel, Cyrium Technologies Inc.

S.G. Wallace : Collaborateur industriel, Cyrium Technologies Inc.

S. Fafard : Collaborateur industriel, Cyrium Technologies Inc.

V. Aimez : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

R. Arès : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Date d'acceptation : 29 juin 2008

État de l'acceptation : version finale publiée

Revue : Journal of Crystal Growth

Référence : [174]

Titre français : Amélioration de l'incorporation de N due à la présence d'Al dans le GaNAs crû par épitaxie par faisceaux chimiques.

Contribution au document : Cet article contribue à la thèse en décrivant l'effet de l'Al sur l'incorporation de N. Il introduit l'alliage AlGaNA_s et explique son intérêt. Cet article présente donc le développement du matériau de base de la thèse.

Résumé français :

L'incorporation de N dans l'AlGaInAs crû par CBE à basse température avec une faible concentration d'Al est étudiée en utilisant le diméthylhydrazine comme précurseur de N. L'efficacité d'incorporation est augmentée de façon significative par l'ajout d'une concentration d'Al relativement faible. La relation entre l'incorporation de N et le rapport de flux $N/(N+As)$ pour des concentrations d'Al de 0 à 15 % est présentée. L'incorporation de N la plus élevée et la meilleure qualité cristalline sont obtenues entre 400°C et 440°C, où le mode de croissance passe de 2D à 3D. Les énergies d'activation de l'incorporation de N dans les régions où le mode de croissance est 2D et 3D sont extraites.

Note : À la suite des corrections demandées par les membres du jury, le contenu de cet article diffère de celui qui a été accepté.

Al-enhanced N incorporation in GaNAs alloys grown by Chemical Beam Epitaxy

Gitanjali Kolhatkar,¹ Abderraouf Boucherif,¹ Christopher E. Valdivia,² Steven G. Wallace,²
Simon Fafard,² Vincent Aimez,¹ Richard Arès¹

¹Institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT), Université de Sherbrooke,
2500, boul. Université, J1K 2R1, Sherbrooke, Québec, Canada

²Cyrium Technologies Inc., 50 Hines Road, K2K 2M5, Ottawa, Ontario, Canada

4.2 Abstract

The N incorporation is studied in AlGaNAs with low Al content grown by chemical beam epitaxy at low temperature using dimethylhydrazine as the N precursor. The incorporation efficiency is significantly enhanced by introducing a relatively low Al concentration. The relation between the N incorporation and N/(N+As) flow ratio for Al concentrations of 0-15% is presented. The highest N incorporation and the best AlGaNAs crystal quality are obtained between 400°C and 440°C, where the growth mode starts to change from 2D to 3D. The activation energies for N incorporation in both the 2D and 3D growth mode regions are extracted.

Keywords: A1. Nitrogen incorporation; A3. Chemical Beam Epitaxy; B1. Dilute nitrides; B2. AlGaNAs; B3. Solar cells

4.3 Introduction

State-of-the art multi-junction solar cells (MJSC) consist of three monolithically stacked *p-n* junctions of varying bandgaps, enabling them to achieve efficiencies higher than 40% under high concentration using the AM1.5D spectrum [9]. The most common MJSC are made of InGaP (1.8 eV)/InGaAs (1.4 eV)/Ge (0.67 eV) in which the large difference between the bandgaps of Ge and InGaAs results in an excess of thermalization loss. The MJSC performance could be further improved by adding a fourth junction of intermediate bandgap of ~1 eV between the Ge and the InGaAs subcells [35]. InGaNAs

was proposed for the development of the 1 eV junction as the addition of N provides a reduced bandgap while adjusting the concentration of In preserves the lattice matching to Ge [36]. Moreover, dilute nitrides also provide a high bandgap tunability that offers excellent design flexibility for 3- and 4-junction devices.

Previous studies utilizing high growth rate techniques that are required for cost effective solar cell production have already been reported on the growth of InGaNAs. This work revealed that the minority carrier diffusion length of the InGaNAs is still too low for MJSC integration due to structural defects created by N atoms incorporation [41,135]. Solar Junction Corp. achieved the record efficiency of 43.5% for a triple-junction solar cell using InGaNAsSb layers grown by molecular beam epitaxy (MBE), attesting to the fundamental potential of dilute nitride materials [16]. However, MBE is considered a more expensive growth technique compared to metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). In addition, obtaining high quality dilute nitride alloys with MBE typically requires a post-growth anneal to improve device performance [113–115]. Other approaches to obtain suitable lattice-matched materials for higher performance MJSC solar cells, such as GaNAs multiple quantum wells [46,175] and other low-dimensionality heterostructures, have also shown promise. For example, the materials grown by MOCVD using the Stranski-Krastanow growth mode has been demonstrated as an effective means for optimizing the performance of multi-junction cells [176], and can be used as an alternative or in a complementary approach to InGaNAs bulk subcells.

A significant challenge for high-quality growth of InGaNAs materials has been the low N incorporation efficiency, requiring high flux of the nitrogen precursor to achieve even low N concentrations (<3%). A small number of previous studies have reported that the addition of aluminum to the InGaNAs alloy can increase N incorporation by as much as two orders of magnitude using MBE [118,119]. Using uncracked ammonia (NH₃) as the nitrogen source, Takahashi et. al. reported a N concentration that (i) increased with Al concentration, (ii) was ~100 times enhanced using 7% Al, (iii) decreased exponentially with increased growth temperature from 535-660°C, and (iv) had an activation energy of 2.02 eV [24]. Raman studies revealed a higher Al-N complex density than Ga-N [120–124]. The fact that the primary objective of the dilute nitrides is to provide a reduced band

gap alloy may explain the limited studies involving AlGaNaNs, as Al is known it result in an increased band gap [34].

While the above discussion has mainly focused on MBE growth of dilute nitride materials, chemical beam epitaxy (CBE), which has been identified as a promising technique for the development of MJSC [20], has also shown a great potential to achieve high quality dilute nitrides [21,22,73]. Despite these promising results, most CBE studies were focused on GaNaNs and InGaNaNs, with only preliminary work having been reported on AlGaNaNs [23].

In this paper, the effect of Al on N incorporation by CBE is studied using dimethylhydrazine (DMHy) as a nitrogen precursor. DMHy is preferred here for its lower decomposition temperature compared to NH_3 , making it a better candidate for dilute nitride growth [177]. The relationship between the incorporated N concentration and the group V flow ratio $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ is presented for Al concentrations of 5, 10 and 15% and the results are compared to GaNaNs with no Al. This comparison reveals that Al significantly enhances the N incorporation even at low Al concentration. Theoretical bandgap calculations using the band anticrossing model have been reported previously [25,125], suggesting that AlGaNaNs with a bandgap of ~ 1 eV could potentially be reached using less DMHy than for GaNaNs even though Al increases the bandgap of GaAs. The effect of Al concentration on the N incorporation is important to study as Al should be kept at a minimum for MJSC applications to minimize the bandgap increase caused by Al. Next, optimization of the growth temperature is studied by assessing the impact on N incorporation and crystal quality.

4.4 Experimental procedure

All samples were grown by CBE on semi-insulating GaAs (001) substrates. Growths were performed in a CBE Vacuum Generator V90F reactor with a modified pumping system. During growth, the pressure was kept under 10^{-4} Torr and the sample was rotated at ~ 30 rpm to produce a more homogenous thickness. Triethylgallium (TEGa), cracked arsine (AsH_3), dimethylhydrazine (DMHy) and trimethylaluminium (TMA) were used as Ga, As,

N and Al precursors respectively. The samples were grown at 420°C with a growth rate of $\sim 0.33 \mu\text{m/h}$. For the temperature study, the growth temperature was varied between 380 and 565°C. All the source gases were supplied simultaneously. The N/(N+As) flow ratio was modified over the range 0.4-0.9 by varying the DMHy flux. The AlGaNA_s layers were grown on a 300 nm GaAs buffer layer. The TMA flux was varied to achieve Al concentrations of 0, 5, 10 and 15%. The TEGa and AsH₃ flux were kept constant. The N concentration of the grown layers was determined using X-ray diffraction (XRD) and Vegard's law. The XRD rocking curves were measured using a DCD/RD Mapper with an integration time of 1000 ms. The Al concentrations were estimated using calibrations performed on AlGaAs. The surface morphology of the grown layers was imaged by a Digital Instrument Nanoscope III atomic force microscope (AFM) in tapping mode with a Nanoscience Instruments AFM VistaProbe with silicon tip having a radius of $\sim 10 \text{ nm}$, a spring constant of 48 N/m and a resonance frequency in the 190 kHz. The morphology measurements were performed on a $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ region using a scan rate of 1.25 Hz.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Effect of Al on N incorporation

(004) XRD rocking curves measured on GaN_xAs_{1-x} samples grown with N/(N+As) flow ratios of 0.87 and 0.91 and an Al_{0.1}Ga_{0.9}N_xAs_{1-x} sample grown with a N/(N+As) flow ratio of 0.8 are compared in Figure 4.1. For the two GaNA_s samples, the distance between the GaAs substrate and the GaNA_s peaks increases with the N/(N+As) ratio. When 10% Al is used, the distance between the peaks is higher than the ones obtained for the GaNA_s sample even though the N/(N+As) ratio is lower, indicating a higher N incorporation. The clear fringe peaks observed around the dilute nitride peaks indicate a good crystal quality. The N concentration is determined using the XRD measurements and Vegard's law. 5.65 Å and 4.5 Å are used as lattice constants for GaAs and GaN respectively [29,60]. In such low concentrations, Al does not significantly change the lattice constant of GaAs, thus the peak separation between the GaAs substrate and the AlGaNA_s peak can be attributed to the N concentration only. Concentrations of ~ 0.3 and 0.7% are obtained for the GaNA_s samples

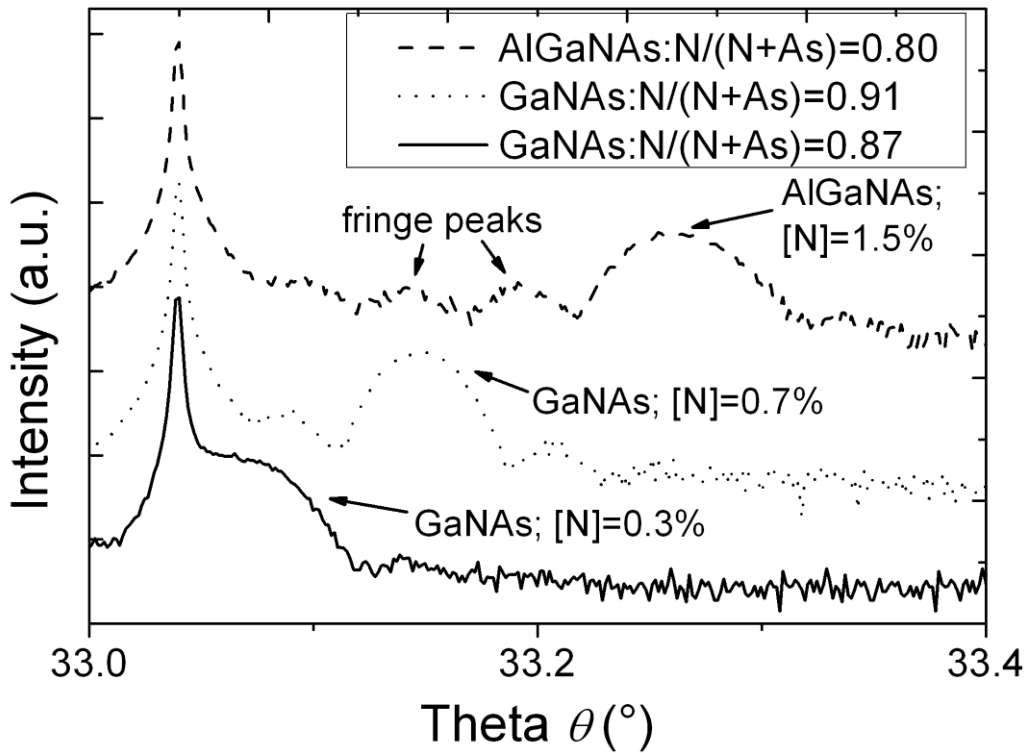


Figure 4.1: (004) XRD rocking curve of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ samples grown using $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ ratios of 0.87 (line) and 0.91 (dotted line) and a $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_x\text{As}_{1-y}$ sample (dashed line) grown using a $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ ratio of 0.80.

and 1.5% for the AlGaAs sample confirming that the use of 10% Al significantly increases the N incorporation.

4.5.2 Relationship between N concentration and $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ flow ratios in AlGaAs

AlGaAs samples were then grown with different $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ flow ratios and various Al concentrations. The Al concentrations used were ~5%, 10% and 15%. Figure 4.2 presents the N concentration as a function of the $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ flow ratio. The N concentration increases with the $\text{N}/(\text{N}+\text{As})$ flow ratio. When compared to GaAs with no Al, Al significantly enhances the N incorporation even at low Al concentration. To understand this phenomenon, the reactions taking place during (Al)GaAs growth and their probability can be studied. Indeed, four reactions can occur: (i) the N atom incorporates on a group V site by bonding to an Al atom, (ii) the N atom incorporates on a group V site by bonding to a

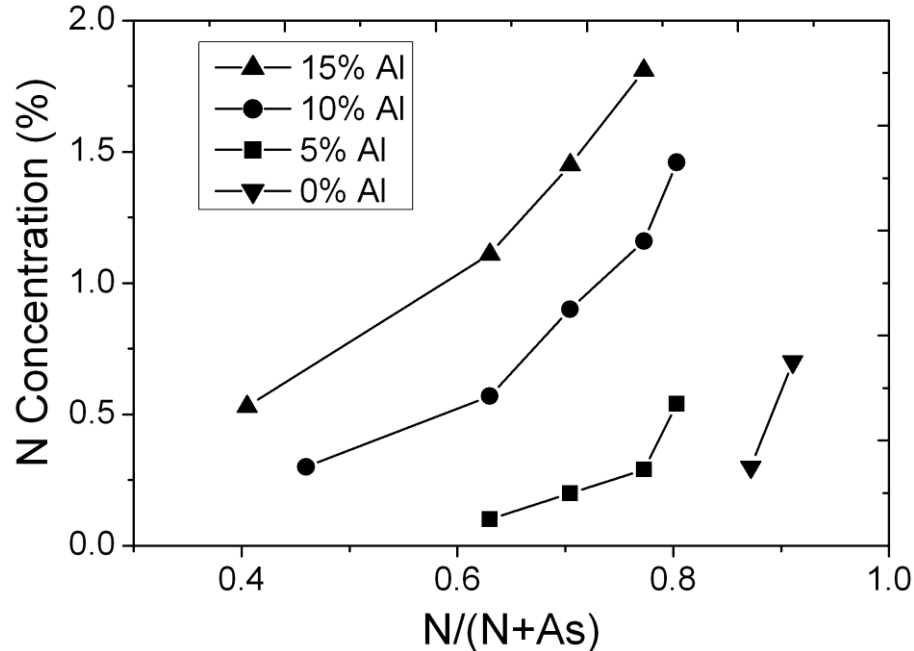


Figure 4.2: N concentrations as a function of the $N/(N+As)$ ratio of $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ samples with Al concentration of 15% (triangles), 10% (circles), 5% (squares) and 0% (inverted triangles). The lines are added to guide the eye.

Ga atom, (iii) an As atom incorporates on a group V site by bonding to an Al atom or (iv) a Ga atom respectively. The probability of a reaction depends on its activation energy. The probability that the bond forms and then remains is a function of the bond strength. For the bond to form, enough energy is needed to reach the activation energy and start the reaction. If the bond is to be maintained, it needs to be strong enough for the reaction not to be reversed. At 0% Al, only reactions (ii) and (iv) occur. Because the Ga-N bond is weak, it has a higher probability of breaking, enabling another As atom to take the place of the N atom, forming a Ga-As bond with a lower probability of breaking. Furthermore, as the Al concentration increases, more Al-N bonds will form. As the Al-N bond (2.88 eV) is stronger than the Ga-N bond (2.24 eV) [120], it has a lower probability of breaking, enabling more N atoms to incorporate, resulting in the increase in N concentration with the Al concentration shown in Figure 4.2. Based on the band anticrossing model [25], the lowest bandgap achieved in this work is ~ 1.3 eV for Al and N concentrations of $\sim 15\%$ and 1.8% respectively.

4.6 Growth temperature study

To optimize the AlGaNs growth parameters, the effect of growth temperature on N incorporation, crystal quality and surface morphology was investigated. For this study, the N/(N+As) flow ratio was kept constant at 0.8, an Al concentration of ~10% was used and the temperature was varied in the 380-565°C range. The Al content was calibrated using AlGaAs samples grown in the same temperature range. Figure 4.3 presents three representative curves showing the evolution of the XRD pattern over temperature. As the temperature increases from 420°C to 465°C, the AlGaNs peak shifts toward the GaAs substrate peak, indicating a decrease in N incorporation. A similar change in the peak position is observed when the temperature is decreased from 420°C to 380°C. The crystal quality can also be analyzed from these curves. At 380°C and 420°C, clear fringe peaks are measured around the AlGaNs peak, attesting to a good material quality. When the temperature is increased to 465°C, these fringe peaks disappear because of deterioration of the crystal quality. Furthermore, the full width half maximum (FWHM) of the peak

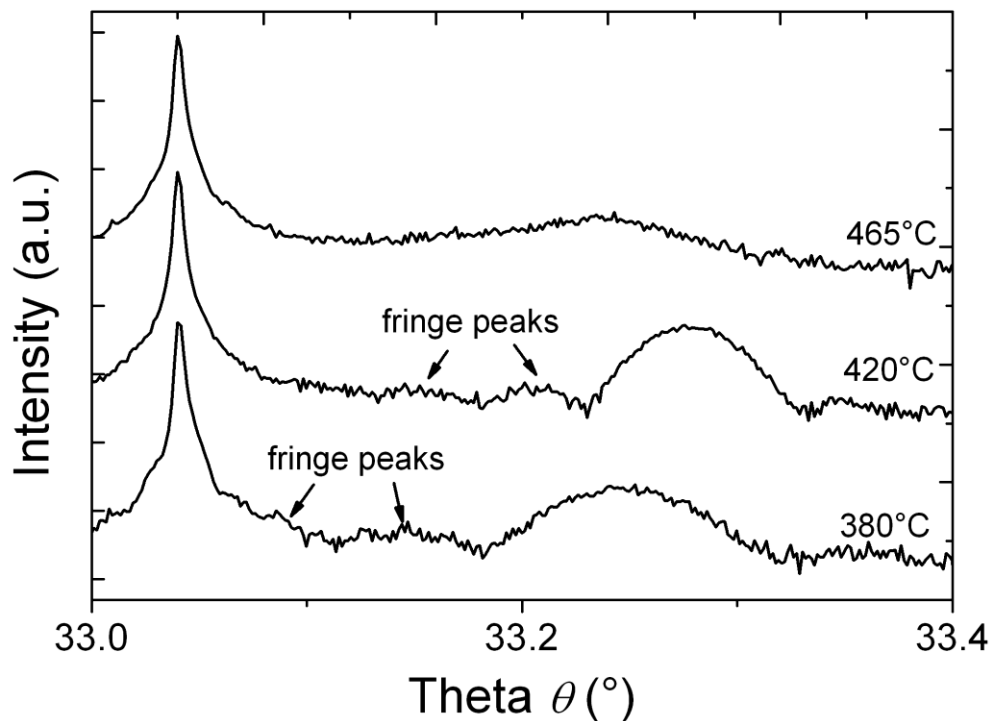


Figure 4.3: XRD measurements of AlGaNs samples with 10% Al grown at different temperatures.

broadens significantly at 380°C and 465°C as a result of crystal quality deterioration.

The N concentration was then calculated using the AlGaNaNs peak position. The dependence of the N concentration over the growth temperature for all samples grown is depicted in Figure 4.4 (a), revealing that the N incorporation is the highest between 400°C and 440°C. Two distinct temperature-dependent regions can be identified. Arrhenius plots were created to determine the activation energy of each region. Region 1 goes from 380°C to approximately 430°C, and has an activation energy of approximately 0.1 eV. The activation energy corresponds to the DMHy pyrolysis energy. In this region, the N concentration increases with temperature and the incorporation is limited by the DMHy decomposition. Region 2 is in the ~430-565°C range and has an activation energy of 0.8 eV which corresponds to the desorption energy of nitrogen [144,177]. At these higher temperatures, the N incorporation decreases linearly with $1/T$ due to the higher rate of N desorption. The calculated activation energy is in the same range as the one measured on GaNaNs by CBE in the high temperature region [101]. However, in region 2, the activation energy we report is different than reported in [33], as their GaNaNs was grown using pre-cracked N_2 and therefore the pyrolysis of N is not affected by the substrate temperature [101]. The results presented in this paper also differ from the results obtained on MBE-grown AlGaNaNs where the N incorporation is dominated by NH_3 pyrolysis in the studied region and desorption only dominates at very high temperature [24].

The FWHM of the AlGaNaNs peak also varies with temperature, exhibiting the same two temperature-dependent regions. As depicted in Figure 4.4 (b), the FWHM decreases between 380°C and ~430°C as the N concentration increases, and increases between ~430°C and 565°C while the N concentration decreases. The increase in the FWHM at higher temperature indicates a deterioration of the crystal quality. This change is attributed to a difference in the growth mechanisms between the two regions, from a DMHy pyrolysis limited process to a nitrogen desorption limited process. If N atoms desorb from the surface before they can be covered, a vacancy is created in the crystal. As the temperature increases more N atoms will desorb, resulting in a higher concentration of vacancies and a deterioration in the crystal quality. This is consistent with the observations of the lack of fringe peaks and of the FWHM increase at high temperature. In the low temperature region, the decrease in the FWHM is attributed to point defects that form in GaAs grown at low

temperature [178]. These results are in agreement with the ones reported on GaNAs at high temperature but they differ in the low temperature range because of the DMHy pyrolysis dominated growth process [101,144].

Morphology analyses reveal that the root mean square (RMS) surface roughness increases with temperature as illustrated in Figure 4.4 (c), indicating deterioration in the layer quality. At 565°C, a high surface roughness of 38 nm is measured, indicating a 3D

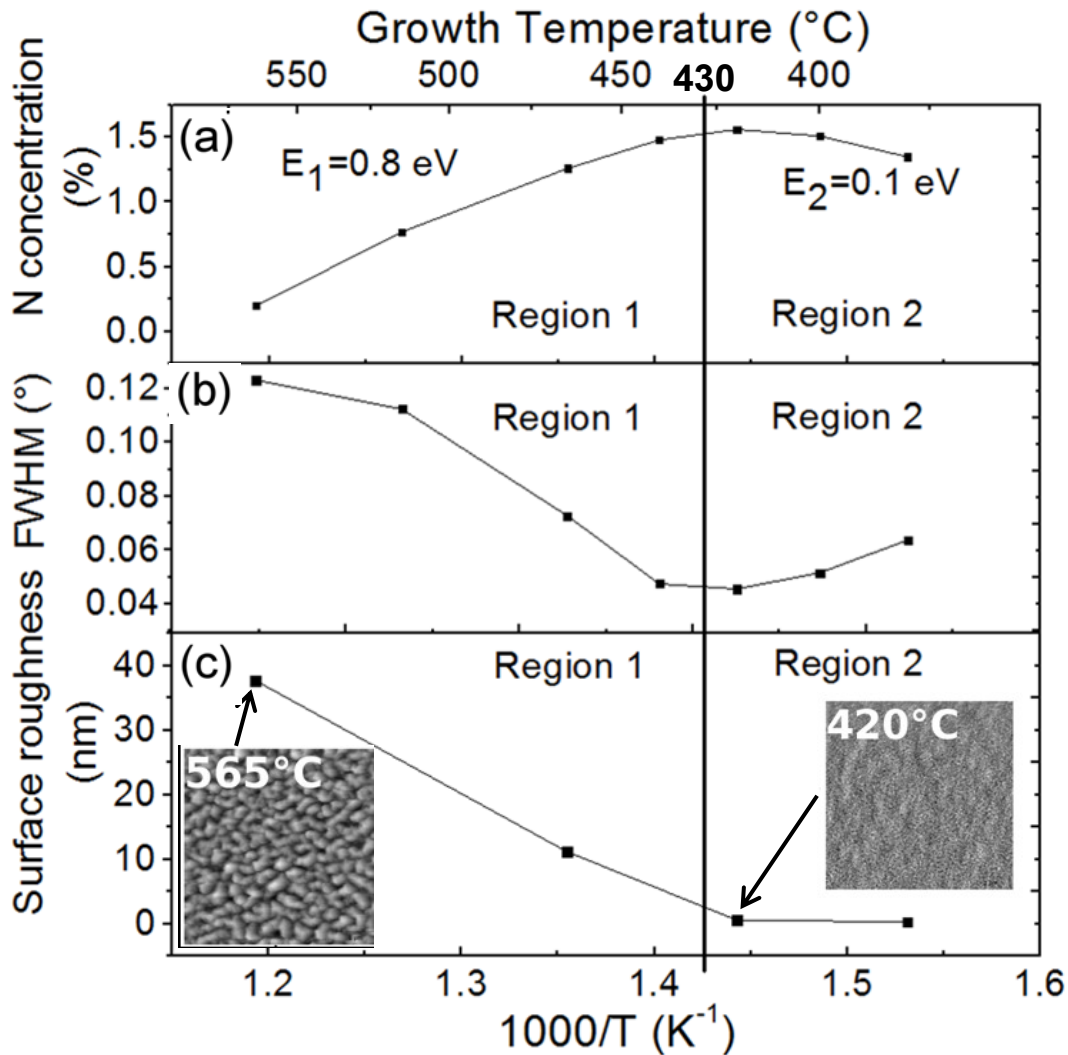


Figure 4.4: Effect of the growth temperature on (a) the N incorporation in $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_yAs_{1-y}$ and (b) the FWHM of the $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_yAs_{1-y}$ XRD peaks. (c) Dependence of the RMS surface roughness of $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_yAs_{1-y}$ samples on the growth temperature, including two insets showing $5 \mu m \times 5 \mu m$ AFM images of the samples surface morphology at $565^{\circ}C$ and $420^{\circ}C$.

growth mechanism [179], as shown in the AFM image. The surface roughness then decreases approximately linearly until 0.55 nm at 420°C, where the 3D structures observed on the AFM images at 565°C disappear, indicating that the growth mode changed from 3D to 2D. Between 420 and 380°C, the variation in surface roughness is negligible. The two temperature-dependent regions noted in the N incorporation and FWHM data appear to be evident in the surface roughness data as well. In the high temperature region the roughness is highly temperature-dependent and the growth mode is 3D, and in the low temperature region, the roughness does not vary significantly with temperature and the growth mode is 2D.

This growth temperature dependence study reveals an optimum growth temperature of ~430°C, at which the N incorporation is maximized, the best crystal quality is achieved and a surface roughness comparable to the original substrate is obtained through a 2D growth mode.

4.7 Conclusion

In conclusion, Al was shown to significantly increase the N incorporation in AlGaNs grown by CBE using DMHy as the N precursor for Al concentrations of ~5, 10 and 15%. With a relatively low Al concentration, a ~1 eV bandgap is expected to be obtained using less DMHy than in dilute nitrides with no Al because of the increased incorporation efficiency, reducing the growth cost. The growth temperature study revealed that the highest N concentration and the best crystal quality are obtained between 400°C and 440°C. At higher temperature, both the N concentration and the crystalline quality decrease significantly due to the increased DMHy desorption with increasing temperature. At lower temperature, the crystal quality is deteriorated because of point defects created in GaAs grown at low temperature, while the N concentration decreases due to incomplete DMHy pyrolysis. This result was further supported by morphology measurements that revealed that the surface roughness is lowest in the low temperature region where the growth mode is 2D (and the N incorporation is limited by DMHy pyrolysis), compared to the high temperature region where the growth mode is 3D (and the N incorporation is dominated by DMHy desorption). This study indicates that the incorporation of Al in the

GaNAs alloy results in a significant increase in N incorporation, enabling the growth of small bandgap material suitable for high performance next generation solar cells lattice-matched to GaAs or Ge.

4.8 Acknowledgements

The authors would like to thank Éric Breton for technical assistance and the LÉA research team for fruitful discussion. This work was supported by NSERC strategic project grant program and FQRNT.

CHAPITRE 5 ARTICLE : Morphologie et propriétés optiques de l'AlGaNaNs

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

G. Kolhatkar : étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

A. Boucherif : post-doc, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

C.E. Valdivia : Collaborateur industriel, Cyrium Technologies Inc.

S.G. Wallace : Collaborateur industriel, Cyrium Technologies Inc.

S. Fafard : Collaborateur industriel, Cyrium Technologies Inc.

V. Aimez : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

R. Arès : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

Date d'acceptation: 13 avril 2014

État de l'acceptation : version finale publiée

Revue : Journal of Applied Physics

Référence : [180]

Titre français : Optimisation de croissance et propriétés optiques d'alliages d'AlGaNaNs.

Contribution au document : Cet article contribue à la thèse analysant l'effet de l'Al et de la température de croissance sur la séparation de phase, ainsi qu'en démontrant le comportement de la bande interdite de l'AlGaNaNs.

Résumé français :

L'effet de l'Al sur la morphologie de surface d'alliages d'AlGaNaNs crus par CBE est étudié. Des trous attribués à des agrégats de N apparaissant sur la surface des alliages nitrures dilués deviennent plus petits, plus denses et plus uniformément répartis en présence d'Al. Ceci révèle que l'introduction d'Al engendre une distribution spatiale plus homogène des atomes de N. Une étude de la température de croissance révèle la formation de structures 3D à haute température à cause de la séparation de phase. La densité de ces structures diminue tandis que leur diamètre et leur hauteur augmentent quand la température monte de 380°C à 565°C. Pour des températures de croissance dans la gamme 380-420°C, la séparation de phase est supprimée et le mode de croissance est 2D. À 420°C, l'incorporation de N est aussi maximisée, en faisant la température optimale. Le coefficient d'absorption et la bande interdite des alliages d'AlGaNaNs sont extraits de mesures en transmission. Des résultats consistants sont obtenus entre la bande interdite mesurée expérimentalement et les valeurs théoriques calculées avec le modèle du BAC. Une bande interdite aussi faible que 1.22 eV a été atteinte avec des concentrations respectives d'Al et de N de ~15 % et ~3.4 %.

Note : À la suite des corrections demandées par les membres du jury, le contenu de cet article diffère de celui qui a été accepté.

Growth optimization and optical properties of AlGaNs alloys

Gitanjali Kolhatkar,^{1,2} Abderraouf Boucherif,^{1,2} Christopher E. Valdivia,³ Steven G. Wallace,³ Simon Fafard,³ Vincent Aimez,^{1,2} Richard Arès^{1,2}

¹*Institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000, boul. Université, J1K 0A5, Sherbrooke, Québec, Canada*

²*Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2)- CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5, Québec, Canada*

³*Cyrium Technologies Inc., 50 Hines Road, K2K 2M5, Ottawa, Ontario, Canada*

5.2 Abstract

The effect of Al on the surface morphology of chemical beam epitaxy grown AlGaNs alloys is studied. Pits attributed to N clustering appearing on the dilute nitride surface become smaller, denser and more uniformly distributed in the presence of Al. This reveals that the introduction of Al results in more homogenous N atoms spatial distribution. A growth temperature study reveals the formation of 3D structures at high temperature due to phase separation. The density of these structures decreases while their diameter and height increases when the temperature is raised from 380°C to 565°C. At growth temperatures in the 380-420°C range, the phase separation is suppressed and the growth mode is 2D. At 420°C, the N incorporation is also maximized, making it the optimum temperature. The absorption coefficient and the bandgap of AlGaNs alloys are extracted from transmittance measurement. A good agreement is obtained between the experimentally measured bandgap and the theoretical values calculated using the band anticrossing model. A bandgap as low as 1.22 eV was reached using Al and N concentrations of ~15% and ~3.4%, respectively.

5.3 Introduction

State-of-the-art multi-junction solar cells (MJSC) are constructed from InGaP (1.8 eV)/InGaAs (1.4 eV)/Ge (0.67 eV) *p-n* junctions connected in series, achieving efficiencies higher than 40% under high concentration using the AM1.5D spectrum [9]. The overall efficiency of the MJSC could be further increased by adding a ~1 eV subcell between the Ge and InGaAs junction, thereby reducing the thermalization losses [35]. Due to their high bandgap tunability, dilute nitrides offer a good flexibility for their inclusion in 3 and 4 junction devices. InGaNaNs makes an interesting candidate for the ~ 1 eV subcell as its bandgap can be lowered to the desired value by varying the N concentration, while lattice matching to Ge can be preserved by adjusting the In concentration [36].

Earlier work has been presented on dilute nitrides for MJSC applications. These studies reported the formation of structural defects during N incorporation which reduce significantly the minority carrier diffusion and make it too low for MJSC integration [41,135]. Recently, Solar Junction Corp. demonstrated the potential of high-quality dilute nitride materials by molecular beam epitaxy (MBE) growth of triple-junction solar cells using an InGaNaNsSb bottom subcell to achieve the record efficiencies of ~44%. [16] However, in addition to being more expensive than metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), the MBE growth method requires a post-growth annealing for dilute nitrides to achieve their optimal performances [113–115].

Alternative or complementary methods to InGaNaNs bulk subcells for increasing the MJSC performances have been reported as well, such as the use of multi-quantum wells [46,175] or the MOCVD-grown materials using the Stranski-Krastanow growth mode [176]. Another growth method available is chemical beam epitaxy (CBE), already known as a promising growth method for MJSC development [20], which also presented a high potential to achieve good quality dilute nitride materials [21,22,73].

An important limitation to the development of high quality dilute nitrides has been the miscibility gap of GaNaNs, resulting in a spinodal decomposition driven phase separation for high N concentrations [99,100]. This phase separation caused clusters of GaN to form. As a result, surface roughness increases dramatically and 3D features such as pits can be observed on the surface [101]. Pit formation was reported at temperatures higher

than 380°C on CBE-grown GaNAs [101]. Their density increased with temperature between ~380°C and 450°C and inversely between 450°C and 515°C [101]. On MBE-grown GaNAs, pits were previously reported on samples grown with a low growth rate at temperatures higher than 400°C [99]. As the growth temperature increased, the density of the pits increased and their edges coalesced, forming a 3D surface morphology [99].

Another limitation has been the necessity to use a high nitrogen precursor flux to incorporate a low N concentration (<3%) [103]. We have shown recently that the addition of a low aluminum concentration (<15 %) improve significantly the N incorporation efficiency in dilute nitrides [118,119,174]. Raman studies revealed that this enhancement is caused by the preferential formation of Al-N bonds over Ga-N bonds [120–124]. This phenomenon was attributed to the different strength of the two bonds, 2.88 eV for the Al-N bonds compared to 2.24 eV for the Ga-N bond [120]. A growth temperature study showed that the highest N concentration and best crystal quality are obtained between 400°C and 440°C [174]. Band anticrossing model (BAC) calculations reported that, even though Al increases the bandgap of GaAs, a low bandgap of ~1 eV could potentially be reached using less nitrogen precursor than in GaNAs [25,125]. However, the effect of Al on dilute nitride surface morphology has received very little attention. Surface morphology is important as it gives information about the structural quality of the film and the growth kinetics.

Furthermore, whereas photoreflectivity measurements showed the variation of the AlGaNAs bandgap with Al and N concentration [25,125], absorption was never measured in this alloy. Absorption is an important parameter for solar cell applications as it provides information of the materials ability to absorb light and convert it. Therefore, measuring this optical parameter is of high interest for MJSC applications.

In this paper, we study the effect of adding a relatively low Al concentration of ~10% to CBE-grown GaNAs alloys on the dilute nitride samples surface morphology. Next, the effect of growth temperature on the surface morphology is studied to identify the optimum growth temperature. This study of the structural properties of the AlGaNAs alloys is followed by an analysis of the material's optical properties. Using room temperature transmission measurements, the bandgap of the material is determined and compared to the BAC model. This study shows that the bandgap of AlGaNAs can be reduced at low Al concentrations even though Al increases the bandgap of GaAs.

5.4 Experimental procedure

Epitaxial growth was conducted in a modified V90F CBE Vacuum Generator. To create a more homogenous thickness, the samples were rotated at ~ 30 rpm during growth. The epitaxial layers were grown on semi-insulating GaAs (001) substrates. The pressure in the chamber was maintained under 10^{-4} Torr. The Ga, As, Al and N precursors used were triethylgallium (TEGa), cracked arsine (AsH_3), trimethylaluminium (TMA) and dimethylhydrazine (DMHy) respectively and all source gases were supplied simultaneously. DMHy, which is more commonly used in CBE than a RF-plasma source and has been reported to give good quality dilute nitrides [22], was used as the N precursor. A As/III flow ratio of 1.8 was used. For the morphology study, N/(N+As) flow ratios of 0.65 and 0.91 were used for the AlGaInAs and GaInAs samples respectively, while the TMA flux was adjusted to obtain Al concentrations of 0 and $\sim 10\%$. For the temperature study, the N/(N+As) flow ratio was kept constant at 0.8, an Al concentration of $\sim 10\%$ was used and the growth temperature was varied in the $380\text{-}565^\circ\text{C}$ range. The samples temperature was monitored using absorption bandedge spectroscopy, in a transmission configuration, using a white light source behind the sample [166]. To ensure a constant Al concentration, the Al concentration was calibrated by growing AlGaAs samples over the same range of temperature as the dilute nitrides. For the morphology study, dilute nitride layers of 100 nm were grown with a growth rate of ~ 0.33 $\mu\text{m}/\text{h}$ on a 300 nm thick GaAs buffer layer. For the transmission measurements, AlGaInAs samples of ~ 3 μm were grown at 420°C with a growth rate of ~ 1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Several characterization methods were used in this work. Surface morphology imaging of the samples was performed at a scan rate of 1.25 Hz using a Digital Instruments Nanoscope III atomic force microscope (AFM) operating in tapping mode. This setup used a Nanoscope Instruments VistaProbe AFM probe equipped with a ~ 10 nm radius silicon tip having a resonance frequency in the 190 kHz and a spring constant of 48 N/m. The nitrogen concentration in the layers was calculated using Vegard's law and X-ray diffraction (XRD) rocking curves measured with a DCD/RD Mapper at an integration time of 1000 ms. The optical transmission measurements were performed at room temperature

using a 150 Watt halogen white light source and an Ocean Optics NIR 512 spectrometer with an InGaAs array detector effective in the 900-1700 nm wavelength range.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Effect of Al concentration on (Al)GaNAs morphology

The AFM images taken on (Al)GaNAs samples grown at 420°C with a N concentration of 0.8% and Al concentrations of 0 and 10% are compared in Figure 5.1. On the GaNAs sample, presented in Figure 5.1a, oval defects, or pits, are observed on the GaNAs surface, similarly to what was previously reported in the literature [101]. The formation mechanism of the pits is attributed to the miscibility gap between GaN and GaAs causing GaN segregation on the surface [65,100]. The pits are thus due to phase separation driven by spinodal decomposition of GaNAs [99].

However, on the $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_{0.008}\text{As}_{0.982}$ sample, shown in Figure 5.1b, the pits are more uniformly distributed. Their density is higher while their diameter is lower than on the $\text{GaN}_{0.008}\text{As}_{0.982}$ sample. This suggests a reduction of the size of the N clusters due to a more uniform distribution of the N atoms in the layers. This more homogeneous N distribution is

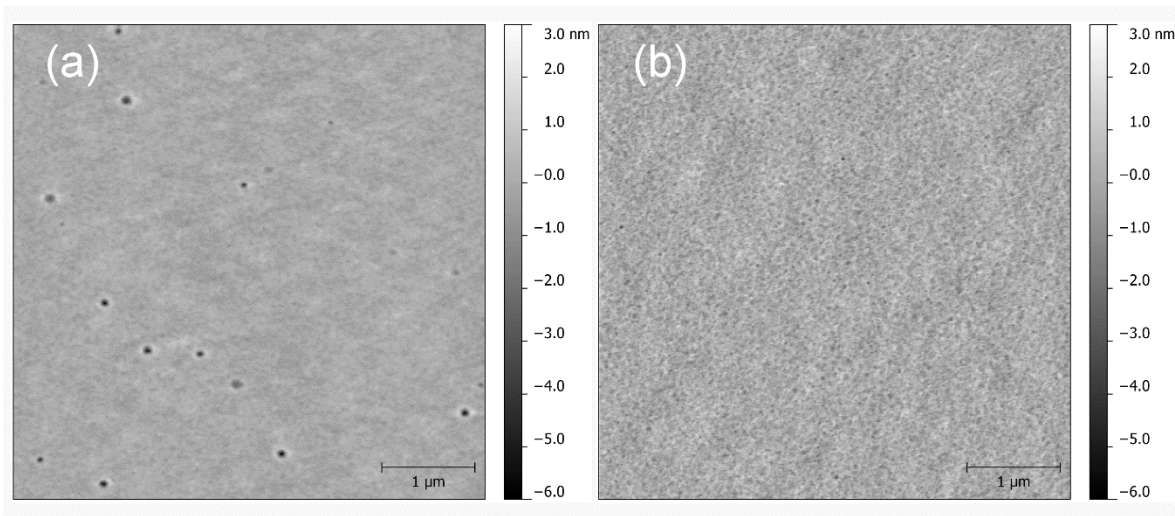


Figure 5.1: 5 μm \times 5 μm AFM surface morphology images of (a) a GaNAs sample with no Al and ~0.8% N and (b) an AlGaNaS samples with 10% Al and ~0.8% N.

due to the higher Al-N bond strength compared to the Ga-N bond strength which forces N atoms to remain on group V sites in the crystal, close to Al atoms, instead of forming clusters around Ga atoms [126]. Thus, the pits observed in Figure 5.1b are attributed to AlN segregation.

5.5.2 Effect of growth temperature on AlGaNA_s surface morphology

The effect of temperature on AlGaNA_s surface morphology is then studied. The XRD (004) rocking curves of the samples grown at different temperatures are illustrated in Figure 5.2. The dilute nitride peak shifts closer to the GaAs substrate peak as the temperature increases between 420°C and 565°C. At these high temperatures, the full width half maximum of the XRD peak and the disappearance of the fringe peaks reveal a deterioration of the crystal quality of the layer. When the temperature decreases from 420°C to 380°C, the AlGaNA_s peak shifts towards the GaAs substrate peak, similarly to what is observed at 465°C. The full width half maximum increases slightly but the fringe peaks are still measured, attesting to the good crystal quality of the layer. The shift of the

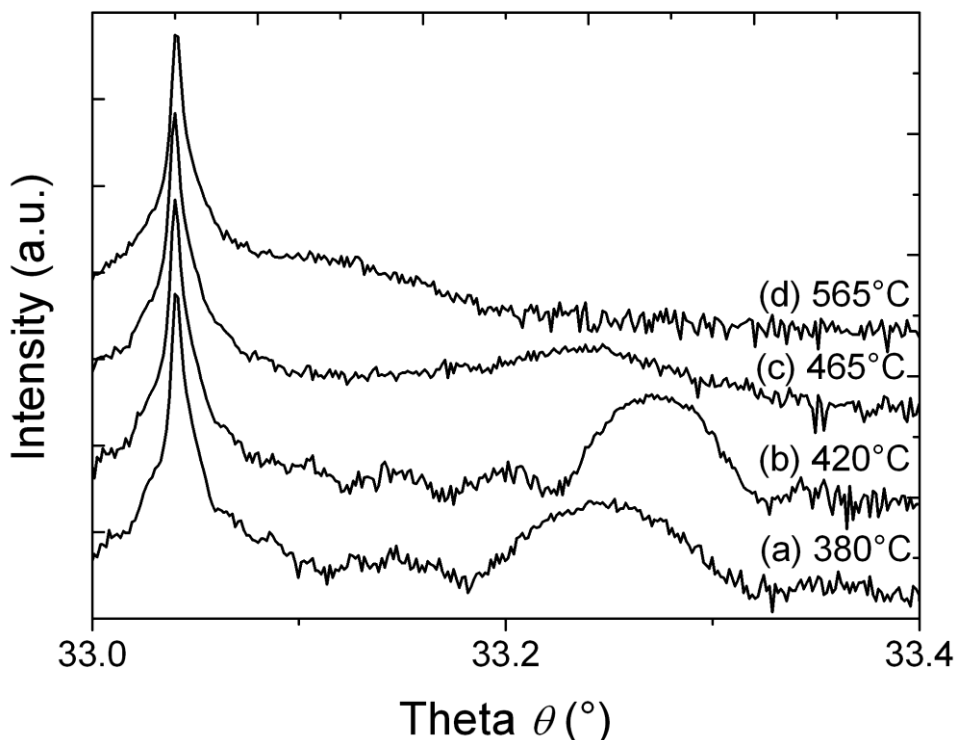


Figure 5.2: (004) XRD rocking curves measured on AlGaNA_s samples with 10% Al grown at (a) 380°C with ~1.4% N, (b) 420°C with ~1.5% N, (c) 465°C with ~1.3% N and (d) 565°C with ~0.3% N.

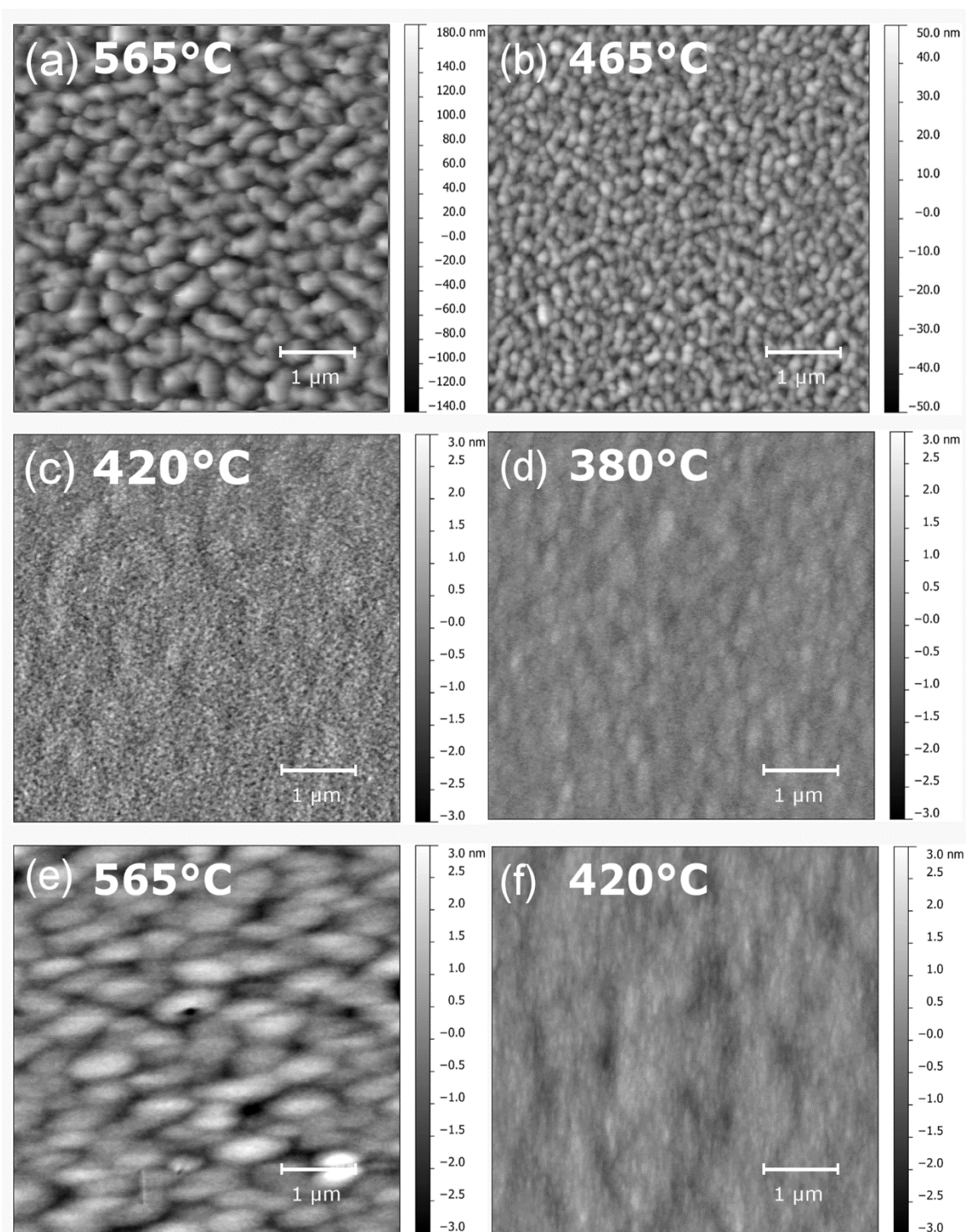


Figure 5.3: 5 μm × 5 μm AFM images of the surface morphology of AlGaAs samples with 10% Al grown at (a) 565°C, with a RMS of 45 nm, (b) 465°C, with a RMS of 12 nm, (c) 420°C, with a RMS of 0.5 nm and (d) 380°C, with a RMS of 0.3 nm; 5 μm × 5 μm AFM surface morphology images of Al_{0.10}Ga_{0.90}As samples grown at (a) 565°C and (b) 420°C, with RMS values lower than 1 nm.

peak indicates a reduction in the N substitutional atoms concentration. The N composition of the samples is determined using those measurements.

The AFM images of AlGaNaNs samples grown at different temperatures are presented in Figure 5.3. 3D structures are observed on the surface of the samples grown at 565°C and 465°C, as shown in Figure 5.3a and 3b. Both samples have surface roughness RMS values of 45 nm and 12 nm respectively. At 565°C, the 3D structures coalesce together to form wire-like islands. As the temperature decreases, their size and height decrease while their density increases. Between 420°C and 380°C, their height is low, the growth mode is 2D, as depicted in Figure 5.3c and 3d, and the surface roughness is close to the roughness of the initial substrate with values of ~0.5 nm and ~0.3 nm at 420°C and 380°C respectively. At these low temperatures, the 2D growth mode indicates a reduction in the clusters density and a more uniform N distribution. Furthermore, islands of ellipsoidal shape are observed on the surface. The same ellipsoidal shapes are also observed on AlGaAs grown at low temperature, as shown Figure 5.3f. AFM images of AlGaAs samples grown at 565°C and 420°C, illustrated in Figure 5.3e and 3f respectively, reveal smooth surfaces with a surface roughness lower than 1 nm. This indicates that the 3D growth mode at high temperature is not due to the Al, but instead is due to the incorporation of N.

The morphology variation can be attributed to an increase in the phase separation at higher growth temperature due to the large miscibility gap of GaNaNs [99]. Indeed, the surface morphology is correlated with the epi-layer strain relaxation. The configuration for which the system minimizes its free energy consists in 3D clusters forming coherent islands. In this configuration, part of the strain is relaxed [181]. However, for these 3D clusters to form, sufficient kinetics of adatom migration is required. The adatom surface mobility increases with growth temperature [99,102]. Therefore, increasing the growth temperature raises the probability of Al and N atoms to meet and bond, resulting in phase separation with GaAs rich regions and AlN rich regions instead of a uniform AlGaNaNs layer [99]. Alternatively it could be due to the shorter migration length of adatoms on the AlGaNaNs surface when compared to GaNaNs, likely due to the stronger Al-N bond strength. Islands appear to relax the strain and become more pronounced as the growth temperature increases. As a result, as shown in Figure 5.4, the concentration of substitutional N atoms

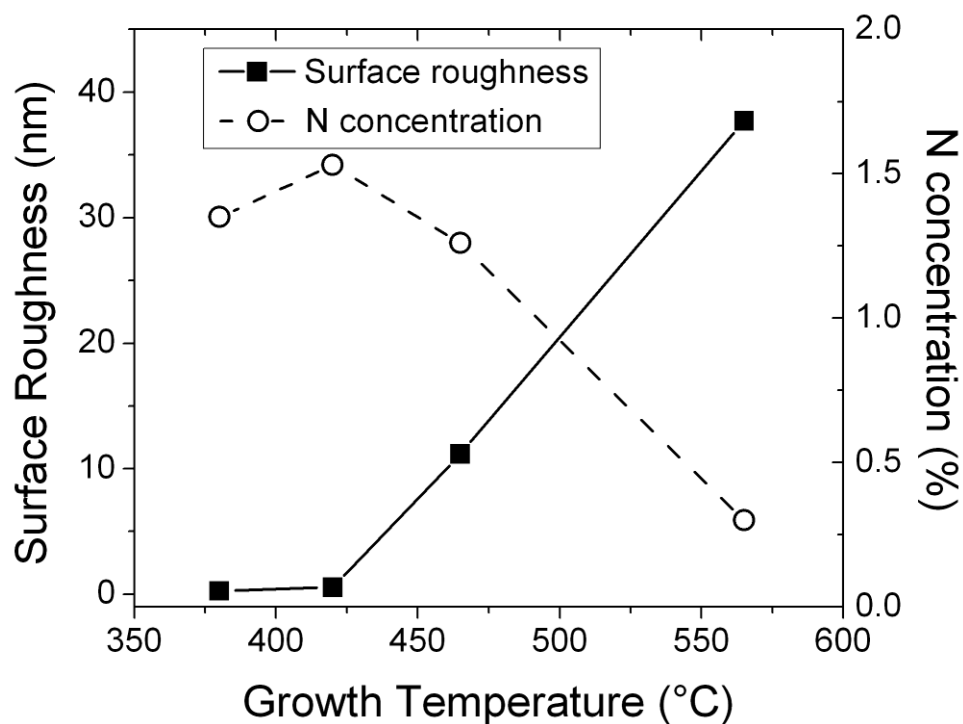


Figure 5.4: Surface roughness (filled squares, solid line) and N concentration (circles, dashed line) dependence on growth temperature of AlGaNAs samples with 10% Al.

measured by XRD decreases at higher growth temperature while the surface roughness increases due to the combined effects of N phase separation and DMHy desorption [174].

Moreover, the highest strain occurs on the edge of the islands while the least strain appears on the summit. If the clusters become too large, dislocations will nucleate at the edges of the islands to relax the strain. Thus, the coalescence observed at 565°C is due to a reduction in the islanding driving force, caused by this additional relaxation.

At lower temperatures in the 420-380°C range, the surface diffusion is not sufficient for the island morphology to appear below a strain-dependent thickness and the surface becomes smoother as the growth temperature decreases [181]. The growth mode is therefore 2D. Figure 5.4 shows that at 420°C, the surface roughness is close to the original substrate even though the N concentration is maximized. Between 420°C and 380°C, the surface roughness decreases due to a suppression of phase separation while the N concentration decreases due to incomplete DMHy decomposition [146,174].

In summary, this temperature study reveals that the optimum temperature is $\sim 420^\circ\text{C}$. At this low temperature, the growth mode is 2D, the surface roughness is close to the initial substrate, the N concentration is highest, and the crystal quality is best. Therefore, 420°C is chosen as the optimum temperature for the remaining studies below.

5.5.3 Absorption coefficient of AlGaNA_s

Using the optimized temperature of 420°C , transmittance measurements were performed on the AlGaNA_s samples for different Al and N contents, shown in Figure 5.5. To isolate the absorption of the AlGaNA_s epilayer from the absorption of the GaAs substrate, the spectra were normalized by taking the ratio of the transmission through the sample and the transmission through the substrate [165]. Figure 5.5 shows that the absorption edge is red shifted as the nitrogen concentration increases, indicating a variation in the bandgap between the samples [166]. The bandgap of the materials can be extracted

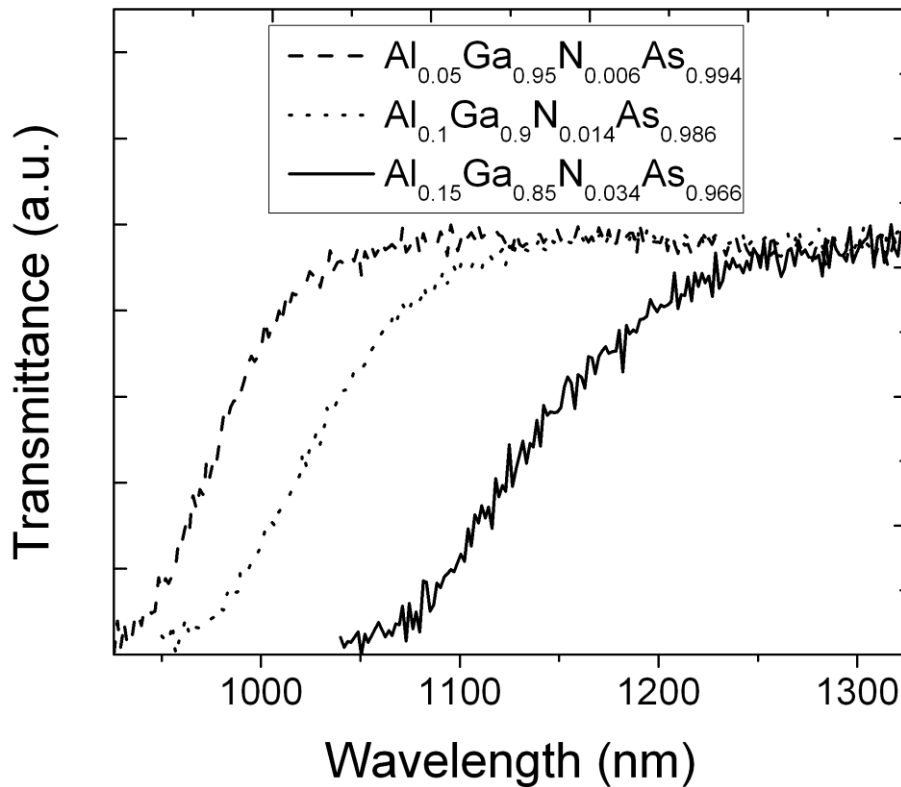


Figure 5.5: Typical transmission spectra measured at room temperature on AlGaNA_s alloys with three different Al and N concentrations.

from those measurements, as discussed below.

Using the transmittance measurements, the absorption coefficient can be calculated knowing that [58,165]

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(T(\lambda)), \quad (5.1)$$

where α is the absorption coefficient, $T(\lambda)$ is the ratio of the transmission through the sample and the transmission through the substrate, and t is the thickness of the epitaxial layer [165]. The calculated absorption spectra are presented in Figure 5.6. After the absorption edge, in the region where the samples do not transmit, the absorption coefficient decreases to zero, following eq. (5.1). Therefore, the absorption coefficient at energies higher than the bandgap is not accurate and is not plotted on the graph. The exponential tail below the bandgap has been successfully represented for materials showing some amount

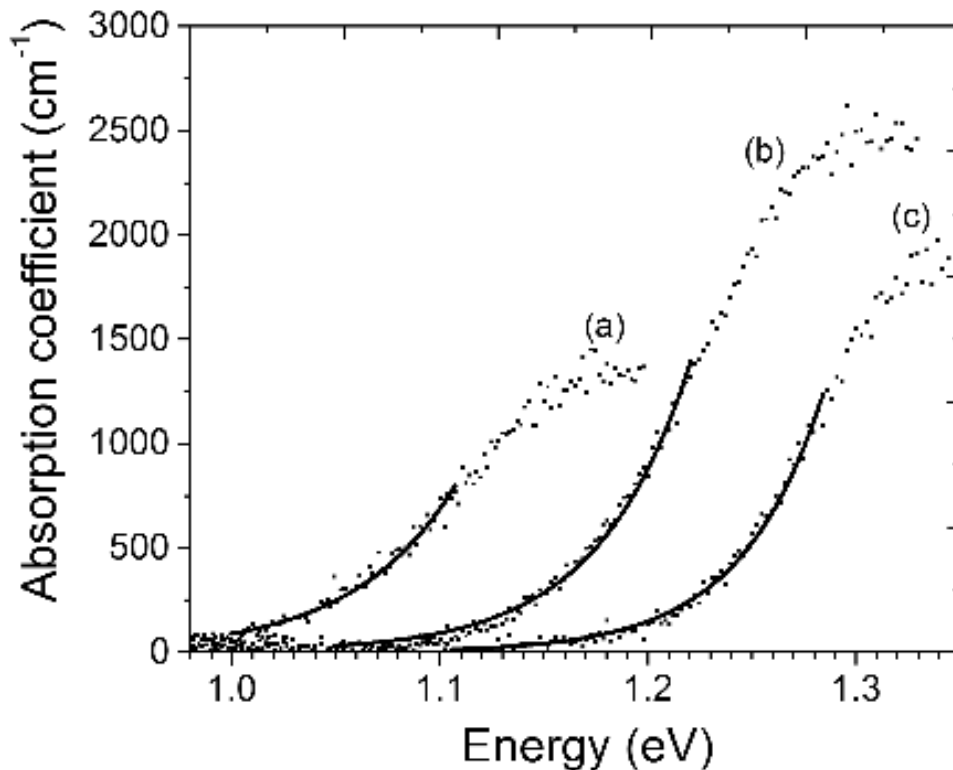


Figure 5.6: Absorption spectra of AlGaInAs alloys as a function of energy for (a) 15% Al and 3.4% N, (b) 10% Al and 1.4% N and (c) 5% Al and 0.6% N. The result of the curve fit using Eq.(5.2) is shown for each alloy.

of structural disorder, like GaAsN using the so-called Urbach edge representation [166,172].

Indeed, in this region, the absorption coefficient can be expressed as [166,172]

$$\alpha(E) = \alpha_g \exp\left(\frac{E - E_g}{E_U}\right), \quad (5.2)$$

where $\alpha(E)$ is the absorption coefficient, E is the photon energy, E_g is the bandgap and E_U is the width of the absorption edge and α_g is a constant corresponding to the bandgap absorption and is equal to 8000 cm^{-1} for GaAs [166,172]. As our materials contain low Al and N concentrations, we set the value of α_g at 8000 cm^{-1} for the samples under study [170,171].

The values of the bandgap and E_U extracted from in Figure 5.6 using Eq.(5.2) are summarized in TABLE I. We observe a decrease of the bandgap energy as the N concentration increases. This suggests that the bandgap of (Al)GaNaS can potentially be reduced to the desired value of $\sim 1 \text{ eV}$ even though Al effectively increases the bandgap of GaAs. These values can be compared to the theory using the BAC model. We also observe an increasing trend in the value of E_U with rising concentrations of Al and N, suggesting that the incorporation of these atoms in the alloy has an impact on the overall crystal quality.

TABLE I: Bandgap and width of the absorption edge measured for three different AlGaNaS samples

Alloy composition	E_g (eV)	E_U (meV)
$\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.994}$	1.36	40
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_{0.014}\text{As}_{0.986}$	1.30	45
$\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.034}\text{As}_{0.966}$	1.22	50

5.5.4 Bandgap of AlGaNaNs alloys

The dependence of the experimentally measured bandgap values on the N concentration is presented in Figure 5.7 and compared to theoretical values obtained using the BAC model [31]. Indeed, using this model, the bandgap of $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ can be calculated using the N and Al concentrations such as [25,30,125]

$$E_{+/-} = \frac{1}{2} \left(E_N + E_C \pm \sqrt{(E_N - E_C)^2 + 4V^2} \right), \quad (5.3)$$

where E_+ and E_- are transition energies. The E_- level is the lowest conduction band state and corresponds the band gap of the alloy [33]. E_N is the nitrogen energy level given by [25]

$$E_N = 1.625 + 0.069y, \quad (5.4)$$

where y is the Al concentration. E_C is the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ conduction bandedge, or fundamental bandgap given by [34]

$$E_C(y)_{\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}} = E_0 + 1.247y, \quad (5.5)$$

where E_0 is the fundamental bandgap of GaAs. V^2 is an interaction term given by [25]

$$V^2 = C_{MN}^2 x, \quad (5.6)$$

where x is the N concentration and C_{MN} is a matrix element equal to 2.32 eV.[25] C_{MN} describes the interactions between the conduction bandedge of the material E_C and the nitrogen-induced states E_N [25].

Using Eq.(5.3), the bandgap of AlGaNaNs was plotted as a function of the N concentration for Al concentrations of 0, 5, 10 and 15%, as depicted in Figure 5.7 and E_U was used as the error on the experimental value. The experimental and theoretical values are in agreement, showing that AlGaNaNs alloys follow the BAC model for Al concentrations lower than 15%.

Furthermore, the complete four junction MSJC will achieve maximum efficiency for a bandgap between 0.95 and 1.05 eV [35]. According to the BAC model, a bandgap of

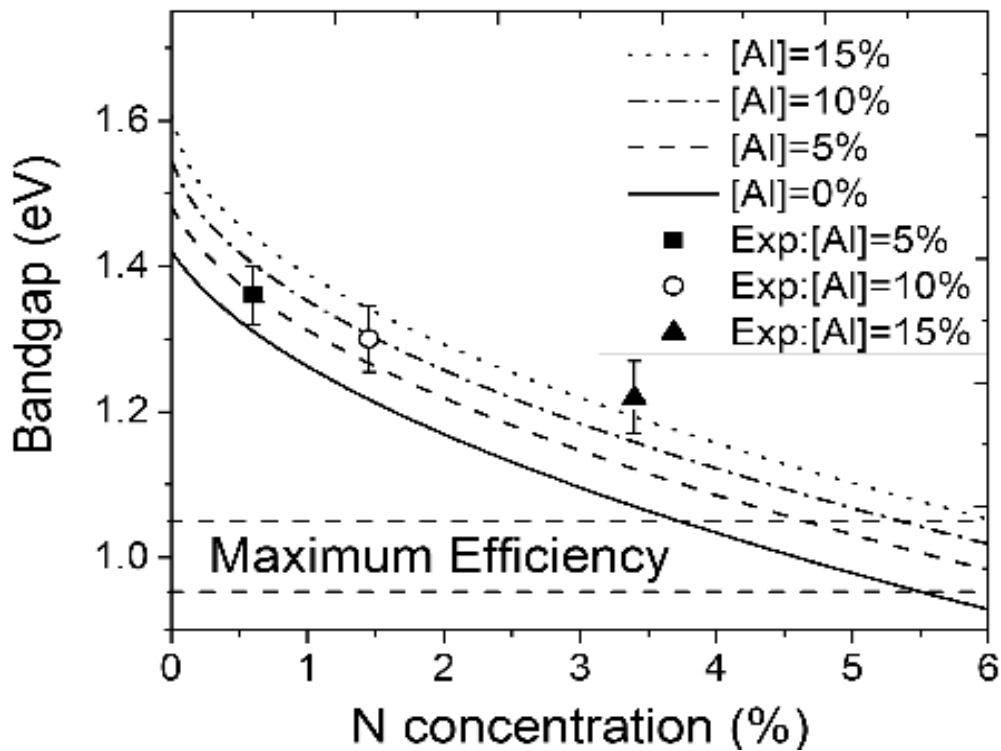


Figure 5.7: Comparison between the theoretical bandgap of AlGaNA_s calculated using the BAC model for Al concentrations of 0% (full line), 5% (dashed line), 10% (dash-dotted line), and 15% (dotted line), and the experimentally measured bandgap values for the samples with 5% Al (filled squares), 10% Al (circles) and 15% Al (filled triangles). The bandgap region for which the complete four junction solar cell will achieve its maximum efficiency is also indicated.

~1.05 eV will be obtained using ~5% N for an Al concentration of 10%, and ~4% for GaNA_s. Thus, a higher N concentration is needed but could potentially be attained using less DMHy than in GaNA_s because of the increased incorporation efficiency caused by Al, resulting in a growth cost reduction [174].

5.6 Conclusion

In summary, the effect of adding a low Al concentration of 10% in CBE-grown dilute nitride layers surface morphology was studied, revealing the reduction of clustering due to a more homogeneous N distribution in the AlGaNA_s samples. AFM images of AlGaNA_s samples grown at temperatures in the 380-565°C range were presented. Due to phase

separation, the density of clusters increases with temperature due to an enhanced atom diffusion, resulting in a 3D surface morphology at temperatures higher than 420°C. 420°C was identified as the optimum growth temperature as it provides a 2D growth mode by lowering the atom kinetic and thus reducing phase separation, while maximizing the N concentration. Using 15% Al, the bandgap of AlGaNs was reduced to 1.22 eV, attesting to the potential of obtaining a low bandgap dilute nitride material with a low Al concentration. The experimentally measured bandgap was compared to the theoretical bandgap calculated using the BAC model, showing a good agreement between the experiment and the simulation.

5.7 Acknowledgements

The authors would like to thank Éric Breton for technical help and the LÉA research team for fruitful discussion. This work was supported by NSERC strategic project grant program, FQRNT and RQMP.

CHAPITRE 6 **Caractérisation des défauts dans le GaNAs par Effet Hall et DLTS**

Dans ce chapitre, les défauts profonds et peu profonds dans le $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$ sont étudiés par Effet Hall et DLTS sur le même échantillon. De plus, la dépendance en température de la mobilité des trous est étudiée.

6.1 Méthode expérimentale

L'échantillon a été cru dans un réacteur CBE Vacuum Generator V90F équipé d'un système de pompage modifié. Durant la croissance, la pression était maintenue en-dessous de 10^{-4} Torr et toutes les sources gazeuses ont été utilisées simultanément. Le TEGa, et l' AsH_3 pré-craqué ont été employés comme précurseurs de Ga et d'As tandis que le DMHy a été utilisé comme précurseur de N. Pour obtenir une épaisseur plus homogène, l'échantillon a été maintenu en rotation à ~ 30 rpm. Une température de 420°C et un rapport de flux ($\text{N}/(\text{N}+\text{As})$) de 0.87 ont été employés avec un taux de croissance de ~ 660 nm/h. La couche de $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ intrinsèque avec $x \sim 0.4\%$ a été crue avec une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ afin d'éviter que la couche ne soit complètement déplétée, comme nous l'avons vu dans la section 3.2.3 [182].

Un substrat de GaAs (001) semi-isolant et un substrat dopé- p de GaAs (001) ont été utilisés pour les mesures Effet Hall et DLTS, respectivement. La concentration de N dans la couche épitaxiée a été calculée comme étant $\sim 0.4\%$ par rayons-X et la loi de Vegard. La concentration de porteurs et la mobilité ont été mesurées par Effet Hall. Un substrat semi-isolant a été choisi pour l'analyse Effet Hall afin de mesurer la contribution de la couche épitaxiée seulement. Quatre contacts Ohmic d'In séparés de ~ 5 mm ont été déposés sur la face avant dans la configuration Van der Pauw. Après le dépôt, les contacts ont été recuits à 300°C pendant 120 s pour nous permettre de faire des mesures électriques. Puis, l'échantillon a été placé sur la plaque thermique d'un cryostat contenant : un élément

chauffant contrôlant la température, un détecteur thermique et un détecteur de champ magnétique pour les mesures Effet Hall. Un voltage a été appliqué à travers quatre pointes en or séparées par une distance de 5 mm tandis que la température a été variée entre 80 K et 400 K. Pour les mesures à basse température, le système a été refroidi en injectant de l'azote liquide dans un réfrigérateur Joule-Thomson. Les mesures ont été effectuées sous vide afin d'améliorer l'efficacité de refroidissement et d'éviter la condensation, à l'aide d'un système Hall commercial H-50 MMR Technologies Inc., un contrôleur de température programmable K-20 MMR Technologies Inc. et un champ magnétique de 3600 G.

Une diode Schottky a été fabriquée sur la structure épitaxiale crue sur le substrat de type-*p* pour la caractérisation DLTS et les mesures de capacité-voltage (*C-V*). Le procédé de fabrication est le suivant ; tout d'abord, le substrat a été dégraissé avec un procédé de nettoyage par solvant. Puis, un contact Ti/Au a été déposé sur la face avant du GaNAs par photolithographie, évaporation à canon à électrons, suivi d'un lift-off. Un alliage liquide d'InGa a ensuite été appliqué sur la face arrière du substrat pour former un contact Ohmic. Pour cette raison, la couche a été épitaxiée sur un substrat conducteur de type-*p*. La mesure DLTS consiste à appliquer un voltage pulsé périodiquement sur une diode Schottky originalement dans le sens non-passant. Durant chaque pulse, la zone de déplétion diminue, permettant aux porteurs de remplir les pièges. Après le pulse, la diode Schottky revient dans le sens non-passant et les pièges vont réémettre leurs porteurs par émission thermique. Ce phénomène résulte en une diminution de la capacitance ΔC , aussi appelé transient de capacitance [82,183]. Un spectre de ΔC en fonction de la température est obtenu entre les temps t_1 et t_2 , où les pics indiquent la présence de défauts [183]. L'intervalle entre t_1 et t_2 est appelé fenêtre de temps. Les mesures *C-V* et DLTS ont été obtenues à l'aide d'un appareil HERA-DLTS de PhysTech. Les courbes *C-V* ont été mesurées dans la gamme 0-1 V à une fréquence de 1 MHz avec le capacimètre du HERA-DLTS. Les mesures DLTS ont été effectuées entre 80 K et 350 K en utilisant une polarisation de 0-1.5V et un pulse de remplissage de 1 ms, tandis que les spectres ont été obtenus par une analyse DLTS en transformée de Fourier à haute résolution. Un cryostat de N₂ liquide a été utilisé pour les mesures en température.

6.2 Résultats et discussion

6.2.1 Mesures Effet Hall

- Mobilité en fonction de la température

Les mesures en température de la mobilité des trous, présentées dans la Figure 6.1, ont été effectuées par Effet Hall sur notre $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$ entre 80 et 400 K. Deux régions distinctes peuvent être identifiées. Dans la région 1, entre 80 K et 300 K, la mobilité varie entre $\sim 105 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et $\sim 95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et ne montre pas de tendance claire. À température ambiante, une mobilité de $\sim 95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ est mesurée. Cette valeur est similaire à celles rapportées dans la littérature sur le GaNAs de type- p non intentionnellement dopé crû par CBE avec la même concentration de N [53]. Dans la région 2, dans la gamme de température de 300-400 K, la mobilité décroît de $\sim 95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à $\sim 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ quand la température augmente suivant la relation

$$\mu_{TOT} = 1670 T^{-1/2}. \quad (6.1)$$

ou μ_{TOT} est la mobilité mesurée expérimentalement.

Le mécanisme de dispersion dominant peut être identifié dans chacune des régions de la Figure 6.1, sachant que, d'après la règle de Matthiessen, la mobilité mesurée expérimentalement est la somme des contributions des différents mécanismes de dispersion [53,70,184]. Les principaux mécanismes de dispersion sont la dispersion causée par le N (μ_N), la dispersion par impuretés ionisées (μ_{II}), la dispersion dans l'alliage (μ_{AI}), la dispersion par phonons acoustiques (μ_{AC}) et la dispersion par phonons polaires optiques (μ_{PO}) [54,70]. Ainsi, la mobilité mesurée expérimentalement μ_{TOT} est donnée par [53]

$$\frac{1}{\mu_{TOT}} = \frac{1}{\mu_{II}} + \frac{1}{\mu_{AI}} + \frac{1}{\mu_{AC}} + \frac{1}{\mu_{PO}} + \frac{1}{\mu_N}. \quad (6.2)$$

Ces mécanismes de dispersion dépendent fortement de la température. La dépendance en température de μ_{AI} et μ_{II} est donnée par [70]

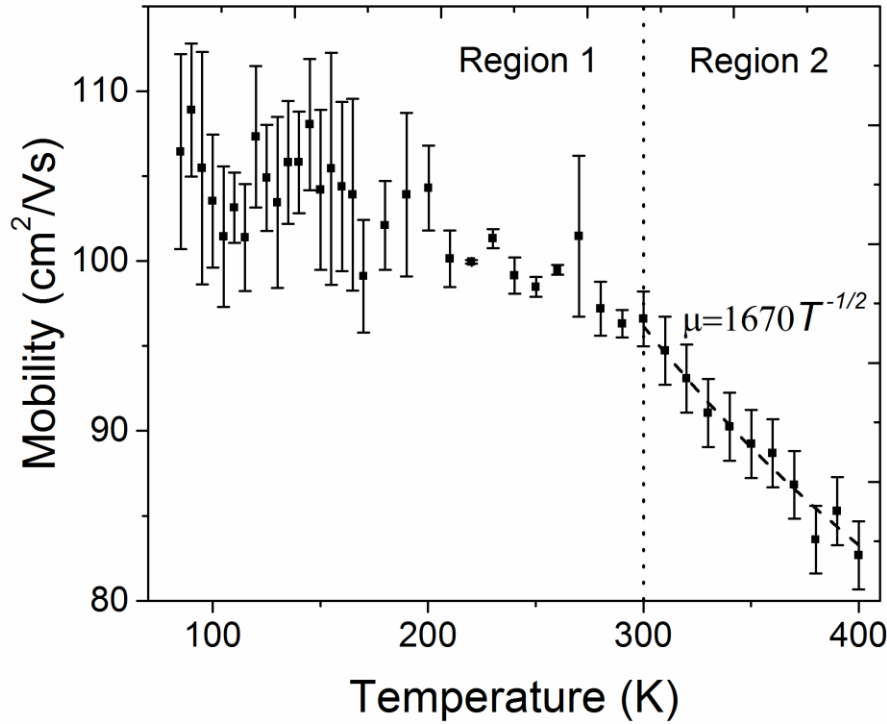


Figure 6.1: Mesures en température de la mobilité des trous par Effet Hall du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type-p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$.

$$\begin{aligned} \mu_{II} &\propto T^{3/2} \\ \mu_{AI} &\propto T^{-1/2}, \end{aligned} \quad (6.3)$$

où T est la température en K [70]. Dans la région 1, le changement dans la mobilité avec la température est négligeable. La valeur mesurée est beaucoup plus faible que celle du GaAs ($\sim 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [6,185] suggérant que la mobilité est dominée par un effet de dispersion produit par l'incorporation de N dans le cristal, μ_N [53,67], peut-être à cause des agrégats de N [32]. Dans la région 2, la variation de la mobilité avec $T^{-1/2}$ suggère que la dispersion dans l'alliage μ_{AI} , causée par une perturbation dans le potentiel du cristal dans les semi-conducteurs ternaires, domine [186]. Cependant, la variation de la mobilité dans cette région est plus faible que ce qui a été rapporté précédemment dans le cas de dispersion dans l'alliage [164]. Cette variation suggère aussi un changement dans le mode de conduction [164,187,188].

À basse température, la tendance observée est différente de celle des autres GaNAs crus pas CBE. En effet, les études précédentes ont démontré qu'en dessous de 100 K, la mobilité

augmente avec $T^{3/2}$ à cause d'une diminution de la dispersion par impuretés ionisées [54]. Donc, même à basses températures, la dispersion par impuretés ionisées ne semble pas affecter de façon significative la mobilité de l'échantillon étudié, comme la démontre la Figure 6.1.

- **Caractérisation des défauts peu profonds**

Pour mesurer les défauts peu profonds dans le $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$, l'effet de la température sur la concentration de trous a été étudié, comme l'illustre la Figure 6.2. Les mesures démontrent que la concentration de porteurs augmente avec la température, comme nous nous y attendions de par la diminution de la bande interdite quand la température augmente [6]. Trois régions de pentes différentes peuvent être identifiées. Entre 80 K et ~ 140 K, la concentration de porteurs augmente rapidement avec la température. Dans la gamme de 140-300 K, l'augmentation est moins prononcée et une concentration de trous de $\sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ est mesurée à température

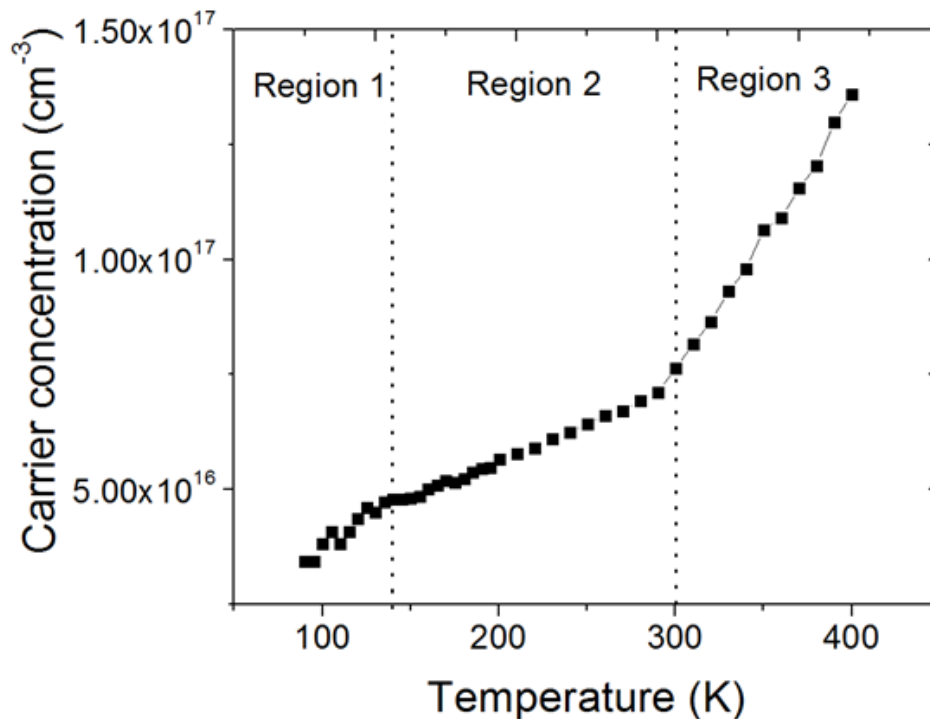


Figure 6.2: Variation de la concentration de porteurs avec la température dans du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$.

ambiante. Cette valeur est élevée en comparaison avec le GaAs intrinsèque, mais semblable aux mesures rapportées dans la littérature sur le GaNAs [62,70,86]. Finalement, quand la température est supérieure à 300 K, la concentration des porteurs augmente plus rapidement avec la température [70]. Ces trois régions sont dues à des défauts peu profonds dans le matériau [70]. L'énergie d'activation de ces trois défauts peut être déterminée. En effet, la relation entre la concentration de porteurs et la température est donnée par [6,164]

$$p = \left(\frac{N_V N_A}{2} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{2kT} \right), \quad (6.4)$$

où p est la concentration de porteurs, N_V la densité d'états effective de la bande de valence, N_A la concentration d'accepteurs, E_a l'énergie d'activation, T la température en Kelvin et k la constante de Boltzmann [6,164].

Transformer l'équation (6.4) donne

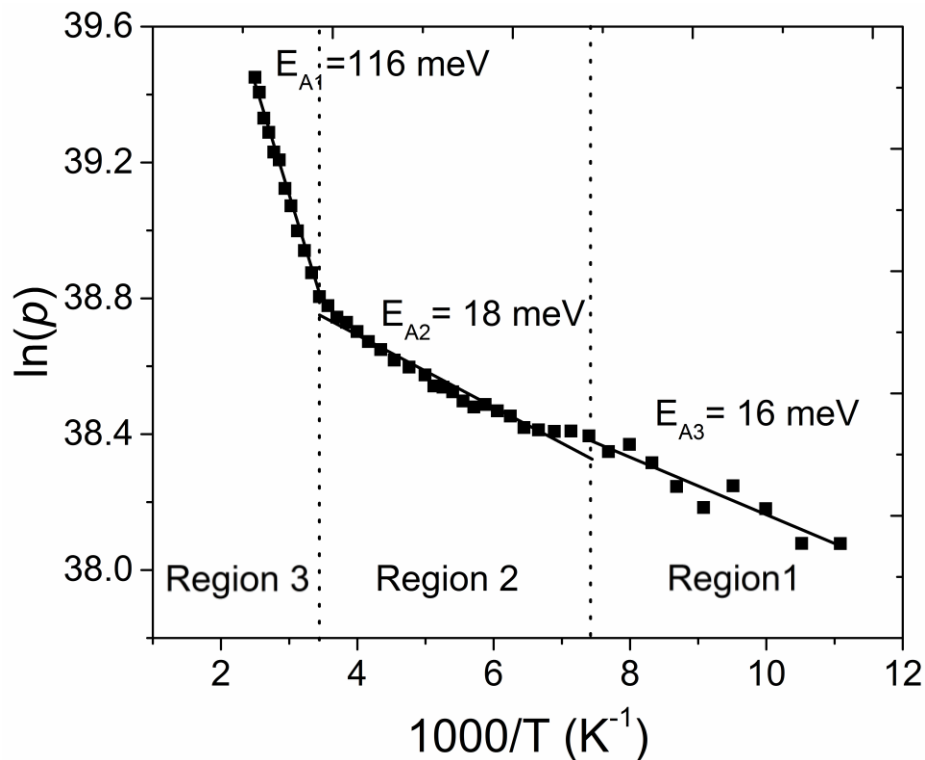


Figure 6.3: Graphique d'Arrhenius de la concentration de porteurs en fonction de la température du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type-p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$.

$$\ln(p) = -\frac{Ea}{2kT} + \ln\left(\frac{N_V N_A}{2}\right). \quad (6.5)$$

L'énergie d'activation est donc donnée par la pente de la courbe d'Arrhenius de $\ln(p)$ en fonction de $1000/T$, illustrée dans la Figure 6.3 [87,164]. Les énergies d'activation des trois défauts sont calculées comme étant 116 meV, 18 meV and 16 meV respectivement. Ces valeurs sont semblables à celles rapportées dans la littérature, de 150 meV et 55 meV, les différences étant dues à la concentration de N dans nos couches [70,184]. Le défaut peu profond ayant une énergie d'activation de 116 meV peut ainsi être attribué à une contamination en H [70,184], tandis que les deux défauts à 18 meV et 16 meV peuvent être attribués à une contamination en C [70,184], celui-ci étant déjà connu pour créer des défauts peu profonds dans le GaAs (à ~ 20 meV) [6].

6.2.2 Deep level transient spectroscopy

- Mesures de Capacité-Voltage

La concentration de porteurs mesurée à température ambiante par Effet Hall a été vérifiée au moyen de mesures $C-V$. La Figure 6.4(a) présente la caractéristique $C-V$ de la diode Schottky déposée pour les mesures DLTS. Le profil apparent de distribution des porteurs (p) en fonction de la limite de la largeur de la zone de déplétion (W), démontré dans la Figure 6.4 (b), est dérivée de la caractéristique $C-V$ à l'aide des relations [189]:

$$p = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 S^2} \frac{d(1/C^2)}{dV}, \quad (6.6)$$

et

$$W = \frac{S\epsilon_s\epsilon_0}{C}, \quad (6.7)$$

où S est l'aire de la diode Schottky, ϵ_s la constante diélectrique (ici 12.9), et ϵ_0 est la permittivité du vide [189]. Une concentration des trous de $\sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ est obtenue, ce qui

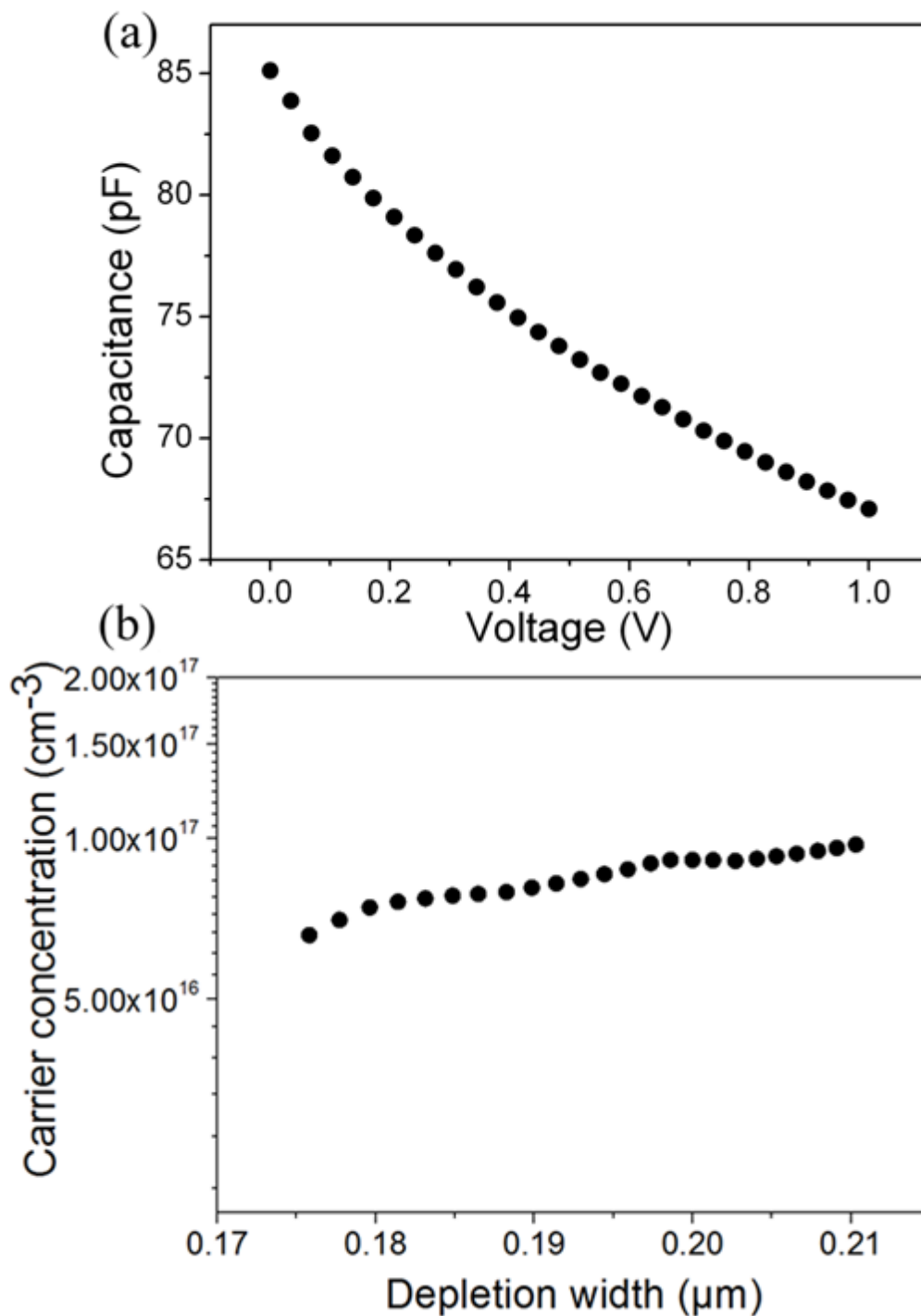


Figure 6.4: (a) Profil C - V et (b) profil de concentration de porteurs apparent du $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$ à 300 K.

est cohérent avec les mesures Effet Hall. De plus, la Figure 6.4(b) valide que la concentration de porteurs reste constante à travers la couche.

- **Étude des pièges profonds**

Les pièges profonds ont été caractérisés par DLTS. Les spectres DLTS, présentés dans la Figure 6.5, ont été mesurés de 80 K à 300 K en utilisant différentes fenêtres de temps T_w dans l'intervalle 2.05-204.5 ms. Les voltages pour la pulse de remplissage et pour le sens non-passant sont de 0 V et 1.5 V, respectivement. La Figure 6.5 révèle deux pièges principaux dénotés H_1 et H_2 , l'un à ~ 100 K et l'autre à ~ 200 -250 K. Le signe positif du signal DLTS indique l'émission de porteurs majoritaires. Les caractéristiques de ces défauts peuvent être extraites des mesures DLTS. Le taux d'émission dans le GaNAs de type- p de chaque défaut profond activé thermiquement est donné par [82,97]

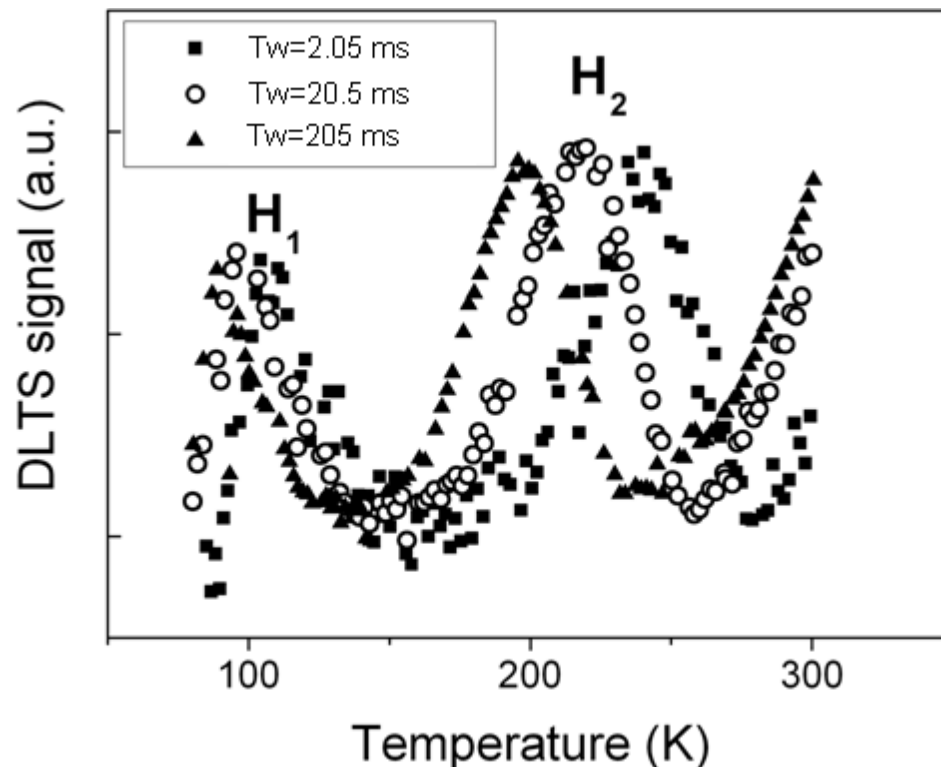


Figure 6.5: Spectres DLTS du GaN_xAs_(1-x) de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$ pour des fenêtres de temps de 2.05 ms (carrés), 20.5 ms (cercles) et 205 ms (triangles).

$$e_p = \sigma_p v_{thp} N_V \exp\left[\frac{(E_V - E_T)}{kT}\right]. \quad (6.8)$$

où σ_p est la section efficace du défaut profond, v_{thp} la vitesse thermique des trous, et $E_V - E_T$ la distance entre le maximum de la bande de valence et le niveau d'énergie du piège.

L'équation (6.8) devient

$$\ln\left(\frac{e_p}{v_{thp} N_V}\right) = \ln(\sigma_p) + \left[\frac{(E_V - E_T)}{kT}\right]. \quad (6.9)$$

Cependant, $E_V - E_T < 0$. Transformer l'Eq. (6.9) pour obtenir une relation positive donne

$$\ln\left(\frac{v_{thp} N_V}{e_p}\right) = \ln\left(\frac{1}{\sigma_p}\right) + \left[\frac{(E_T - E_V)}{kT}\right]. \quad (6.10)$$

L'énergie d'activation du niveau profond (E_a), est donnée par $E_T - E_V$. Ainsi, E_a et σ_p

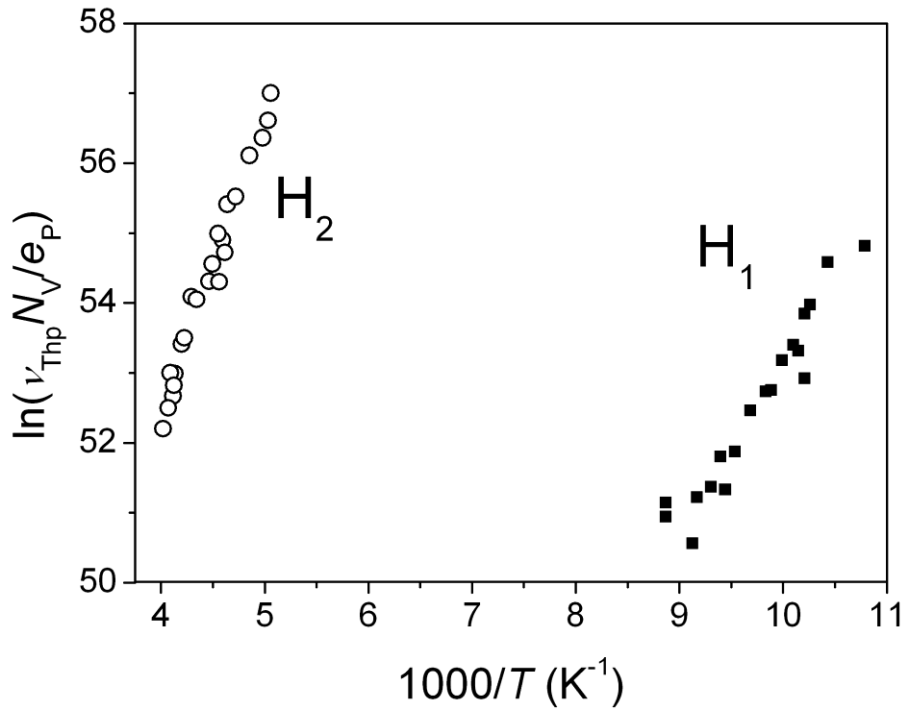


Figure 6.6: Diagramme Arrhenius des pièges profonds H1 (carrés) et H2 (cercles) dans le $GaN_xAs_{(1-x)}$ de type-p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$.

peuvent être respectivement déduits de la pente et de l'intersection avec l'axe des y de la courbe de $\ln(v_{\text{thp}}N_V/e_p)$ en fonction de $1000/T$, ou courbe d'Arrhenius,[183] dépeints dans la Figure 6.6. De plus, en supposant que $N_T \ll (N_D - N_A)$, où N_D est la concentration de donneurs ionisés, N_A la concentration d'accepteurs ionisés et N_T la concentration du piège, la concentration du piège est donnée par [82,183]

$$N_T = 2 \frac{\Delta C}{C_0} (N_D - N_A), \quad (6.11)$$

où C_0 est la capacitance quand le piège est complètement vide [82].

Les valeurs de l'énergie d'activation, la section efficace et la concentration calculées par chaque piège profond sont listées dans le Tableau 6-1. H1 et H2 sont localisés à $E_V+0.21$ eV et $E_V+0.35$ eV respectivement. Les deux défauts ont la même concentration. La section efficace de H1 est supérieure à celle de H2, indiquant qu'il pourrait agir comme un centre de recombinaison plus actif et donc plus nuisible aux performances du matériau.

Tableau 6-1 : Énergie d'activation, section efficace et concentration de chaque piège profond dans le $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$

Piège profond	$E_T - E_V$ (eV)	σ_p (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
H ₁	0.21	3.5×10^{-13}	1.6×10^{14}
H ₂	0.35	2.2×10^{-16}	1.6×10^{14}

Le défaut H1 a été rapporté précédemment à $\sim E_V+0.15$ - $E_V+0.20$ [86]. D'après la littérature, ce défaut peut être attribué à des complexes N-H [73,76,86] et agit comme un état accepteur [76]. On pense que H1 est la cause principale du fort dopage intrinsèque du GaNAs de type- p non intentionnellement dopé [70,86,87]. La concentration de H1 mesurée ici est du même ordre de grandeur que ce qui a été rapporté précédemment [73,86]. Cependant, dans notre cas, la section efficace est plus élevée de deux ordres de grandeur que ce qui a été rapporté dans la littérature ($\sim 10^{-16}$ cm²) pour $\sim 0.4\%$ de N [73]. Même si sa concentration est faible en comparaison avec le dopage de nos échantillons, il pourrait jouer

un rôle dans l'augmentation de la concentration de porteurs de notre matériau. Ceci est semblable à ce qui a été obtenu précédemment pour la même concentration de N, comme le démontrent les mesures Effet Hall et $C-V$ [86].

La signature du défaut H2 est semblable à celle d'un autre défaut noté HC4, ayant une énergie d'activation de $\sim E_v+0.34$ eV [73]. Ce défaut a seulement été mesuré sur certains échantillons de GaNAs de type- p et son origine est encore inconnue. Ce piège profond pourrait être lié au N, ou bien au GaAs [73]. Un défaut avec une énergie d'activation de ~ 0.4 eV a été mesuré dans le GaNAs crû par MBE et attribué à des antisites As_{Ga} [97]. D'après cette simple analogie, le défaut H2 pourrait être lié à des antisites As_{Ga} .

En résumé, cette analyse DLTS révèle deux pièges profonds à trous dans notre $GaN_xAs_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$, notés ici H1 et H2 et pouvant être attribués à des complexes N-H et des antisites As_{Ga} respectivement. Des études antérieures démontrent que les antisites As_{Ga} n'influencent pas de façon significative les performances d'alliages nitrures dilués [67]. Cette étude indique que le défaut H1 est prédominant. Sa présence pourrait contribuer au dopage élevé de la couche de GaNAs intrinsèque mesuré par Effet Hall et $C-V$. Son énergie d'activation profonde ainsi que sa forte section efficace pourraient faire de lui un centre de recombinaison plus actif et plus nuisible aux performances de matériau.

6.3 Conclusion

En conclusion, nous avons fait une analyse complète des défauts présents dans notre $GaN_xAs_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x\sim 0.4\%$, par DLTS et Effet Hall. Les mesures de mobilité en température démontrent qu'entre 80 K et 300 K, la mobilité est dominée par les défauts liés au N, tandis qu'à haute température, elle diminue quand la température augmente à cause de la diffusion dans l'alliage ou d'une conductivité mixte. À température ambiante, nous mesurons une mobilité de ~ 95 cm²/Vs et une concentration des trous de $\sim 7\times 10^{16}$ cm⁻³. Cette valeur de concentration de porteurs est confirmée par une étude $C-V$. Les mesures Effet Hall en température révèlent trois défauts peu profonds ayant des énergies d'activation de 116 meV, 18 meV et 16 meV. Ces défauts ont été attribués à une contamination en H et en C dans le cristal et agissent comme des niveaux accepteurs

peu profonds. De plus, deux pièges profonds à trous ont été identifiés par DLTS. Ils ont été mesurés dans l'intervalle de 80-300 K et leurs énergies d'activation respectives ont été déterminées comme étant de 0.21 eV et 0.35 eV. Le piège à trous H1 est dû aux complexes N-H et contribue à la concentration élevée d'accepteurs mesurée dans notre $\text{GaN}_x\text{As}_{(1-x)}$ de type- p non intentionnellement dopé avec $x \sim 0.4\%$, tandis que le piège à trous H2 est attribué aux antisites As_{Ga} . Nous avons identifié le premier piège profond, lié aux complexes N-H, comme étant le plus nuisible aux performances du matériau étudié ici. Dans le chapitre suivant, nous étudierons les propriétés optoélectroniques de l'alliage AlGaNA.

CHAPITRE 7 Mesures des propriétés électriques et optiques de l'AlGaNaNs

Ce chapitre résume la caractérisation des propriétés électriques et optiques faites sur les alliages nitrures dilués à base d'Al. Tout d'abord, les mobilités des échantillons d'AlGaNaNs crus avec deux sources différentes sont comparées à l'aide de mesures Effet Hall. La PL d'échantillons d'AlGaNaNs avec différentes concentrations d'Al et de N est ensuite mesurée. Le recuit est employé pour tenter d'améliorer les performances optiques et électriques de l'AlGaNaNs. Des mesures SIMS sont également présentées pour expliquer les résultats obtenus.

7.1 Propriétés électriques de l'AlGaNaNs

7.1.1 Méthode expérimentale

Les échantillons ont été crus à 420°C sur des substrats de GaAs semi-isolants, avec un taux de croissance de 1.3 µm/h. Le TEGa, l'AsH₃ précraqué et le DMHy ont été utilisés comme précurseurs de Ga, d'As et de N respectivement. Le TMA et le diméthyléthylamine alane (DMEAA) ont été utilisés comme source d'Al. Dans la chambre une pression inférieure à 10⁻⁴ Torr était assurée pendant la croissance tandis que l'échantillon était maintenu en rotation à ~30 rpm pour obtenir une meilleure homogénéité des couches. Toutes les sources gazeuses ont été utilisées simultanément. Les flux de TEGa et d'AsH₃ ont été maintenus constants tandis que les flux de DMHy et des précurseurs d'Al ont été ajustés pour varier les concentrations de N et d'Al. Les couches d'AlGaNaNs et d'AlGaAs crues avec le TMA et les couches de GaNaNs ont une épaisseur de 5 µm tandis que les couches d'AlGaNaNs avec DMEAA ont une épaisseur de 3 µm. Pour l'étude du recuit, un RTA a été effectué pendant 60 s sous N₂ à des températures de 550°C, 650°C, 750°C et 850°C.

7.1.2 Caractérisation de la mobilité

Les valeurs de la concentration de porteurs, la mobilité et la résistivité mesurées par Effet Hall sur les échantillons d'alliages nitrures dilués sont présentées dans le Tableau 7-1.

Tableau 7-1: Densité de porteurs, mobilité et résistivité mesurées sur des échantillons de GaAs, de GaNAs et d'AlGaNAs crus avec deux sources d'Al différentes et deux types de substrats.

Alliage	Densité de porteurs (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Type de porteurs
GaAs	9×10^{15}	313	2	Trous
GaN _{0.004} As _{0.996}	7×10^{16}	95	0.90	Trous
Source d'Al- TMA				
Al _{0.05} Ga _{0.95} As	9×10^{18}	60	0.01	Trous
Al _{0.05} Ga _{0.95} N _{0.004} As _{0.996}	1×10^{18}	30	0.20	Trous
Source d'Al- DMEAA				
Al _{0.05} Ga _{0.95} N _{0.005} As _{0.995}				
<i>Substrat-GaAs (001)</i>	1×10^{12}	-	-	Électrons
<i>GaAs 6° vers [111]B</i>	1×10^{12}	-	-	Électrons
Al _{0.10} Ga _{0.90} N _{0.02} As _{0.98}				
<i>Substrat-GaAs (001)</i>	1×10^{14}	-	-	Électrons
<i>GaAs 6° vers [111]B</i>	1×10^{14}	-	-	Électrons

En comparant le GaN_{0.004}As_{0.996} et l'Al_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.004}As_{0.996} crû avec le TMA, nous nous apercevons que la densité de porteurs de la couche avec Al est plus élevée d'un ordre de grandeur. Il est à noter qu'il est difficile de discuter des résultats étant donné que la mobilité diminue quand le dopage de la couche augmente [185]. Par ailleurs, on peut voir que la mobilité est réduite d'environ 50 % tandis que la densité de porteurs diminue d'un

ordre de grandeur en présence de N pour les échantillons d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.0035}\text{As}_{0.9965}$ et d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ crus avec le TMA. Ceci suggère la formation de pièges pour les porteurs et de centres de diffusions reliés au N.

L'échantillon d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ révèle une concentration de $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, démontrant que le fort dopage des couches est dû à la présence d'Al et non de N. En effet, le TMA, qui est connu pour engendrer une forte contamination en C et donc un dopage élevé des couches, est utilisé comme source d'Al. Il faut donc utiliser une source d'Al plus adéquate pour réduire la contamination en C. Le DMEAA, déjà bien connu pour réduire cette concentration dans les couches d'AlGaAs, a été choisi comme source alternative pour les autres échantillons [190–193].

Les échantillons d'AlGaNaS crus avec le DMEAA démontrent des densités de porteurs comprises entre 10^{12} et 10^{14} cm^{-3} . Les couches sont donc complètement déplétées, d'après le tableau de la Ref. [164] p. 47. Ceci est dû à l'effet combiné de défauts profonds dans le volume qui piègent les porteurs et réduisent la densité de porteurs dans la couche, et la déplétion due aux états de surfaces. Pour cette raison, des mesures Effet Hall précises n'ont donc pas pu être obtenues sur ces échantillons. Les faibles densités de porteurs mesurées ici suggèrent la formation de défauts, peut-être des complexes N-C ou N-Al-C, qui piègent les impuretés et réduisent le dopage mesuré. À ce stade, il est difficile d'identifier plus précisément la nature de ce phénomène.

Pour tenter d'améliorer la qualité des couches d'AlGaNaS crues avec le DMEAA, l'effet du recuit a été étudié.

7.1.3 Effet du recuit sur la mobilité de l'AlGaNaS

Pour améliorer la qualité des couches, nous avons fait des recuits sur les échantillons d'AlGaNaS crus avec le DMEAA. Les résultats de cette étude sont résumés dans le Tableau 7-2. Après le recuit, les échantillons d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}$ crus sur substrat de GaAs semi-isolant (001) atteignent des mobilités de $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une densité de porteurs de type-*p* de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Lors du recuit, nous passons rapidement de très peu de porteurs libres à une couche fortement type-*p*. Ceci veut dire que les défauts structuraux se réparent et libèrent les trous piégés, remettant alors des trous libres dans le volume. Pour le substrat avec un *miscut*, le même phénomène est observé. Nous pouvons aussi noter que

l'utilisation du substrat avec un *miscut* de 6° permet d'augmenter la mobilité à 70 cm²/Vs pour la même densité de porteurs, ce qui est en accord avec la théorie que nous avons vu dans la section 0 [150].

Tableau 7-2: Effet du recuit sur la densité de porteurs, la mobilité et la résistivité des échantillons d'AlGaNaNAs crus avec le DMEAA

Température de recuit (°C)	Densité de porteurs (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Type de porteurs
Al_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.005}As_{0.995}				
<i>GaAs SI (001)</i>				
550	1×10 ¹²	-	-	Électrons
650	1×10 ¹⁸	20	0.4	Trous
750	1×10 ¹⁸	60	0.03	Trous
850	1×10 ¹⁹	60	0.02	Trous
<i>GaAs 6° vers [111]B</i>				
550	1×10 ¹²	-	-	Électrons
650	1×10 ¹⁷	60	0.4	Trous
750	1×10 ¹⁸	60	0.05	Trous
850	1×10 ¹⁸	70	0.02	Trous
Al_{0.10}Ga_{0.90}N_{0.02}As_{0.98}				
<i>GaAs SI (001)</i>				
550	1×10 ¹⁵	9	100	Électrons
650	1×10 ¹⁶	7	40	Trous
750	1×10 ¹⁷	6	3	Trous
850	1×10 ¹⁶	6	20	Trous
<i>GaAs 6° vers [111]B</i>				
550	1×10 ¹⁴	-	-	Électrons
650	1×10 ¹⁴	-	-	Électrons
750	1×10 ¹⁵	8	700	Électrons
850	1×10 ¹⁷	0.2	400	Électrons

Pour l'échantillon d'Al_{0.10}Ga_{0.90}N_{0.02}As_{0.98}, où les concentrations d'Al et de N sont plus élevées que dans les échantillons précédents, nous voyons que la variation dans la densité de porteurs lors du recuit est moins prononcée que dans l'Al_{0.05}Ga_{0.95}N_{0.005}As_{0.995}, et la mobilité est très faible, même après le recuit. Si nous supposons que le dopage est dû à l'Al, et les défauts à la présence de N, nous pouvons dire que la couche est plus difficile à

réparer par recuit à cause plus grand nombre de défauts. Cette interprétation est appuyée par les faibles mobilités mesurées ici. Les mesures prises sur les couches crues sur le substrat avec un *miscut*, peuvent être interprétées en disant que la couche piège les trous. Lors du recuit, les pièges à électrons se réparent plus vite que les pièges à trous, ce qui fait apparaître les électrons résiduels avant les trous résiduels, expliquant ainsi l'augmentation de la densité de porteurs de type-*n*. Ceci indique également que cette couche est de mauvaise qualité.

Les mobilités obtenues ici sont comparées avec les mesures rapportées dans la littérature sur le GaNaNs crû par MBE, CBE et MOCVD (Figure 7.1) [15,50,53,54,138]. Les mobilités de nos échantillons d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}$ crus avec le DMEAA sont environ 50 % plus faibles que celles rapportées dans la littérature sur le GaNaNs par CBE, MBE et MOVCD pour la même concentration de N (Figure 7.1(a)) et le même bandgap (Figure 7.1(b)).

Pour les échantillons d' $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.98}$, la mobilité est très faible, avec une valeur de $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une densité de porteurs de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sur substrat de GaAs semi-insolant (001). Cependant, d'après la Figure 7.1, cette valeur suit la tendance prédite par la littérature. Par ailleurs, quand le substrat avec un *miscut* est utilisé, la mobilité diminue

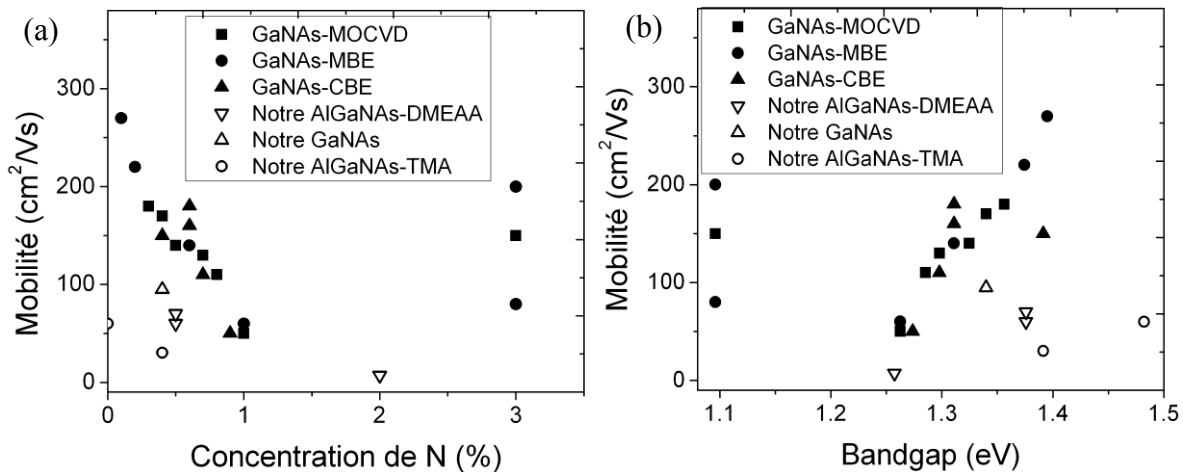


Figure 7.1: Mobilités en fonction (a) de la concentration de N et (b) de la bande interdite obtenues sur nos échantillons (formes vides) de GaNaNs (triangles), d'AlGaNaNs crus avec TMA (cercles) et avec DMEAA (triangles inversés), comparées aux mobilités rapportées dans la littérature (formes pleines) par MOCVD (carrés), MBE (cercles) et CBE (triangles).

d'un ordre de grandeur, jusqu'à atteindre une valeur de $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une densité de porteurs de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, au lieu d'augmenter. L'origine de ce phénomène est encore inconnue, mais à cette concentration de N, le substrat avec un *miscut* semble faciliter la formation de centres de diffusion réduisant la mobilité du matériau.

Les échantillons crus avec le DMEAA atteignent des mobilités supérieures à celles des échantillons crus avec le TMA pour les mêmes concentrations de N et d'Al et le même dopage. On constate que le DMEAA est une meilleure source d'Al.

D'autre part, en comparant notre GaNAs et notre AlGaNAs avec des concentrations de N de 0.5 %, on observe que la mobilité est plus faible dans les alliages avec Al. Or, ceci pourrait être causé par la densité de porteurs élevée des couches avec Al [185]. La forte densité de porteurs suggère une forte concentration de C dans les couches. Ceci pourrait être dû à une contamination des couches durant la croissance. Les performances électriques des couches d'AlGaNAs pourraient être améliorées en utilisant d'autres sources d'Al ou de N ou en optimisant les paramètres de croissances pour réduire le C dans les couches.

7.2 Propriétés optiques de l'AlGaNAs

7.2.1 Méthode expérimentale

Les échantillons ont été crus à 420°C sur des substrats de GaAs (001) semi-isolants avec une épaisseur de $\sim 100 \text{ nm}$ et un taux de croissance de $\sim 330 \text{ nm/h}$. Durant la croissance, la pression dans la chambre était maintenue à moins de 10^{-4} Torr et l'échantillon, en rotation à $\sim 30 \text{ rpm}$ pour veiller à l'homogénéité des couches. Deux précurseurs d'Al différents, le TMA et le DMEAA ont été utilisés tandis que le TEGa, l'AsH₃ précraqué et le DMHy ont été utilisés comme précurseurs de Ga, d'As et de N respectivement. Les couches d'alliages nitrures dilués ont été crues sur une couche tampon de GaAs de 300 nm .

Les mesures PL ont été effectuées à 20 K avec un détecteur au Ge EG&G refroidi à l'azote liquide. Les échantillons ont été placés dans un cryostat pendant les mesures et excités à l'aide d'un laser vert de longueur d'onde de 532 nm .

7.2.2 Performances optiques de l'AlGaInAs

Les spectres PL mesurés sur les échantillons d'AlGaInAs avec différentes compositions de N et d'Al sont illustrés dans la Figure 7.2. Hormis pour l'échantillon avec $\sim 5\%$ d'Al et 0.1% de N, un pic est mesuré à ~ 920 nm, ou 1.35 eV à 20 K pour tous les échantillons. Ce pic ne se déplace pas quand les concentrations d'Al ou de N varient. Le même phénomène est observé sur un échantillon d'AlGaInAs crû avec le DMEAA, illustré dans la Figure 7.2(d). Ce pic à ~ 920 nm peut être attribué à un défaut radiatif plutôt qu'au bandgap, puisque les mesures d'absorptions du CHAPITRE 5 démontrent que l'AlGaInAs suit le modèle du BAC. La source d'Al ne semble pas être la cause de ce défaut étant donné

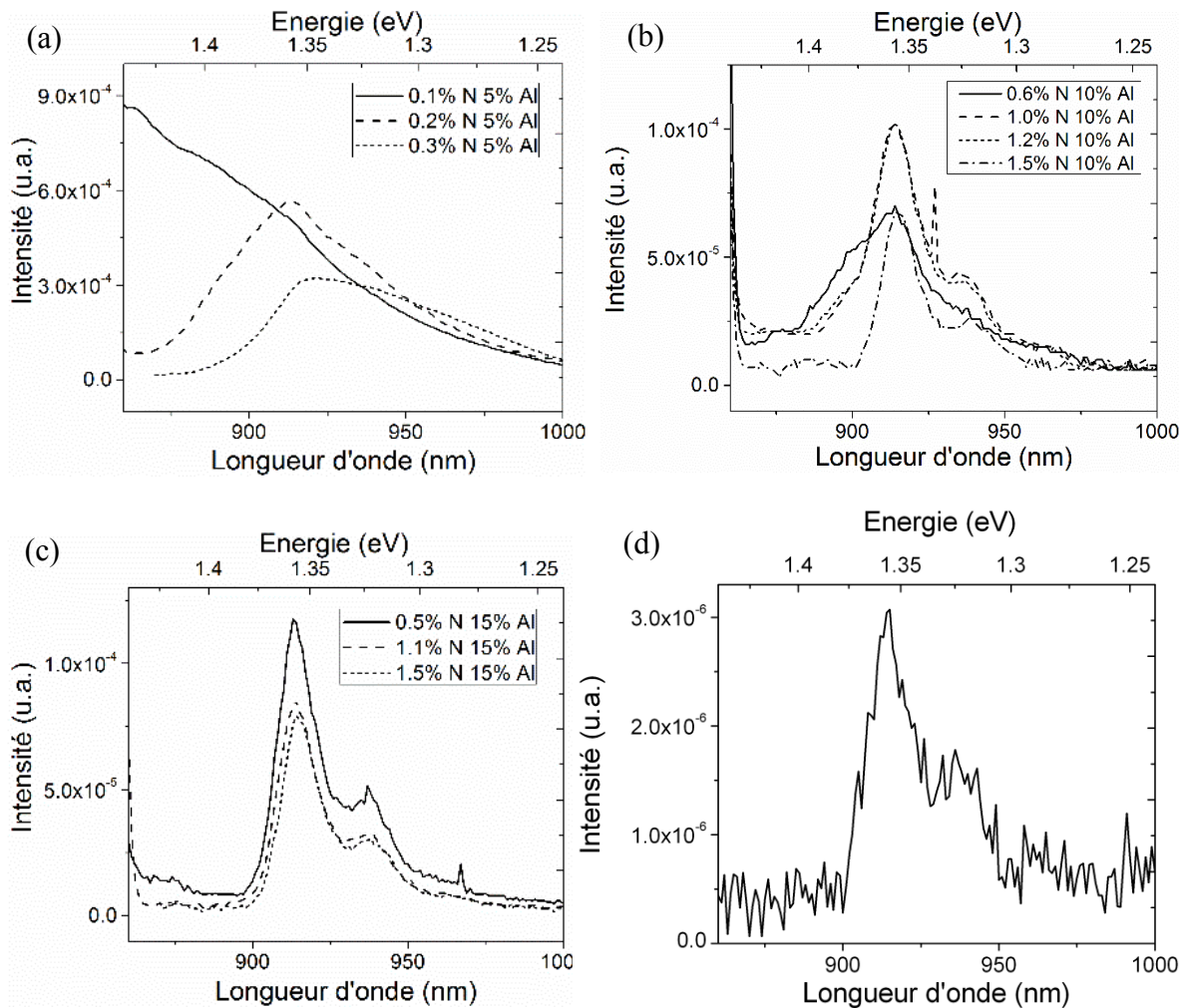


Figure 7.2: Spectres PL mesurés sur des échantillons d'AlGaInAs crûs avec le TMA et (a) 5% d'Al, (b) 10% d'Al, (c) 15% d'Al et (d) avec le DMEAA ($\sim 0.7\%$ de N et $\sim 5\%$ d'Al).

que le pic est présent sur les couches d'AlGaNaNs crues avec le TMA et le DMEAA. Pour l'échantillon avec $\sim 5\%$ d'Al et 0.1% de N, le pic est très large et il est difficile d'en déterminer la position avec précision.

7.3 Effet du recuit sur les propriétés structurales et optiques de l'AlGaNaNs

Comme nous l'avons vu dans la section 2.8, le RTA permet d'améliorer les propriétés optiques et structurales du GaNaNs. Dans cette section, nous allons étudier l'effet du RTA sur la contrainte et la PL de l'AlGaNaNs en le comparant avec du GaNaNs afin d'isoler l'effet de l'Al dans les couches. Le RTA a été effectué pendant 60 s sous N_2 pour des températures comprises entre 550°C et 750°C .

7.3.1 Effet du recuit sur la contrainte des alliages nitrures dilués

Les courbes rayons-X des échantillons d'alliages nitrures dilués étudiés dans la section précédente ont été mesurées en fonction de la température de recuit. Un exemple, mesuré sur un échantillon de GaNaNs, est présenté dans la Figure 7.3. On remarque que la position du pic change avec la température de recuit. L'effet de la température de recuit sur le décalage du pic d'alliages nitrures dilués pour tous les différents alliages est présenté dans la Figure 7.4.

Dans le cas du GaNaNs, la distance entre les deux pics augmente avec la température de recuit. Cela suggère une augmentation de la concentration de N substitutionnels causée par la redistribution des atomes de N, conformément à ce que nous avons vu dans la section 2.8 [85,96,129,130]. $\Delta\theta$ passe de 0.13° non recuit à 0.15° après un recuit à 750°C .

L'échantillon d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.007}\text{As}_{0.993}$ crû avec le DMEAA démontre une tendance similaire au GaNaNs mais la variation est moins prononcée, et le $\Delta\theta$ varie de 0.12° après la croissance à 0.13° avec un recuit à 750°C . Pour l'échantillon d' $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ crû avec le TMA, la variation est encore plus faible. $\Delta\theta$ varie de 0.157° après la croissance à 0.163° , soit de 0.006° après un recuit à 650°C , température à laquelle il est maximisé. Ceci indique que jusqu'à 650°C , la densité des complexes N-N et N-As est réduite. Pour des

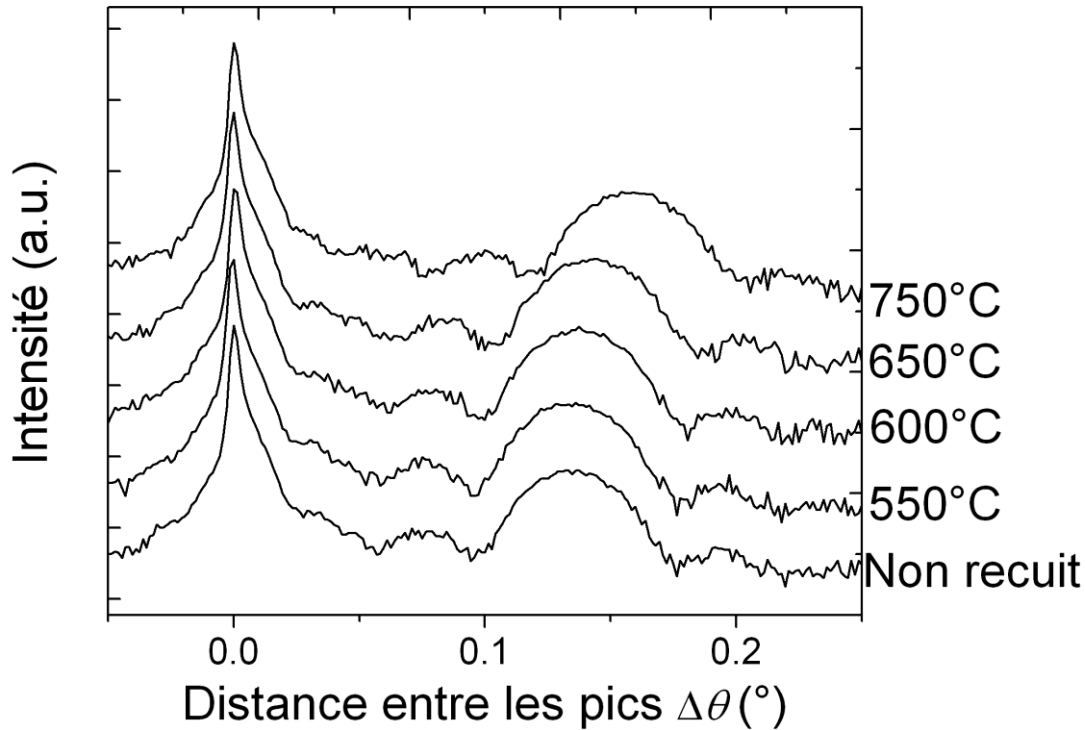


Figure 7.3: Exemple de courbes rayons-X (004) d'un échantillon de $\text{GaN}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ en fonction de la température de recuit où le pic du GaAs est à gauche tandis que le pic de GaNA_s est à droite.

températures supérieures à 650°C , $\Delta\theta$ diminue, indiquant que plus de défauts N-N ou N-As sont créés [96].

Ces résultats démontrent que les atomes de N dans le GaNA_s ne sont pas substitutionnels après la croissance ou le sont seulement partiellement. Lors du recuit, il y en a plus qui le deviennent. La présence d'Al semble permettre à plus d'atomes de N d'être substitutionnels, mettant ainsi plus d'atomes de N en mode actif dès la croissance [55,126]. C'est pourquoi le recuit n'influence pas de façon significative les alliages avec Al. Ceci expliquerait également pourquoi la variation de $\Delta\theta$ est la plus faible pour la concentration d'Al la plus élevée.

7.3.2 Effet du recuit sur les propriétés optiques de l'AlGaNA_s

L'effet du recuit sur la PL des échantillons de la section 7.3.1 est étudié ici. Les spectres PL mesurés sur les échantillons recuits de GaNA_s avec 0.8 % de N sont illustrés dans la

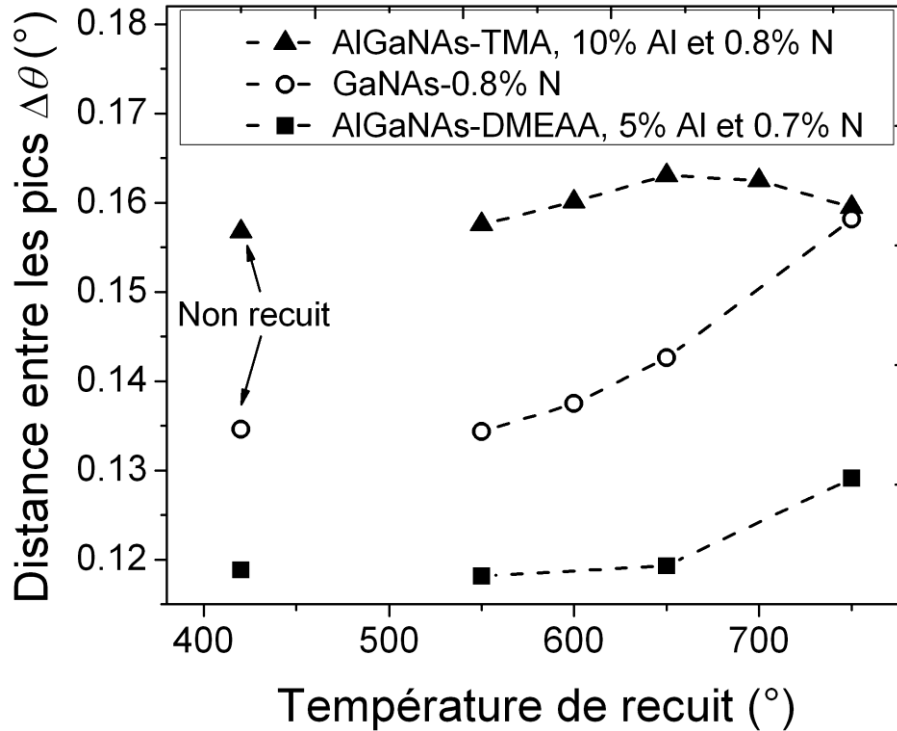


Figure 7.4: Distance entre le pic de la couche de nitrures dilués et celui du substrat de GaAs des courbes rayons-X en fonction de la température de recuit.

Figure 7.6. Nous pouvons voir dans cette figure que le recuit a un impact sur l'intensité du signal et la position du pic.

La Figure 7.5(a) démontre que l'intensité du pic augmente avec la température de recuit à mesure que la densité défauts non-radiatifs diminue [76,80,81,84,85,96,194]. L'intensité augmente jusqu'à deux ordres de grandeur après un recuit à 750°C. De plus, le pic se déplace vers le bleu à mesure que la température de recuit augmente de 550°C à 750°C (Figure 7.5(b)). Ceci est dû à la réorganisation atomes de N par interdiffusion et la disparition d'états localisés créés par les agrégats de N [131–134]. Ces observations sont en accord avec l'augmentation de la concentration de N_{As} après recuit observée par rayons-X dans la section précédente. Après un recuit à plus haute température, l'intensité du pic de PL diminue et le pic se déplace vers les plus hautes énergies à mesure que de nouveaux défauts E1 se forment [96]. Notre GaNaNs suit la tendance attendue d'après la section 2.8.

Les spectres de PL en fonction de la température de recuit, mesurés sur les échantillons d'AlGaNaNs crus avec le TMA et le DMEAA, sont présentés dans la Figure 7.7. L'effet du recuit sur le spectre PL est négligeable dans les deux cas, et aucune tendance distincte ne

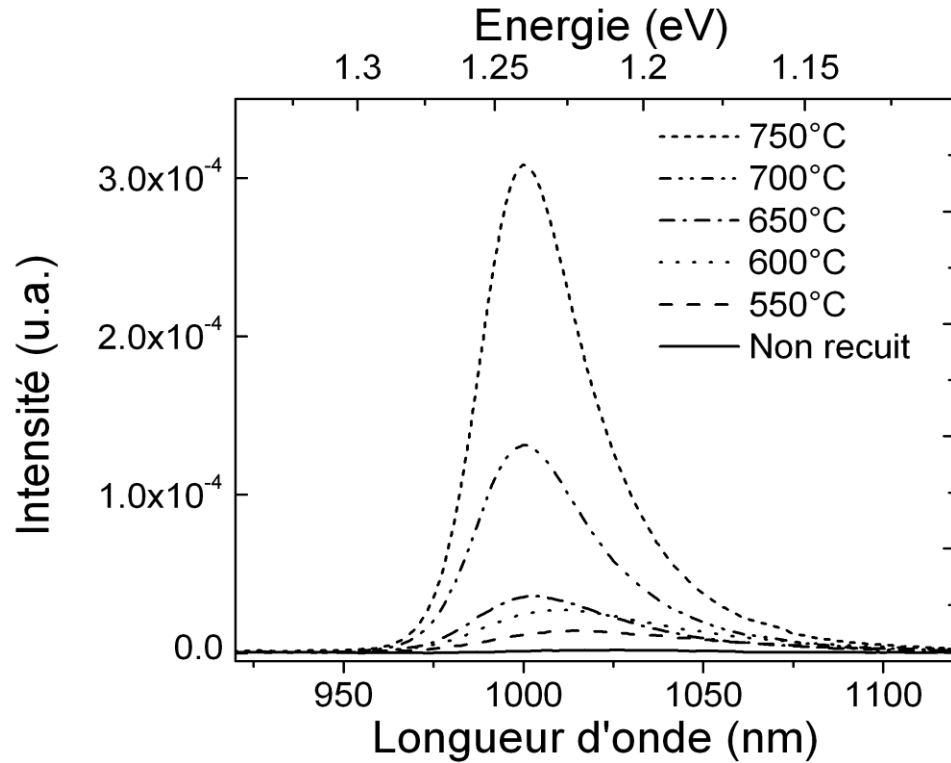


Figure 7.6: Spectres PL d'un échantillon de $\text{GaN}_{0.0085}\text{As}_{0.9915}$ après des recuits à différentes températures.

peut être observée. Les mesures rayons-X montraient une augmentation de la concentration de N_{As} avec les deux sources d'Al. Cependant, aucun déplacement du pic n'est observé ici. Ceci renforce notre hypothèse que le pic que nous mesurons est dû à un défaut radiatif et

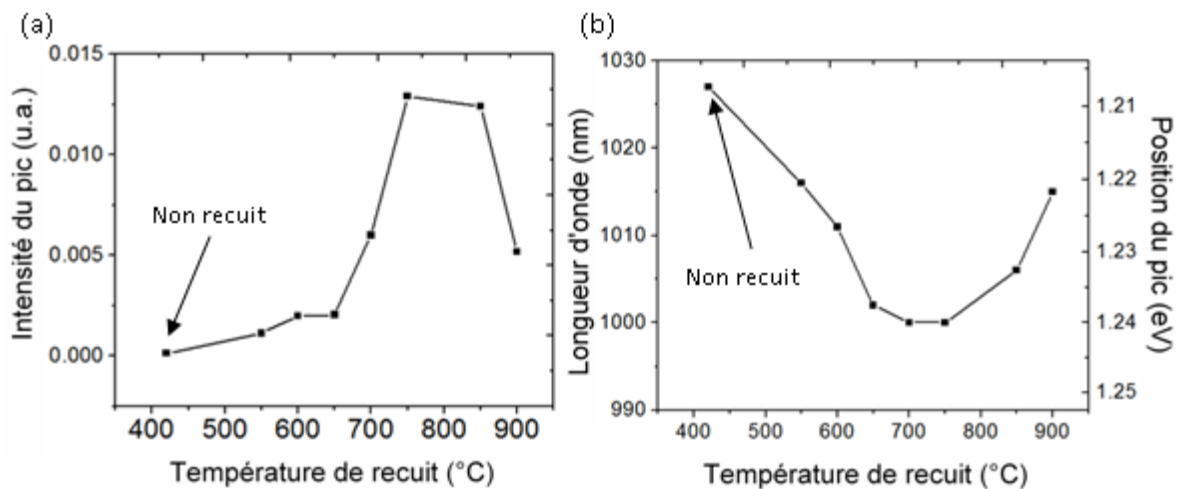


Figure 7.5: (a) Intensité et (b) position du pic de PL mesurée sur les échantillons de GaNaNs en fonction de la température de recuit.

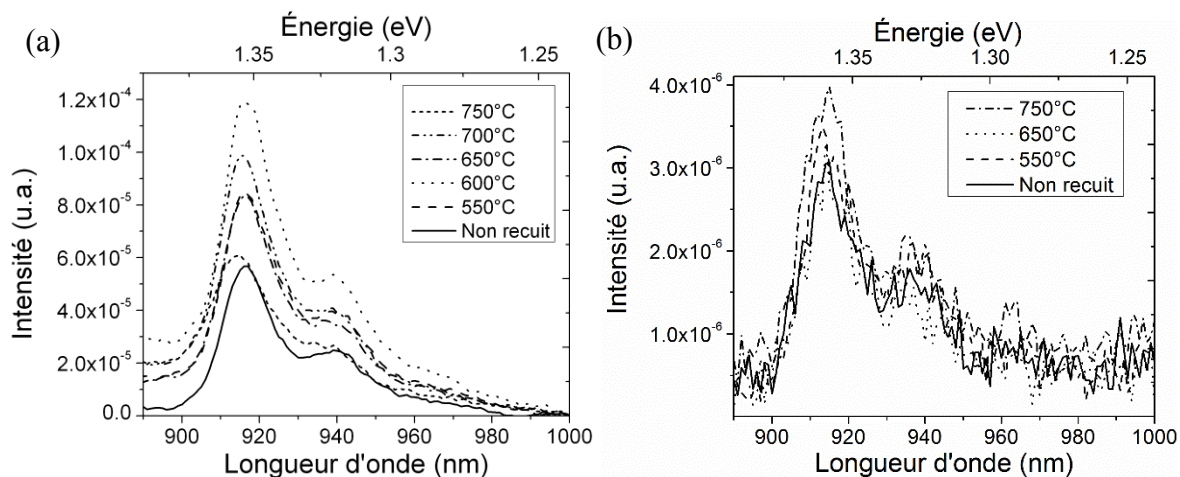


Figure 7.7: Spectres PL d'échantillons d'AlGaNaNs recuits crus avec (a) du TMA et (b) du DMEAA.

non au bandgap. Ce défaut ne semble pas être influencé par le recuit. L'intensité du pic est trop faible pour faire une étude en température afin d'en étudier la nature.

7.4 Discussion

Afin de mieux comprendre les performances optoélectroniques, des mesures SIMS ont été effectuées sur un échantillon non recuit d'AlGaNaNs avec $\sim 5\%$ d'Al et 0.7% de N. Les courbes obtenues sont illustrées dans la Figure 7.8. Dans un premier temps, on détecte la présence de N et d'Al dans les couches avec des concentrations respectives de 7×10^{19} atomes/cm³ et de 5% , ce qui est en accord avec nos calibrations. Par ailleurs, nous mesurons de fortes concentrations de C (2×10^{19} atomes/cm³), de H (3×10^{19} atomes/cm³) et d'O (1×10^{18} atomes/cm³). Les profils de C et de H montrent une tendance similaire avec un facteur de ~ 2 entre eux, suggérant que le C et le H entrent ensemble dans la couche, peut-être sous forme de CH_x (x entre 1 et 2). Les profils de N et d'O démontrent des tendances comparables, avec une légère diminution vers la surface. Ceci suggère que le N et O entrent aussi ensemble dans la couche et indiquer que l'O provient de la source de N, le DMHy. La concentration de Si dans la couche est identique à celle présente dans le buffer et dans le substrat, et donc négligeable.

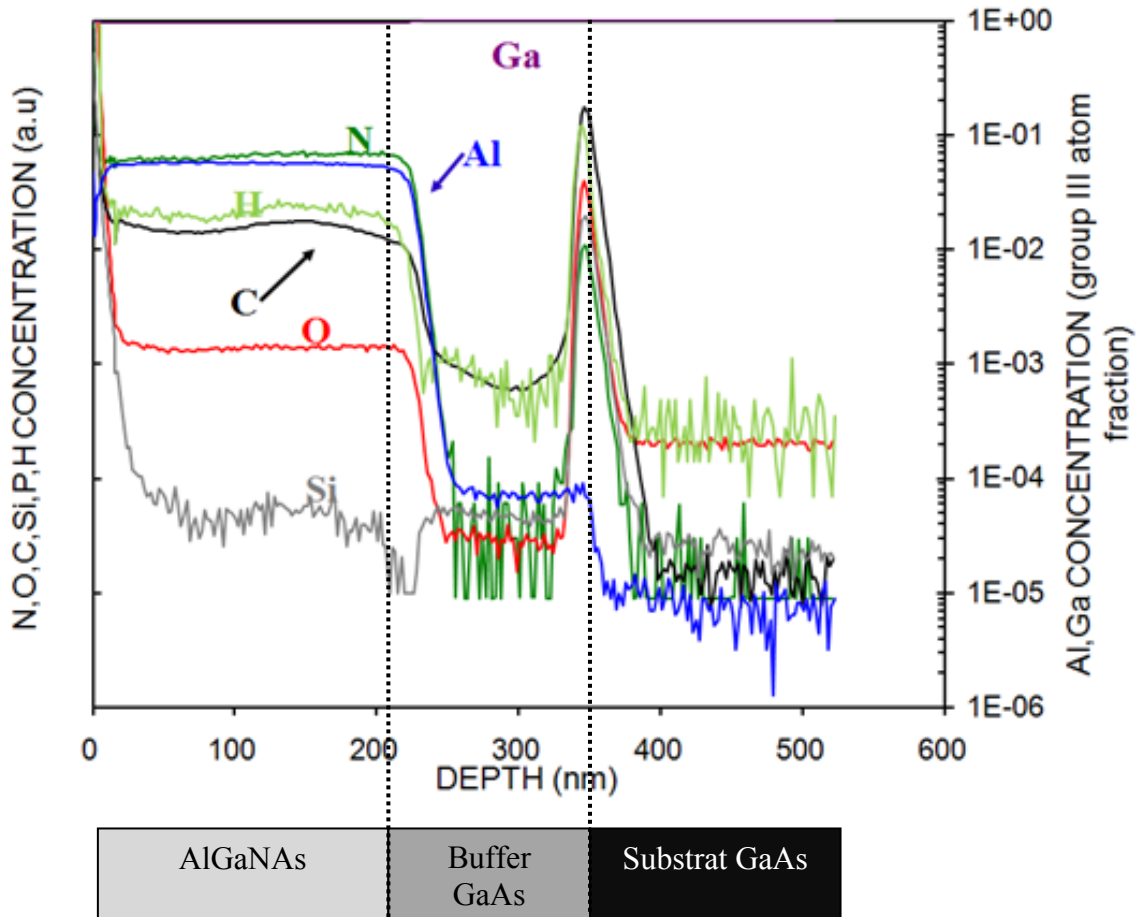


Figure 7.8: Mesures SIMS prises sur un échantillon d'AlGaNaNs. La structure de l'échantillon est également représentée.

Les concentrations élevées de C et de H nous permettent d'expliquer les résultats d'Effet Hall décrits dans la section 7.1. Ainsi, avant le recuit, des complexes N-C et N-H- V_{Ga} , schématisés dans la Figure 7.9(a), sont présents dans nos couches. Les complexes N-H- V_{Ga} et N-C créent un niveau profond dans la bande interdite (Figure 7.10). Ainsi, la liaison pendante causée par la lacune de Ga génère un trou libre qui ne pourra pas se jumeler avec un électron, augmentant ainsi la densité d'accepteurs dans la couche. Cependant, la présence de défauts N-C va contrecarrer cet effet en piégeant les trous créés par les complexes N-H- V_{Ga} . Les complexes N-C donnent naissance à des défauts profonds, plus près de la bande de valence que les défauts N-H- V_{Ga} .

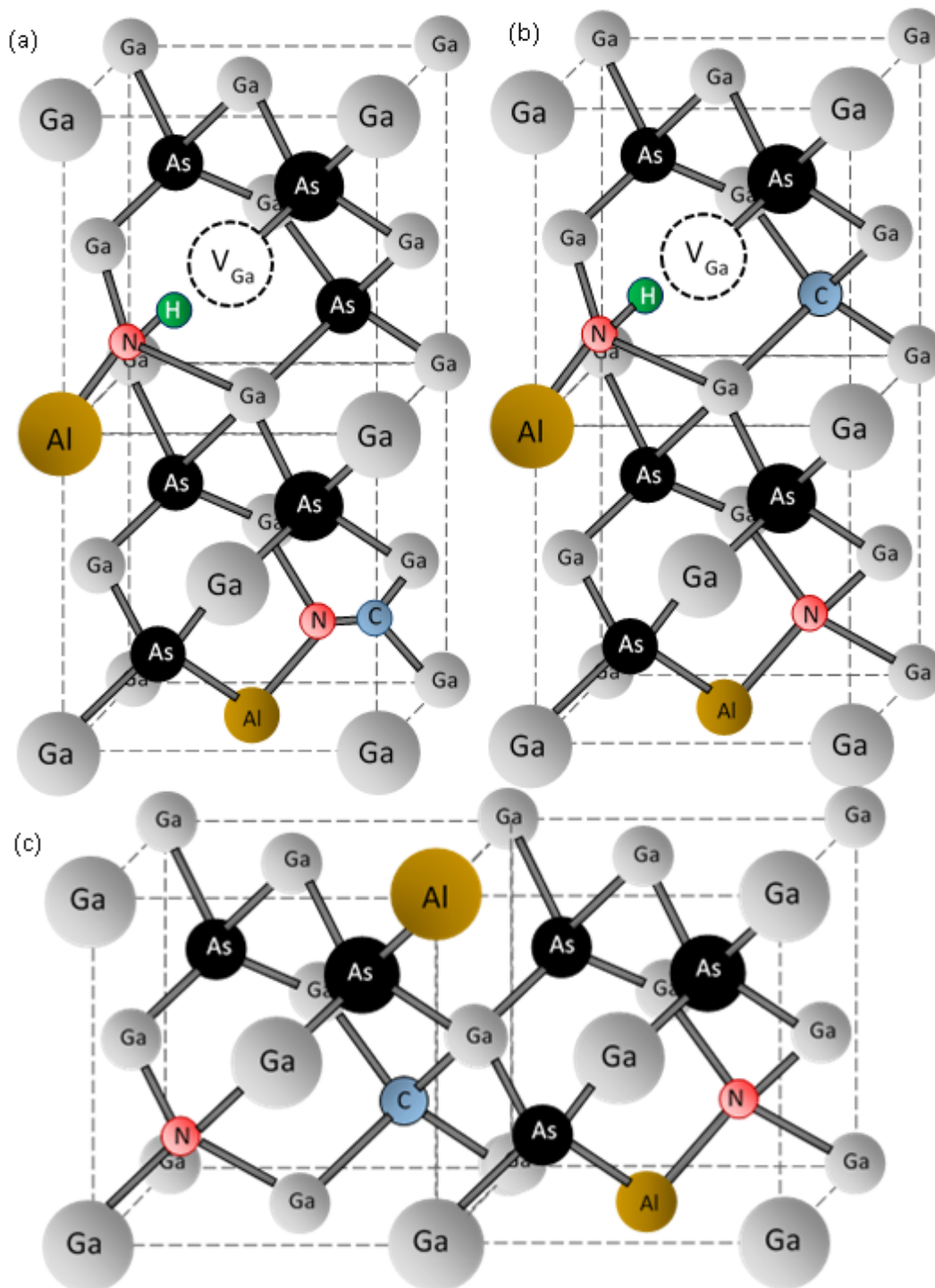


Figure 7.9: Schéma de la structure cristalline (a) avant recuit et (b) après recuit et séparation des complexes N-C et (c) après recuit et séparations des complexes N-C et N-H- V_{Ga} . Pour des raisons d'illustration, les deux défauts sont représentés dans deux mailles côte à côte.

Le trou créé par le complexe N-H- V_{Ga} est alors piégé par le complexe N-C (Figure 7.10(a)).

Après le recuit (Figure 7.9(b)) la densité de complexes N-C diminue. La densité de porteurs mesurée va augmenter par les effets combinés de la diminution de la densité de complexes N-C qui ne piègent plus les trous créés par les défauts N-H- V_{Ga} (Figure 7.10(b)) et l'augmentation de la concentration de C substitutionnels, qui deviennent alors actif et participent au dopage de la couche. Si la densité de défaut N-H- V_{Ga} est également réduite par le recuit (Figure 7.9(c)), le dopage de la couche sera plus faible que si elle reste constante [41,90,91]. Ces mesures démontrent également que le fort dopage causé par le C n'a pas pu être évité en changeant de source d'Al.

Comme nous l'avons vu dans la section 24, les défauts N-C agissent comme des centres de recombinaison radiative dans le GaNaNs par CBE, donnant naissance à des pics de PL [70,82,94]. Le pic que nous mesurons à ~ 920 nm sur nos échantillons d'AlGaNaNs par PL n'est pas influencé par le recuit (Figure 7.7), tandis que les mesures Effet Hall suggèrent que la densité de complexes N-C diminue après un recuit. Celui-ci ne peut ainsi pas être attribué à la présence de C. Il pourrait être dû à la présence d'O dans nos couches. En effet, un piège profond à trous lié à l'O a été détecté dans le GaNaNs à $\sim E_V + 0.6$ eV, agissant comme des centres de recombinaison [195,196]. Ce piège a cependant été identifié comme étant un centre de recombinaison non-radiative [195]. De plus, le pic à 920 nm

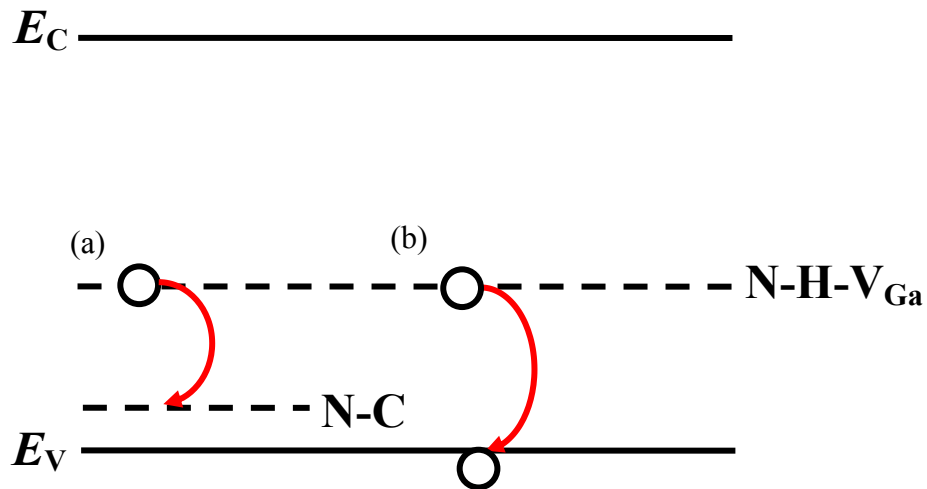


Figure 7.10: Schéma de la structure de bande de l'AlGaNaNs quand (a) un défaut N-H- V_{Ga} créé un trou qui se retrouve piégé par un défaut N-C et (b) il n'y a pas de défaut N-C pour piéger le trou créé par le défaut N-H- V_{Ga} .

n'est pas observé dans le GaNAs, ni dans l'AlGaAs, quelle que soit la source d'Al utilisée. Il est donc causé par la présence d'Al, de N et d'O dans le cristal. Des causes possibles pourraient être la formation de complexes Al-O-N agissant comme des centres de recombinaison radiative.

7.5 Conclusion

En conclusion, nous avons étudié les propriétés électriques et optiques de l'AlGaAs. La mobilité de l'AlGaAs est plus faible que celle du GaNAs crû par CBE rapportée dans la littérature pour la même valeur de la bande interdite. De plus, après croissance, la densité de porteurs est très faible. Des mesures SIMS démontrent une contamination élevée de C, H, et O dans les couches, connue pour créer des défauts profonds dans les alliages nitrures dilués. Après le recuit, la densité de défauts liés au C et au H diminue, ce qui améliore la qualité de la couche. Une mobilité plus élevée est obtenue quand le DMEAA est utilisé comme source d'Al au lieu du TMA.

Les spectres PL des échantillons d'AlGaAs démontrent un pic à ~ 920 nm qui ne se déplace pas quand la concentration de N varie et qui n'est pas influencé par le recuit. Une étude structurale révèle une variation dans la concentration de N substitutionnels, ce qui n'est pas en accord avec les résultats PL. Ceci suggère que le pic est dû à un défaut radiatif dont nous ignorons encore la nature, mais qui pourrait être causé par la présence de complexes Al-O-N dans les couches, ou d'autres défauts liés à la présence d'Al, de O et de N dans le même alliage.

Les performances optoélectroniques des alliages AlGaAs pourraient être améliorées. Il est important de réduire les contaminations en C, H et O. Plusieurs options sont possibles. Il faudrait optimiser les conditions de croissances, en réduisant le taux de croissance et en utilisant un flux modulé. Il faut cependant noter que la surface des échantillons mesurés ici est blanchâtre et rugueuse. Nous ignorons encore l'origine de ce phénomène, mais nous avons pu l'observer sur divers échantillons et différents alliages. Nous soupçonnons qu'il est dû à une contamination dans le réacteur. De plus, les sources d'Al utilisées ici ne sont pas idéales. La source de DMEAA est instable et pourrait être partiellement décomposée, tandis que le TMA induit une forte concentration de C. Je

suggère pour la suite de ce projet de refaire ces échantillons dans un réacteur propre, avec une autre source d'Al, ou par une autre méthode de croissance comme le MBE ou le MOCVD. Une étude DLTS serait également intéressante pour étudier les défauts présents dans l'AlGaNaNs et identifier la nature du pic observé en PL.

CHAPITRE 8 CONCLUSION

Les matériaux à base d'alliages nitrures dilués sont de bons candidats comme couche absorbante pour la quatrième jonction d'une cellule PV MJ InGaP (1.8 eV)/InGaAs (1.42 eV)/Ge (0.67 eV). L'ajout de N permet de réduire la bande interdite jusqu'à la valeur désirée (~ 1 eV) tandis que la concentration d'In peut être ajustée pour préserver l'accord de maille avec le Ge. Les pertes d'énergies par thermalisation des photoporteurs causée par la différence de bandgap entre le Ge (0.67 eV) et le GaAs (1.42 eV) pourraient ainsi être réduites, augmentant l'efficacité de la cellule solaire MJ. Cependant, les performances de ce matériau sont réduites par l'apparition de défauts structuraux créés par l'introduction de N dans le cristal. Ceux-ci diminuent considérablement le temps de vie, la mobilité et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. De plus, la faible efficacité d'incorporation de N engendre une utilisation élevée de précurseur de N. Le gap de miscibilité de GaN et du GaAs induit une séparation de phase et détériore la qualité cristalline du matériau.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié pour la première fois l'effet de l'Al sur les propriétés des alliages nitrures dilués pour des applications photovoltaïques. Le CBE, méthode prometteuse pour le développement d'alliages nitrures dilués, a été utilisé. Nous avons démontré que l'ajout de faibles concentrations d'Al de 5, 10 et 15 % permet d'augmenter de façon significative l'efficacité d'incorporation du N en utilisant du DMHy comme précurseur de N. L'optimisation de la température de croissance a révélé qu'entre 400°C et 440°C, la meilleure qualité cristalline est obtenue tandis que l'incorporation de N est maximisée. Une étude morphologique a démontré qu'un mode de croissance 2D est maintenu dans cette gamme de température. Pour des températures plus basses, la concentration de N et la qualité cristalline se détériorent à cause des effets combinés de défauts ponctuels apparaissant dans le GaAs et la pyrolyse incomplète de DMHy. À plus haute température, ils se détériorent à cause de la désorption du DMHy. Des structures 3D, possiblement dues à de la séparation de phase, apparaissent également à des températures supérieures à 440°C.

Nous avons également démontré que la présence d'Al distribue de façon plus homogène les atomes de N dans la couche, réduisant ainsi la taille des agrégats et la séparation de phase. Une étude optique démontre que la bande interdite de l'AlGaNaNs suit le modèle théorique du BAC, et qu'avec les faibles quantités d'Al utilisées ici, il sera possible d'atteindre la bande interdite de ~ 1 eV avec une plus faible quantité de précurseurs de N, réduisant ainsi le coût de fabrication. Nous avons réduit la bande interdite de l'AlGaNaNs jusqu'à ~ 1.22 eV avec ~ 15 % d'Al et 3.4 % de N.

Nous avons caractérisé les défauts présents dans notre GaNaNs intrinsèque avec 0.4 % de N par DLTS et par Effet Hall. À température ambiante, nous avons mesuré une mobilité de $95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une densité de porteurs de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons démontré que la mobilité est dominée par des défauts dus au N de 80 à 300 K, tandis qu'à plus haute température, elle est dominée par la diffusion par une conductivité mixte. Trois pièges peu profonds agissants comme des niveaux accepteurs ont été identifiés à 116 meV, 18 meV et 16 meV, et attribués à des contaminations en H et C. De plus, deux pièges profonds avec des énergies d'activation de 0.21 eV et 0.35 eV ont été mesurés dans l'intervalle de 80-300K et attribués à des complexes N-H et des antisites As_{Ga} . Nous pensons que le premier défaut est la cause de la forte densité de porteurs mesurée dans la couche.

De même, les mesures de mobilités et de PL sur l'AlGaNaNs sont rapportées ici pour la première fois. Des mesures optiques et électriques préliminaires sur les matériaux élaborés montrent une mobilité inférieure à ce qui a été rapporté dans la littérature, avec des valeurs de $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ avec 5 % d'Al et 0.5 % de N et $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ avec 10 % d'Al et 2 % de N. Une densité de porteurs très faible est mesurée après croissance, mais augmente après un recuit. Les mesures de PL révèlent uniquement un pic à ~ 920 nm, vraisemblablement dû à un défaut qui ne semble pas être affecté par un changement de concentration d'Al ou de N, ni même par un recuit. Des mesures SIMS révèlent une forte contamination des couches en C, H et O. Ces contaminants créent des défauts dans la bande interdite qui détériorent les propriétés optoélectroniques des alliages. Ainsi, l'augmentation de la densité de porteurs mesurée par Effet Hall est attribuée à une réduction des complexes N-C et N-H- V_{Ga} après le recuit. Le pic de PL est attribué à des complexes Al-O-N, mais des études plus poussées sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

Il serait toutefois possible d'améliorer la qualité du matériau en optimisant les conditions de croissance afin de réduire la contamination des couches. Une source différente d'Al, stable et introduisant de faibles concentrations de C et d'O. devrait être utilisée. L'effet de différents précurseurs de N tels que le MMHy pourrait être étudié. Il serait également intéressant de tenter la croissance par flux modulé, déjà connue pour améliorer la qualité des alliages nitrures dilués.

Pour ce qui est des travaux futurs, l'effet de l'In dans les couches d'alliages nitrures dilués à base d'Al devrait être analysé d'un point de vue structural, optique et électrique. Une caractérisation des défauts présents dans l'AlGaNaNs et l'AlGaInNaNs par DLTS et Effet Hall nous permettrait de mieux comprendre le comportement de ces matériaux. Il faudrait également développer des bandgaps plus faibles, jusqu'à ~ 1 eV et calibrer les dopages pour faire des dispositifs tels que des cellules PV. Des analyses de courant induit par faisceau à électron et d'efficacité quantique externe seraient d'un grand intérêt [11,72,197]. Ce matériau pourrait aussi avoir des applications dans le domaine des térahertz [198], ou bien être utilisé pour compenser la contrainte de boîtes quantiques d'InAs [199].

ANNEXE A – CALIBRATIONS

A.1 Calibrations de l'AlGaAs avec le DMEAA

La pression de DMEAA nécessaire pour atteindre une concentration d'Al donnée dans l'AlGaAs est déterminée en mesurant la concentration d'Al dans des échantillons d'AlGaAs. Pour ce faire, des échantillons de 200 nm d'AlGaAs ont été crûs avec une pression de ~1 torr de TEGa tandis que la pression de DMEAA a été variée de 0.5 à 1 torr. Les croissances ont été faites à la température optimale pour la croissance d'AlGaAs, 420°C, comme nous l'avons vu dans le CHAPITRE 4. La présence d'Al ne varie que très légèrement la constante de maille du GaAs. La concentration d'Al est donc difficile à déterminer avec la mesure rayons-X. Cependant, la bande interdite du GaAs varie avec la concentration d'Al, en suivant l'Éq. (2.11).

La position de la bande interdite est déterminée à l'aide de mesure PL, comme nous l'avons expliqué dans le CHAPITRE 3. Les mesures PL, présentées dans la Figure A.1, ont été effectuées à ~20 K. Un pic d'AlGaAs est bien visible et se déplace avec la pression de DMEAA, indiquant une variation dans la concentration d'Al. Le pic correspond au bandgap à 20 K. La bande interdite à 300 K est alors calculée à l'aide de la relation de Varshni [200]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (\text{A.1})$$

où α et β sont des constantes qui dépendent du matériau ($\alpha = 5.405 \cdot 10^{-4}$ eV/K et $\beta = 204$ K pour le GaAs) et $E_g(0)$ est la bande interdite à 0 K [28].

En insérant la valeur de la bande interdite à 300 K obtenue dans l'Éq. (2.11), nous obtenons la concentration d'Al dans la couche.

La courbe de la concentration d'Al en fonction de la pression de DMEAA est présentée dans la Figure A.1(b). Ainsi, pour 1 torr de TEGa, une concentration de 10% d'Al est obtenue pour une pression de 0.5 torr de DMEAA. Pour des pressions de TEGa

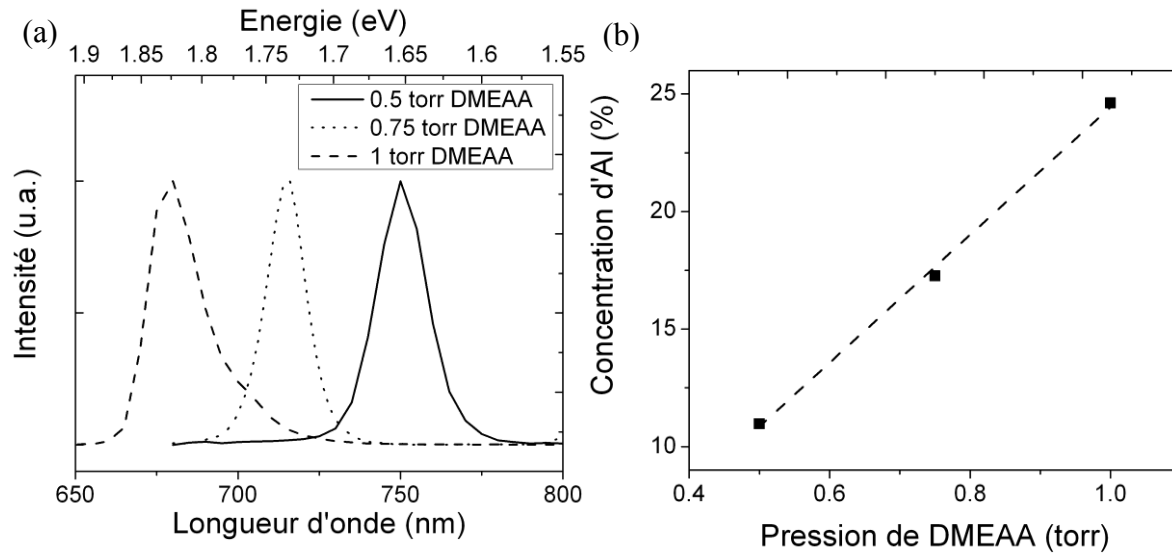


Figure A.1: (a) Spectres PL des échantillons d'AlGaAs crus avec le DMEAA comme source d'Al. (b) Concentration d'Al en fonction de la pression de DMEAA pour une pression de TEGa de 1 torr.

plus élevées, il suffit de multiplier la pression de DMEAA par la pression de TEGa. La même méthode a été utilisée pour calibrer le TMA.

A.2 Calibrations de l'InGaAs avec le TMIIn

Pour compenser l'effet de l'azote dans les alliages nitrures dilués, de l'In est ajouté pour retrouver l'accord de maille avec le GaAs et le Ge. Pour ce faire, il est tout d'abord important de calibrer le flux de TMIIn, c'est-à-dire de déterminer la variation de la concentration d'In avec la pression de TMIIn. Ainsi, plusieurs croissances d'InGaAs ont été faites pour des pressions de TEGa de 1, 3 et 4 torr afin d'étudier l'effet du taux de croissance sur la concentration d'In. Les croissances ont été faites à la température optimale pour la croissance d'AlGaAs, 420°C [174]. La concentration d'In est déterminée à l'aide de mesures rayons-X, suivant la méthode décrite dans le CHAPITRE 3. Pour obtenir des valeurs comparables, l'effet rapport $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ sur la concentration d'In, présenté dans la Figure A.2, est étudié. Nous avons obtenu des concentrations d'In allant de ~0.4 % à

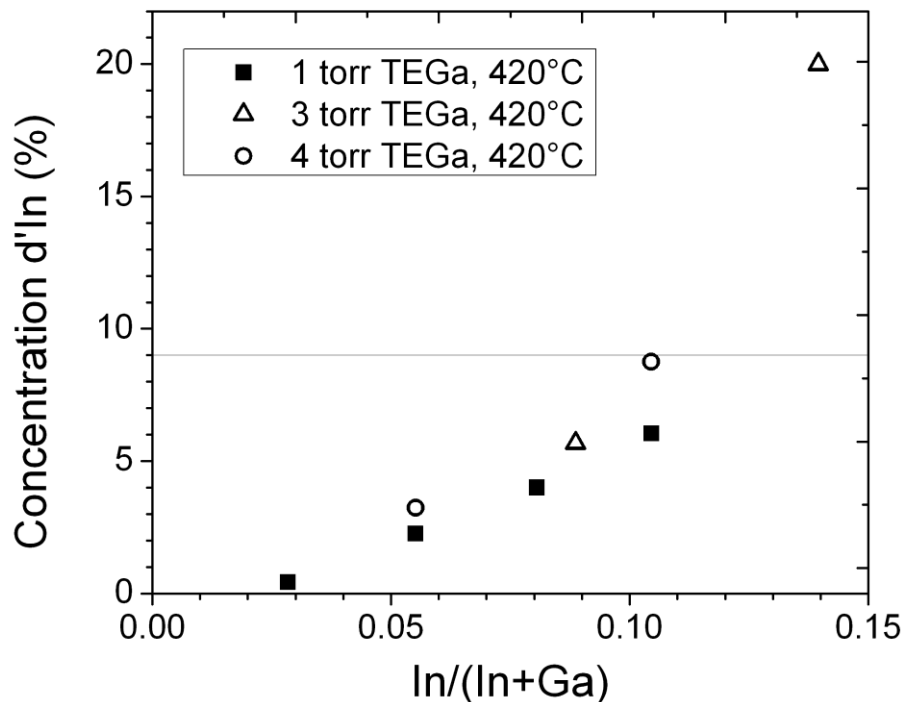


Figure A.2: Concentration d'In en fonction du rapport groupe III ($\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$) pour des pressions de TEGa de 1, 3 et 4 torr.

~20 %. On peut également voir que la concentration d'In augmente de façon non linéaire avec le rapport $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$. De plus, la concentration d'In augmente avec le taux de croissance et la différence devient plus importante pour les plus hautes concentrations d'In.

Pour compenser le désaccord de maille dans l'(Al)GaInNAs, il faut que la concentration d'In soit égale à trois fois la concentration de N. Donc pour obtenir du GaInNAs à ~1 eV en accord de maille avec le Ge, il faut ~3 % de N et ~9 % d'In. Dans le cas de l'AlGaInNAs à ~1 eV avec 10 % d'Al, il faut ~5 % de N et ~15 % d'In, d'après le modèle du BAC. Les calibrations présentées ici nous permettent d'obtenir les concentrations d'In désirées. Il faudrait donc un rapport ($\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$) de ~0.11 et ~0.13 pour obtenir 9 % et 15 % d'In respectivement.

A.3 Calibrations préliminaires de l'AlGaInNAs

La Figure A.3 démontre les mesures rayons-X d'échantillons d'AlGaInNAs avec différentes pressions de TMIn. Ces croissances ont été faites à 420°C pour des pressions de DMEAA et de DMHy constantes correspondant à des concentrations d'Al et de N respectives de ~10 % et ~3.2 % dans l'AlGaInNAs. Nous avons pu réduire l'écart entre les deux pics jusqu'à ~250 arcsec avec une pression de 0.7 torr. Nous avons presque atteint l'accord de maille. Ceci correspond à une concentration d'In de ~9 %. Il y a cependant quelques défis à surmonter pour obtenir de l'AlGaInNAs en accord de maille. Il y a tout d'abord un problème de reproductibilité. En effet, comme nous le voyons dans le Figure A.4, le premier échantillon d'AlGaInNAs de la journée semble donner une plus faible concentration d'In. Nous attribuons cela à une instabilité du flux de TMIn durant la première croissance. L'In doit couvrir les parois de la ligne et ainsi une plus faible concentration est incorporée dans le premier échantillon que dans l'échantillon suivant crû

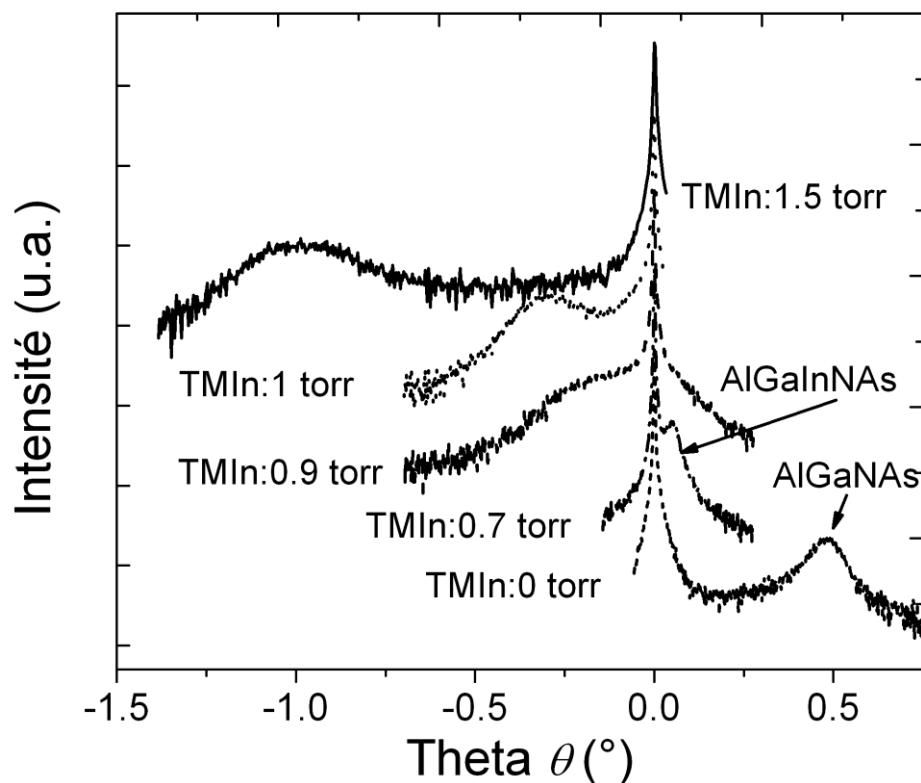


Figure A.3: Courbes rayons-X (004) d'échantillons d'AlGaInNAs crus avec différentes pressions de TMIn.

avec la même pression d'In. Il faudrait toutefois faire plus de journées de croissance pour

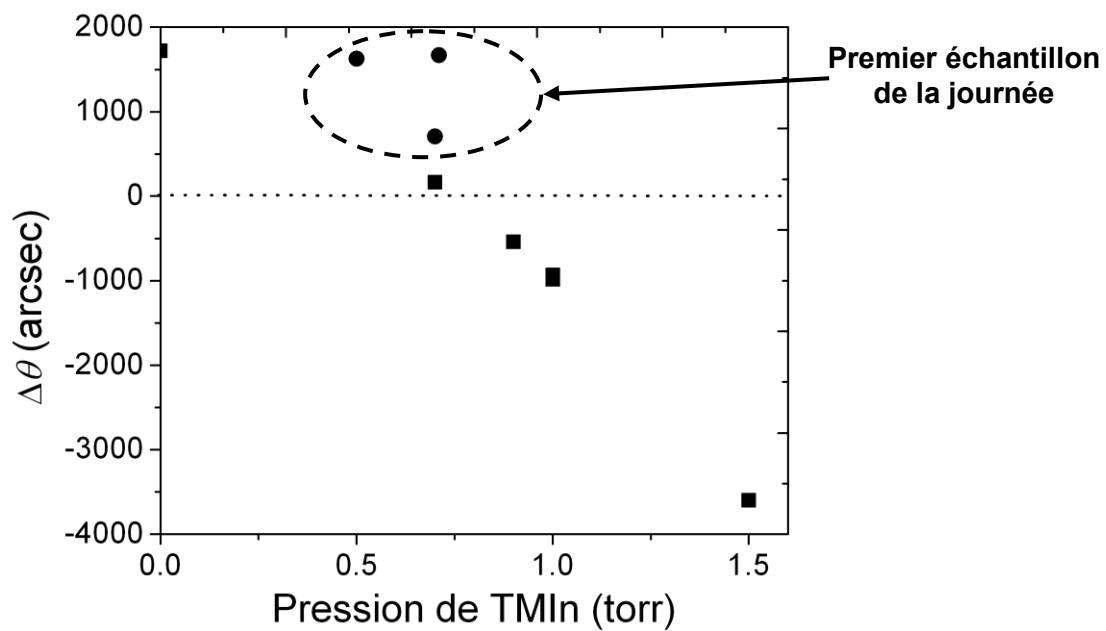


Figure A.4: $\Delta\theta$ en fonction de la pression de TMIn.

confirmer cette hypothèse.

ANNEXE B – CALCUL DES PARAMÈTRES DE MAILLE PAR RAYONS-X

Cette annexe présente trois différentes méthodes permettant de calculer les paramètres de maille dans le plan et hors plan à l'aide de mesures rayons-X. Ceci est également utile pour déterminer si une couche est relaxée.

B.1 Mesures symétriques et asymétriques

Pour calculer les paramètres de maille d'une couche dans la direction perpendiculaire (a_{\perp}) et parallèle (a_{\parallel}) à la surface (001) du substrat, nous pouvons utiliser une mesure rayons-X symétrique (004) et une mesure asymétrique (115) [201,202].

À l'aide de la mesure (004) de l'intensité en fonction de θ , nous pouvons calculer $(da/a)_{\perp}$ en utilisant l'équation [157] :

$$\left(\frac{\Delta a}{a_{GaAs}} \right)_{\perp} = -2 \cot \theta \sin \frac{\Delta \theta}{2}, \quad (\text{B.1})$$

Sachant que [157]:

$$\left(\frac{\Delta a}{a_{GaAs}} \right) = \frac{a_{GaAs} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}}, \quad (\text{B.2})$$

nous pouvons obtenir la valeur de a_{\perp} .

De plus, a_{\parallel} est relié à a_{\perp} par la relation [201]:

$$\Delta \psi = \tan^{-1}(\sqrt{2}/5) - \tan^{-1}(\sqrt{2}a_{\perp}/5a_{\parallel}), \quad (\text{B.2})$$

où $\Delta\psi$ est donné par la distance entre le substrat de GaAs et la couche épitaxiée sur la courbe rayons-X asymétrique (115) de l'intensité en fonction de ω [201]. Si on isole a_{\parallel} on obtient

$$a_{\parallel} = \frac{\sqrt{2}a_{\perp}}{5 \tan(\tan^{-1}(\sqrt{2}a_{\perp}/5a_{\parallel}) - \Delta\psi)}, \quad (\text{B.3})$$

On peut alors calculer $(da/a)_{\parallel}$ à l'aide de l'équation (B.1). Si cette valeur est proche ou égale à 0% (inférieure à 1%), la couche est pseudomorphique. Sinon elle est relaxée.

B.2 Mesures asymétriques seulement

Une autre méthode consiste à utiliser deux mesures asymétriques perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Ainsi, il faut une mesure asymétrique (115) et une autre dans la direction (-1-15) [203].

La séparation angulaire dans la direction (115) est donnée par [203]

$$\Delta\eta_{+} = \Delta\theta + \Delta\psi, \quad (\text{B.4})$$

tandis que dans la direction (-1-15) elle est donnée par [203] :

$$\Delta\eta_{-} = \Delta\theta - \Delta\psi. \quad (\text{B.5})$$

Ainsi on obtient [203]

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\eta_{+} + \Delta\eta_{-}}{2}, \quad (\text{B.6})$$

et

$$\Delta\psi = \frac{\Delta\eta_{+} - \Delta\eta_{-}}{2}. \quad (\text{B.7})$$

Les paramètres de mailles sont alors donnés par les relations suivantes [203] :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = \frac{\sin\theta}{\sin(\theta + \Delta\theta)} \frac{\cos\psi}{\cos(\psi + \Delta\psi)} - 1, \quad (\text{B.8})$$

et

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{ii} = \frac{\sin \theta}{\sin(\theta + \Delta \theta)} \frac{\sin \psi}{\sin(\psi + \Delta \psi)} - 1. \quad (\text{B.9})$$

ANNEXE C – COMMUNICATIONS ASSOCIÉES

À CE DOCTORAT

- **Articles scientifiques**

- G. Kolhatkar, A. Boucherif, C.E. Valdivia, S.G. Wallace, S. Fafard, V. Aimez, et al., Growth optimization and optical properties of AlGaNA_s alloys, J. Appl. Phys. 115 (2013) 163513.
- G. Kolhatkar, A. Boucherif, C.E. Valdivia, S.G. Wallace, S. Fafard, V. Aimez, et al., Al-enhanced N incorporation in GaNA_s alloys grown by Chemical Beam Epitaxy, J. Cryst. Growth. 380 (2013) 256.

- **Présentations à des conférences :**

- G. Kolhatkar, A. Boucherif, S. Fafard, V. Aimez, R. Arès, Structural and Morphological Study of CBE Grown Optimisation and bandgap determination of AlGaNA_s alloys for 4-junction CPV solar cells, Next Generation Solar Photovoltaics Canada 2014, Montreal, Canada (affiche)-(***Prix du public de la meilleur affiche***).
- G. Kolhatkar, A. Boucherif, S. Fafard, V. Aimez, et al., Structural and Morphological Study of CBE Grown (Al)GaNA_s Alloys, MRS 2013, Boston, MA, USA (2013) (affiche)- (***Prix de la présentation étudiante***).
- G. Kolhatkar, A. Boucherif, C.E. Valdivia, S.G. Wallace, S. Fafard, V. Aimez, et al., Morphology Study of GaNA_s and AlGaNA_s Grown by Chemical Beam Epitaxy, NAMBE 2013, Banff, AB, Canada (2013) (oral).

- **Autres contributions non liées à ce projet :**

- Articles scientifiques

- B. Paquette, M. DeVita, A. Turala, G. Kolhatkar, A. Boucherif, A. Jaouad, et al., Optimization of p-doping in AlGaAs grown by CBE using TMA for AlGaAs/GaAs tunnel junctions, *J. Cryst. Growth*. 374 (2013) 1–4.
- G. Kolhatkar, J.F. Wheeldon, C.E. Valdivia, A.W. Walker, S. Fafard, A. Turala, et al., Current–voltage measurements within the negative differential resistance region of AlGaAs/AlGaAs tunnel junctions for high concentration photovoltaics, *Int. J. Nanosci.* 11 (2012) 1240014.

- Articles de conférences

- B. Paquette, M. DeVita, A. Turala, G. Kolhatkar, A. Boucherif, A. Jaouad, et al., Chemical beam epitaxy growth of AlGaAs/GaAs tunnel junctions using trimethyl aluminium for multijunction solar cells, *AIP Conference Proceeding*. 1556 (2013) 48–52.

- Présentations à des conférences

- G. Kolhatkar, M. Wilkins, A. Turala, B. Paquette, A. Boucherif, A. Jaouad, K. Hinzer, V. Aimez et al., GaAs/GaAs Tunnel Junctions Grown by Chemical Beam Epitaxy For Photovoltaic Applications, *Next Generation Solar 2012* (2012) (affiche).
- G. Kolhatkar, M. Wilkins, A. Turala, B. Paquette, A. Boucherif, A. Jaouad, K. Hinzer, V. Aimez, et al., Chemical Beam Epitaxy Growth of GaAs/GaAs Tunnel Junctions for Multi-junction Solar Cells," *International Conference on Concentrating Photovoltaic Systems (CPV-8)*, Toledo, Spain (2012) (affiche).

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] A. Luque, Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011) 031301.
- [2] S. Kurtz, Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry- Technical Report, 2012.
- [3] L. Stoddard, J. Abiecunas, R.O. Connell, Economic, Energy, and Environmental Benefits of Concentrating Solar Power in California, 2006.
- [4] Greenpeace, EPIA, Solar Generation 6: Executive Summary, 2010.
- [5] NREL, How much land will PV need to supply our electricity ?, 2004.
- [6] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8 th, Wiley, 2005.
- [8] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 2003.
- [9] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, et al., 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, *Applied Physics Letters*. 90 (2007) 183516.
- [10] G. Kolhatkar, *Characterisation of high efficiency multi-junction solar cells and tunnel junctions*, University of Ottawa, 2010.
- [11] T. Markvart, L. Castaner, eds., *Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications*, 1st ed., Elsevier, 2003.
- [12] E.L. Ralph, Use of Concentrated Sunlight with Solar Cells for Terrestrial Applications, *Solar Energy*. 10 (1966) 67.
- [13] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [14] R.A. Smith, *Semiconductors*, University Press, Cambridge, 1959.
- [15] J.F. Geisz, D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, *Semiconductor Science and Technology*. 17 (2002) 769.

-
- [16] V. Sabnis, H. Yuen, M. Wiemer, High-efficiency multijunction solar cells employing dilute nitrides, AIP Conference Proceedings. 1477 (2012) 14.
- [17] A.W. Bett, F. Dimroth, G. Siefert, Concentrator Photovoltaics, Springer, 2007.
- [18] W. Guter, J. Schöne, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefert, A. Wekkeli, et al., Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight, Applied Physics Letters. 94 (2009) 223504.
- [19] J.S. Foord, G.J. Davies, W.T. Tsang, eds., Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques, Wiley, Chichester, 1997.
- [20] M. Yamaguchi, T. Warabisako, H. Sugiura, Chemical beam epitaxy as a breakthrough technology for photovoltaic solar energy applications, Journal of Crystal Growth. 136 (1994) 29.
- [21] T. Honda, M. Inagaki, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Improvement of minority-carrier lifetime in GaAsN grown by chemical beam epitaxy, in: 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, Honolulu, HI, 2010: p. 2053.
- [22] H. Suzuki, K. Nishimura, H.S. Lee, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi, Carbon incorporation process in GaAsN films grown by chemical beam epitaxy using MMHy or DMHy as the N source, Thin Solid Films. 515 (2007) 5008.
- [23] J.O. Maclean, D.J. Wallis, T. Martin, M.R. Houlton, A.J. Simons, Nitrogen incorporation into GaAs(N), Al_{0.3}Ga_{0.7}As(N) and In_{0.15}Ga_{0.85}As(N) by chemical beam epitaxy (CBE) using 1,1-dimethylhydrazine, Journal of Crystal Growth. 231 (2001) 31.
- [24] K. Takahashi, Y. Tomomura, H. Ikeda, H. Kawanishi, Molecular-beam epitaxy of (Al)GaAsN using ammonia as the nitrogen source, Applied Physics Letters. 78 (2001) 1364.
- [25] S. Procz, M. Fiederle, M. Kunzer, K. Köhler, J. Wagner, Band anticrossing in diluted Al_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y (x 0.37, y 0.04), Journal of Applied Physics. 103 (2008) 073103-1.
- [26] W. Guter, A.W. Bett, A. Structures, I – V Characterization of Tunnel Diodes and Multijunction Solar Cells, IEEE Transactions on Electron Devices. 53 (2006) 2216.
- [27] K. Ikeda, H. Xiuxun, B. Bouzazi, GaAsN Grown by Chemical Beam Epitaxy for Solar Cell Application, in: A. Morales-Acevedo (Ed.), Solar Cells-Research and Application Perspectives, InTech, 2013: p. 281.

-
- [28] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M.C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, et al., GaInNAs: a novel material for long-wavelength semiconductor lasers, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 3 (1997) 719.
- [29] M. Weyers, M. Sato, H. Ando, Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers, *Japanese Journal of Applied Physics*. 31 (1992) L853.
- [30] W. Shan, K.M. Yu, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, M.C. Ridgway, Reduction of band-gap energy in GaNAs and AlGaNAs synthesized by N⁺ implantation, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 1410.
- [31] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, et al., Band Anticrossing in GaInNAs Alloys, *Physical Review Letters*. 82 (1999) 1221.
- [32] S. Fahy, A. Lindsay, E.P. O'Reilly, Intrinsic limits on electron mobility in disordered dilute nitride semiconductor alloys, *IEE Proceedings: Optoelectronics*. 151 (2004) 352.
- [33] W. Walukiewicz, K. Alberi, J. Wu, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, Electronic Band Structure of Highly Mismatched Semiconductor Alloys, in: *Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems*, Springer, 2008: p. 65.
- [34] Y.M. Goldberg, *Handbook Series on Semiconductor Parameters, Volume 2*, Word Scientific, London, 1999.
- [35] S.R. Kurtz, D. Myers, J.M. Olson, Projected performance of three- and four-junction devices using GaAs and GaInP, in: *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, IEEE, Anaheim, CA, 1997: p. 875.
- [36] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, 1-eV solar cells with GaInNAs active layer, *Journal of Crystal Growth*. 195 (1998) 409.
- [37] B. Bouzazi, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Analysis of Current Transport Mechanisms in GaAsN Homojunction Solar Cell Grown by Chemical Beam Epitaxy, *IEEE Journal of Photovoltaics*. 3 (2013) 909.
- [38] B.M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S.G. Spruytte, F. Reinhardt, I.C. Kizilyalli, et al., 27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination, in: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, Seattle, WA, 2011: p. 4.
- [39] D.J. Friedman, A.J. Ptak, S.R. Kurtz, J.F. Geisz, J. Kiehl, GaInNAs Junctions for Next-Generation Concentrators: Progress and Prospects, in: *International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, 1-5 May 2005*, Scottsdale, Arizona, 2005.

-
- [40] S. Kurtz, S.W. Johnston, J.F. Geisz, D.J. Friedman, A.J. Ptak, Effect of nitrogen concentration on the performance of Ga_{1-x}In_xNyAs_{1-y} solar cells, 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida. (2005).
- [41] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, B.M. Keyes, Photocurrent of 1 eV GaInNAs lattice-matched to GaAs, *Journal of Crystal Growth*. 195 (1998) 401.
- [42] A.J. Ptak, D.J. Friedman, S. Kurtz, R.C. Reedy, Low-acceptor-concentration GaInNAs grown by molecular-beam epitaxy for high-current p-i-n solar cell applications, *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 94501.
- [43] A.J. Ptak, D.J. Friedman, S. Kurtz, Effects of temperature, nitrogen ions, and antimony on wide depletion width GaInNAs, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 25 (2007) 955.
- [44] A. Freundlich, A. Fotkatzikis, L. Bhusal, L. Williams, A. Alemu, W. Zhu, et al., Chemical beam epitaxy of GaAsN/GaAs multiquantum well solar cell, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 25 (2007) 987.
- [45] G. Vijaya, A. Mehrotra, A. Alemu, A. Freundlich, Multi-Junction solar cell with Dilute Nitride Cascaded Quantum Wells Design, (2011) 1461.
- [46] A. Freundlich, A. Fotkatzikis, L. Bhusal, L. Williams, A. Alemu, W. Zhu, et al., III-V dilute nitride-based multi-quantum well solar cell, *Journal of Crystal Growth*. 301-302 (2007) 993.
- [47] G. Krishna Vijaya, A. Alemu, A. Freundlich, Modeling of 1 eV dilute nitride multi-quantum well solar cell, in: 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Ieee, Honolulu, HI, 2010: p. 000380.
- [48] J.S. Harris, R. Kudrawiec, H.B. Yuen, S.R. Bank, H.P. Bae, M.A. Wistey, et al., Development of GaInNAsSb alloys: Growth, band structure, optical properties and applications, *Physica Status Solidi (B)*. 244 (2007) 2707.
- [49] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, B.E. Hammons, InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs, *Applied Physics Letters*. 74 (1999) 729.
- [50] N. Miyashita, Y. Shimizu, N. Kobayashi, Y. Okada, M. Yamaguchi, Fabrication of GaInNAs-based Solar Cells for Application to Multi-junction Tandem Solar Cells, in: Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Ieee, 2006: p. 869.

-
- [51] A. Aho, A. Tukiainen, V. Korpijärvi, V. Polojärvi, Comparison of GaInNAs and GaInNAsSb Solar Cells Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, in: AIP Conference Proceedings, Toledo, Spain, 2012.
- [52] D. Jackrel, A. Ptak, S. Bank, H. Yuen, M. Wistey, D. Friedman, et al., GaInNAsSb Solar Cells Grown by Molecular Beam Epitaxy, 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference. (2006) 783.
- [53] Y. Ohshita, H. Suzuki, N. Kojima, T. Tanaka, T. Honda, M. Inagaki, et al., Novel material for super high efficiency multi-junction solar cells, Journal of Crystal Growth. 318 (2011) 328.
- [54] T. Honda, K. Ikeda, M. Inagaki, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, et al., Effect of Low Growth Rate in Chemical Beam Epitaxy on Carrier Mobility and Lifetime of p-GaAsN Films, Japanese Journal of Applied Physics. 50 (2011) 08KD06–1.
- [55] M. Inagaki, S. Kimura, K. Ikeda, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Effect of N-induced scattering centers on electron mobility in CBE grown GaAsN films, in: 37 Th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, WA, 2011: p. 493.
- [56] B.M. Keyes, J.F. Geisz, P.C. Dippo, R. Reedy, Optical Investigation of GaNAs, in: National Center for Photovoltaics Program Review Meeting, Denver, CO, 1998: p. 1.
- [57] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, C.H. Seager, R.M. Sieg, E.D. Jones, Minority carrier diffusion, defects, and localization in InGaAsN, with 2% nitrogen, Applied Physics Letters. 77 (2000) 400.
- [58] K. Takeuchi, T. Miyamoto, T. Kageyama, F. Koyama, K. Iga, Chemical Beam Epitaxy Growth and Characterization of GaNAs/GaAs, Japanese Journal of Applied Physics. 37 (1998) 1603.
- [59] D.J. Friedman, S.R. Kurtz, Breakeven criteria for the GaInNAs junction in GaInP/GaAs/GaInNAs/Ge four-junction solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 10 (2002) 331.
- [60] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume, Gas-Source Molecular Beam Epitaxy of GaN_xAs_{1-x} Using a N Radical as the N Source, Japanese Journal of Applied Physics. 33 (1994) L1056.
- [61] S.B. Zhang, S.-H. Wei, Nitrogen Solubility and Induced Defect Complexes in Epitaxial GaAs:N, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1789.
- [62] K. Nishimura, H. Suzuki, K. Saito, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi, Electrical properties of GaAsN film grown by chemical beam epitaxy, Physica B: Condensed Matter. 401-402 (2007) 343.

-
- [63] H. Kowaki, K.-H. Lee, T. Kojima, M. Inagaki, K. Ikeda, B. Bouzazi, et al., Optical DLTS for the study of recombination centers in GaAsN grown by chemical beam epitaxy, *AIP Conference Proceedings*. 41 (2013) 41.
- [64] W.M. Chen, I.A. Buyanova, C.W. Tu, H. Yonezu, Point defects in dilute nitride III-N-As and III-N-P, *Physica B: Condensed Matter*. 376-377 (2006) 545.
- [65] D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Pan, F. Koyama, K. Iga, Miscibility gap calculation for $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{NyAs}_{1-y}$ including strain effects, *Journal of Crystal Growth*. 196 (1999) 67.
- [66] N.Q. Thinh, I.A. Buyanova, P.N. Hai, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu, Signature of an intrinsic point defect in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, *Phys. Rev. B*. 63 (2001) 33203.
- [67] A.J. Ptak, S.W. Johnston, S. Kurtz, D.J. Friedman, W.K. Metzger, A comparison of MBE- and MOCVD-grown GaInNAs, *Journal of Crystal Growth*. 251 (2003) 392.
- [68] K. Nishimura, H. Suzuki, K. Saito, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi, et al., Carbon Reduction in GaAsN Thin Films by Flow-Rate-Modulated Chemical Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*. 47 (2008) 2072.
- [69] M. Yamaguchi, B. Bouzazi, H. Suzuki, K. Ikeda, N. Kojima, Y. Ohshita, III-V-N Materials for Super High-Efficiency Multijunction Solar Cells, in: *AIP Conference Proceedings*, 2012: p. 24.
- [70] H. Suzuki, K. Nishimura, K. Saito, T. Hashiguchi, Y. Ohshita, N. Kojima, et al., Effects of Residual Carbon and Hydrogen Atoms on Electrical Property of GaAsN Films Grown by Chemical Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*. 47 (2008) 6910.
- [71] K. Saito, K. Nishimura, H. Suzuki, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Hydrogen reduction in GaAsN thin films by flow rate modulated chemical beam epitaxy, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 3517.
- [72] S. Tanaka, A. Moto, M. Takahashi, T. Tanabe, S. Takagishi, M. Takahashi, et al., Spatial distribution of deep level traps in GaNAs crystals, *Journal of Crystal Growth*. 221 (2000) 467.
- [73] B. Bouzazi, K. Nishimura, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Properties of Chemical Beam Epitaxy grown $\text{GaAs}_{0.995}\text{N}_{0.005}$ homo-junction solar cell, *Current Applied Physics*. 10 (2010) S188.
- [74] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, A recombination center in p-type GaAsN grown by chemical beam epitaxy, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (2011) 281.

-
- [75] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Double carriers pulse DLTS for the characterization of electron-hole recombination process in GaAsN grown by chemical beam epitaxy, *Physica B: Condensed Matter*. 406 (2011) 1070.
- [76] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Nitrogen related defects and their effect on the electrical properties of GaAsN grown by chemical beam epitaxy, in: 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, Seattle, WA, 2011: p. 000454.
- [77] B. Bouzazi, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Analysis of defects in GaAsN grown by chemical beam epitaxy on high index GaAs substrates, *AIP Conference Proceedings*. 30 (2013) 30.
- [78] A. Khan, J. Gou, M. Imazumi, M. Yamaguchi, Interaction of electron irradiation with nitrogen-related deep levels in InGaAsN, *Applied Physics Letters*. 91 (2007) 43503.
- [79] A. Khan, D.A. Rahman, S. Alsharif, J. Gou, A. Gapud, T. Sasaki, et al., Thermal annealing study of radiation induced defects in nitride-based multi-junction solar cell structures using Deep Level Transient Spectroscopy, in: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, Honolulu, HI, 2010: p. 2560.
- [80] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Nitrogen-Related Recombination Center in GaAsN Grown by Chemical Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*. 49 (2010) 51001.
- [81] A. Khan, S.R. Kurtz, S. Prasad, S.W. Johnston, Evolution of defect complexes in InGaAsN, in: 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, Lake Buena Vista, FL, 2005: p. 731.
- [82] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Investigation of lattice defects in GaAsN grown by chemical beam epitaxy using deep level transient spectroscopy, in: L.A. Kosyachenko (Ed.), *Solar Cells- New Aspects and Solutions-*, InTech, 2011: p. 489.
- [83] B. Bouzazi, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Effect of electron and proton irradiation on recombination centers in GaAsN grown by chemical beam epitaxy, *Current Applied Physics*. 13 (2013) 1269.
- [84] P. Krispin, V. Gambin, J.S. Harris, K.H. Ploog, Nitrogen-related electron traps in Ga(As,N) layers ($\leq 3\%$ N), *Journal of Applied Physics*. 93 (2003) 6095.
- [85] S.. Spruytte, M.. Larson, W. Wampler, C.. Coldren, H.. Petersen, J.. Harris, Nitrogen incorporation in group III–nitride–arsenide materials grown by elemental source molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*. 227-228 (2001) 506.

-
- [86] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Properties of a Nitrogen-Related Hole Trap Acceptor-Like State in p-Type GaAsN Grown by Chemical Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*. 49 (2010) 121001.
- [87] B. Bouzazi, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Capacitance–voltage and current–voltage characteristics for the study of high background doping and conduction mechanisms in GaAsN grown by chemical beam epitaxy, *Journal of Alloys and Compounds*. 552 (2013) 469.
- [88] T. Tanaka, H. Suzuki, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, G. Kibanadai-nishi, Identification of N-H related defects in GaAsN grown by chemical beam epitaxy, in: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, Honolulu, HI, 2010: p. 2120.
- [89] S. Wada, T. Tanaka, M. Inagaki, K. Ikeda, N. Kojima, Y. Ohshita, et al., Identification of hydrogen incorporation into GaAsN by growth with deuterated precursors, in: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, Seattle, WA, 2011: p. 560.
- [90] A. Janotti, S.-H. Wei, S. Zhang, S. Kurtz, C. Van de Walle, Interactions between nitrogen, hydrogen, and gallium vacancies in GaAs_{1-x}N_x alloys, *Physical Review B*. 67 (2003) 161201–1.
- [91] A. Janotti, S. Zhang, S.-H. Wei, C. Van de Walle, Effects of Hydrogen on the Electronic Properties of Dilute GaAsN Alloys, *Physical Review Letters*. 89 (2002) 086403.
- [92] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, et al., Structural changes during annealing of GaInAsN, *Applied Physics Letters*. 78 (2001) 748.
- [93] J.-H. Lee, H. Suzuki, X. Han, K. Honda, T. Tanaka, J.-H. Hwang, et al., Relation between N–H complexes and electrical properties of GaAsN determined by H implantation, *Current Applied Physics*. 10 (2010) S431.
- [94] M. Inagaki, H. Suzuki, A. Suzuki, K. Mutaguchi, A. Fukuyama, N. Kojima, et al., Shallow Carrier Trap Levels in GaAsN Investigated by Photoluminescence, *Japanese Journal of Applied Physics*. 50 (2011) 04DP14.
- [95] C. V. Reddy, S. Fung, C.D. Beling, Nature of the bulk defects in GaAs through high-temperature quenching studies, *Physical Review B*. 54 (1996) 11290.
- [96] B. Bouzazi, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Effect of Thermal Stress on a N-Related Recombination Center in GaAsN Grown by Chemical Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*. 51 (2012) 02BP02.

-
- [97] P. Krispin, S.G. Spruytte, J.S. Harris, K.H. Ploog, Origin and annealing of deep-level defects in p-type GaAs/Ga(As,N)/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics*. 89 (2001) 6294.
- [98] S.W. Johnston, S.R. Kurtz, Comparison of a dominant electron trap in n-type and p-type GaNAs using deep-level transient spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 24 (2006) 1252.
- [99] W.M. McGee, P.A. Bone, R.S. Williams, T.S. Jones, Atomic scale morphology of thin GaNAs films: Effects of nitrogen content and growth temperature, *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 181905.
- [100] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Electronic structure and phase stability of GaAs_{1-x}N_x alloys, *Physical Review. B, Condensed Matter*. 51 (1995) 10568.
- [101] Y. Sun, M. Yamamori, T. Egawa, H. Ishikawa, Three Growth-Temperature-Dependent Regions for Nitrogen Incorporation in GaNAs Grown by Chemical Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*. 43 (2004) 2409.
- [102] S. Makino, T. Miyamoto, M. Ohta, T. Kageyama, Y. Ikenaga, F. Koyama, et al., Growth characteristics of GaInNAs/GaAs quantum dots by chemical beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*. 251 (2003) 372.
- [103] S. Kurtz, R. Reedy, G.D. Barber, J.F. Geisz, D.J. Friedman, W.E. McMahon, et al., Incorporation of nitrogen into GaAsN grown by MOCVD using different precursors, *Journal of Crystal Growth*. 234 (2002) 318.
- [104] H. Shi, Y. Duan, p-type doping of GaInNAs quaternary alloys, *Physics Letters A*. 373 (2008) 165.
- [105] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, R. Reedy, Nonlinear dependence of N incorporation on In content in GaInNAs, *Journal of Crystal Growth*. 195 (1998) 438.
- [106] T. Miyamoto, T. Kageyama, S. Makino, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga, CBE and MOCVD growth of GaInNAs, *Journal of Crystal Growth*. 209 (2000) 339.
- [107] J.-C. Harmand, A. Caliman, E.V.K. Rao, L. Largeau, J. Ramos, R. Teissier, et al., GaNAsSb: how does it compare with other dilute III V-nitride alloys?, *Semiconductor Science and Technology*. 17 (2002) 778.
- [108] D.B. Jackrel, S.R. Bank, H.B. Yuen, M.A. Wistey, J.S. Harris, A.J. Ptak, et al., Dilute nitride GaInNAs and GaInNAsSb solar cells by molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 114916.

-
- [109] X. Yang, M.J. Jurkovic, J.B. Heroux, W.I. Wang, Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 178.
- [110] S. Tixier, M. Adamcyk, E.C. Young, J.H. Schmid, T. Tiedje, Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth, *Journal of Crystal Growth*. 251 (2003) 449.
- [111] K. Volz, V. Gambin, W. Ha, M.A. Wistey, H. Yuen, S. Bank, et al., The role of Sb in the MBE growth of (GaIn)(NAsSb), *Journal of Crystal Growth*. 251 (2003) 360.
- [112] H.B. Yuen, S.R. Bank, H. Bae, M.A. Wistey, J.S. Harris, The role of antimony on properties of widely varying GaInNAsSb compositions, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 093504.
- [113] M.W. Wiemer, H.B. Yuen, V.A. Sabnis, M.J. Sheldon, I. Fushman, Functional integration of dilute nitrides into high efficiency III-V solar cells, 20100319764, 2010.
- [114] K. Volz, D. Lackner, I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, C. Baur, et al., Optimization of annealing conditions of (GaIn)(NAs) for solar cell applications, *Journal of Crystal Growth*. 310 (2008) 2222.
- [115] J. Miguel-Sánchez, A. Guzmán, J.M. Ulloa, A. Hierro, E. Muñoz, Effect of nitrogen on the optical properties of InGaAsN p-i-n structures grown on misoriented (111)B GaAs substrates, *Applied Physics Letters*. 84 (2004) 2524.
- [116] K. Nishimura, H.-S. Lee, H. Suzuki, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Chemical Beam Epitaxy of GaAsN Thin Films with Monomethylhydrazine as N Source, *Japanese Journal of Applied Physics*. 46 (2007) 2844.
- [117] J.O. Maclean, A.J. Simons, M.R. Houlton, T. Martin, J. Birbeck, Calibration of SIMS measurements of unintentional oxygen concentrations in Al_{0.3}Ga_{0.7}NyAs(1-y) and assessment of the purity of 1,1-dimethylhydrazine, in: *Indium Phosphide and Related Materials Conference, 2002. IPRM. 14th, 2002*: p. 261.
- [118] V.A. Odnoblyudov, A.R. Kovsh, A.E. Zhukov, A.Y. Egorov, N.A. Maleev, S.S. Mikhrin, et al., Molecular beam epitaxy of (Al)GaAsN using ammonia as a source of nitrogen, *Technical Physics Letters*. 28 (2002) 517.
- [119] W. Lu, R.P. Champion, C.T. Foxon, E.C. Larkins, A theoretical model for the MBE growth of AlGaAsN using ammonia as the N source, *Journal of Crystal Growth*. 312 (2010) 1029.
- [120] T. Geppert, J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser, M. Maier, Preferential formation of Al-N bonds in low N-content AlGaAsN, *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 2081.

-
- [121] A.M. Teweldeberhan, G. Stenuit, S. Fahy, E. Gallardo, S. Lazić, J.M. Calleja, et al., Resonant Raman-active localized vibrational modes in $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ alloys: Experiment and first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 155208–1.
- [122] K. Yamamoto, M. Uchida, A. Yamamoto, A. Masuda, A. Hashimoto, Optical Properties of RF-MBE Grown AlGaAsN , *Physica Status Solidi (b)*. 234 (2002) 915.
- [123] A. Hashimoto, T. Kitano, K. Takahashi, H. Kawanishi, A. Patane, C.T. Foxon, et al., Raman Characterization of MBE Grown $(\text{Al})\text{GaAsN}$, *Physica Status Solidi (b)*. 228 (2001) 283.
- [124] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser, M. Maier, Quantitative assessment of Al-to-N bonding in dilute $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$, *Applied Physics Letters*. 83 (2003) 2799.
- [125] M. Güngerich, P.J. Klar, W. Heimbrod, K. Volz, K. Köhler, J. Wagner, et al., Correlation of band formation and local vibrational mode structure in $\text{Ga}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ with $0 \leq x \leq 0.03$, *Physica Status Solidi (C)*. 3 (2006) 619.
- [126] A. Hashimoto, T. Yamaguchi, T. Suzuki, A. Yamamoto, Hall electron mobility versus N spatial distribution in III-V-N systems, *Journal of Crystal Growth*. 278 (2005) 532.
- [127] E. Gallardo, S. Lazić, J.M. Calleja, J. Miguel-Sánchez, M. Montes, A. Hierro, et al., Local vibration modes and nitrogen incorporation in AlGaAs:N layers, *Physica Status Solidi (C)*. 5 (2008) 2345.
- [128] B. Merabet, H. Abid, N. Sekkal, First principles investigation of optical properties of zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ materials, *Physica B*. 406 (2011) 930.
- [129] H.F. Liu, N. Xiang, S.J. Chua, Annealing behavior of N-bonding configurations in $\text{Ga}_{0.023}\text{As}_{0.977}$ ternary alloy grown on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*. 290 (2006) 24.
- [130] H.F. Liu, N. Xiang, S.J. Chua, S. Tripathy, Effect of rapid thermal annealing on the properties of GaNAs thin films grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*. 288 (2006) 44.
- [131] W.K. Loke, S.F. Yoon, S.Z. Wang, T.K. Ng, W.J. Fan, Rapid thermal annealing of $\text{GaN}_{[x]}\text{As}_{[1-x]}$ grown by radio-frequency plasma assisted molecular beam epitaxy and its effect on photoluminescence, *Journal of Applied Physics*. 91 (2002) 4900.
- [132] Q.D. Zhuang, A. Krier, C.R. Stanley, Strain enhancement during annealing of GaAsN alloys, *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 103536.

-
- [133] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Ballet, P. Duvaut, et al., Rapid thermal annealing in GaN x As(1- x)/GaAs structures: Effect of nitrogen reorganization on optical properties, *Journal of Applied Physics*. 91 (2002) 5902.
- [134] I.A. Buyanova, G. Pozina, P.N. Hai, N.Q. Thinh, J.P. Bergman, W.M. Chen, et al., Mechanism for rapid thermal annealing improvements in undoped GaN x As(1- x)/GaAs structures grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*. 77 (2000) 2325.
- [135] M. Yamaguchi, K. Nishimura, T. Sasaki, H. Suzuki, K. Arafune, N. Kojima, et al., Novel materials for high-efficiency III-V multi-junction solar cells, *Solar Energy*. 82 (2008) 173.
- [136] S. Kurtz, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, A. Duda, N.H. Karam, et al., Modeling of electron diffusion length in GaInAsN solar cells, in: *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, 2000*: p. 1210.
- [137] Y. Shimizu, N. Miyashita, Y. Mura, A. Uedono, Y. Okada, Optimization of Growth of GaInNAs Dilute Nitrides for Multi-junction Solar Cell Applications, in: *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Ieee, 2006*: p. 811.
- [138] M. Yamaguchi, H. Suzuki, Y. Ohshita, N. Kojima, T. Takamoto, Recent R&D topics on concentrator multi-junction solar cells and materials under innovative solar cells's project, in: *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Ieee, Honolulu, HI, 2010*: p. 001237.
- [139] N. Miyashita, N. Ahsan, M. Inagaki, M. Monirul Islam, M. Yamaguchi, Y. Okada, High electron mobility in Ga(In)NAs films grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*. 101 (2012) 222112.
- [140] I.A. Buyanova, W.M. Chen, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar, H.P. Xin, et al., Mechanism for low-temperature photoluminescence in GaNAs/GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 501.
- [141] S. Kurtz, J.F. Geisz, B.M. Keyes, W.K. Metzger, D.J. Friedman, J.M. Olson, et al., Effect of growth rate and gallium source on GaAsN, *Applied Physics Letters*. 82 (2003) 2634.
- [142] A. Kaschner, T. Luttgert, H. Born, A. Hoffmann, A.Y. Egorov, H. Riechert, Recombination mechanisms in GaInNAs/GaAs multiple quantum wells, *Applied Physics Letters*. 78 (2001) 1391.

-
- [143] R.A. Mair, J.Y. Lin, H.X. Jiang, E.D. Jones, A.A. Allerman, S.R. Kurtz, Time-resolved photoluminescence studies of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$, *Applied Physics Letters*. 76 (2000) 188.
- [144] K. Nishimura, H.S. Lee, H. Suzuki, I. Gono, N. Kojima, Y. Ohshita, et al., Nitrogen incorporation in GaInNAs grown by chemical beam epitaxy for multi-junction tandem solar cell, in: 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, Lake Buena Vista, FL, 2005: p. 722.
- [145] H.-S. Lee, K. Nishimura, Y. Yagi, M. Tachibana, N.J.J. Ekins-Daukes, Y. Ohshita, et al., Chemical beam epitaxy of InGaAsN films for multi-junction tandem solar cells, *Journal of Crystal Growth*. 275 (2005) e1127.
- [146] E. Bourret-Courchesne, Q. Ye, D.W. Peters, J. Arnold, M. Ahmed, S.J.C. Irvine, et al., Pyrolysis of dimethylhydrazine and its co-pyrolysis with triethylgallium, *Journal of Crystal Growth*. 217 (2000) 47.
- [147] H. Suzuki, K. Nishimura, K. Saito, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi, Flow modulation effect on N incorporation into films during chemical beam epitaxy growth, *Journal of Crystal Growth*. 311 (2009) 2821.
- [148] H. Saito, T. Makimoto, N. Kobayashi, Nitrogen Atomic-Layer-Doping on Ga-Terminated and Misoriented GaAs Surfaces by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Using Dimethylhydrazine, *Japanese Journal of Applied Physics*. 35 (1996) L1644.
- [149] X. Han, H. Suzuki, J.-H. Lee, M. Inagaki, N. Kojima, Y. Ohshita, et al., Enhanced N incorporation and improved optical properties in GaAsN epilayers by using high-index GaAs substrates, in: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, Honolulu, HI, 2010: p. 2050.
- [150] H. Suzuki, M. Inagaki, T. Honda, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi, Improvements in Optoelectrical Properties of GaAsN by Controlling Step Density during Chemical Beam Epitaxy Growth, *Japanese Journal of Applied Physics*. 49 (2010) 04DP08.
- [151] X. Han, T. Tanaka, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, S. Sato, Growth orientation dependent photoluminescence of GaAsN alloys, *Applied Physics Letters*. 100 (2012) 032108.
- [152] A. Moto, M.T. Akahashi, S.T. Akagishi, M. Takahashi, S. Takagishi, Effect of Substrate Orientation on Photoluminescence of GaNAs, *Japanese Journal of Applied Physics*. 39 (2000) L1267.
- [153] W.T. Tsang, Chemical beam epitaxy of InP and GaAs, *Applied Physics Letters*. 45 (1984) 1234.

-
- [154] N.W. Ashcroft, N. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [155] D. Bordel, Développement de nouveaux substrats compliant pour l'hétéroépitaxie de semiconducteurs, École Centrale de Lyon, 2007.
- [156] Y.-S. Kang, L.H. Robins, A.G. Birdwell, A.J. Shapiro, W.R. Thurber, M.D. Vaudin, Composition and carrier-concentration dependence of the electronic structure of InyGa(1-y)As(1-x)Nx films with nitrogen mole fraction of less than 0.012, Journal of Applied Physics. 98 (2005) 93714.
- [157] P.F. Fewster, X-ray diffraction from low-dimensional structures, Semiconductor Science and Technology. 8 (1993) 1915.
- [158] A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E.V.K. Rao, M. Juhel, L. Leprince, G. Patriarche, Metal organic vapor phase epitaxy growth of GaAsN on GaAs using dimethylhydrazine and tertiarybutylarsine, Applied Physics Letters. 70 (1997) 2861.
- [159] J.G. Korvink, A. Greiner, Semiconductors for Micro-and Nanotechnology: An Introduction for Engineers, Wiley-VCH, 2002.
- [160] A. Authier, Dynamical Theory of X-Ray Diffraction, Oxford Scholarship, 2003.
- [161] J.S. Harris, The opportunities, successes and challenges for GaInNAsSb, Journal of Crystal Growth. 278 (2005) 3.
- [162] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Physical Review Letters. 56 (1986) 930.
- [163] C. Orme, M.D. Johnson, J.L. Sudijono, K.T. Leung, B.G. Orr, Large scale surface structure formed during GaAs (001) homoepitaxy, Applied Physics Letters. 64 (1994) 860.
- [164] D.C. Looke, Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices, John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- [165] S. Turcotte, J.-N. Beaudry, R.A. Masut, P. Desjardins, G. Bentoumi, R. Leonelli, Experimental investigation of the variation of the absorption coefficient with nitrogen content in GaAsN and GaInAsN grown on GaAs (001), Journal of Applied Physics. 104 (2008) 083511.
- [166] S.R. Johnson, Optical Bandgap Thermometry in Molecular Beam Epitaxy, Simon Fraser University, 1995.

-
- [167] G. Pozina, I. Ivanov, B. Monemar, J. Thordson, T.G. Andersson, Optical characterization of MBE-grown GaNAs, *Materials Science and Engineering: B*. 50 (1997) 153.
- [168] K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, Temperature dependence of band gap energies of GaAsN alloys, *Applied Physics Letters*. 76 (2000) 1285.
- [169] D. Wang, S.P. Svensson, L. Shterengas, G. Belenky, C.S. Kim, I. Vurgaftman, et al., Band edge optical transitions in dilute-nitride GaNSb, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 014904.
- [170] M. Beaudoin, I.C.W. Chan, D. Beaton, M. Elouneq-Jamroz, T. Tiedje, M. Whitwick, et al., Bandedge absorption of GaAsN films measured by the photothermal deflection spectroscopy, *Journal of Crystal Growth*. 311 (2009) 1662.
- [171] I.C.W. Chan, M. Beaudoin, Extension of the Rosencwaig–Gersho–Fernelius photothermal deflection spectroscopy model to account for multiple reflections in epitaxial samples, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 103510.
- [172] S.R. Johnson, T. Tiedje, Temperature dependence of the Urbach edge in GaAs, *Journal of Applied Physics*. 78 (1995) 5609.
- [173] F. Pedrotti, L. Pedrotti, *Introduction to Optics*, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [174] G. Kolhatkar, A. Boucherif, C.E. Valdivia, S.G. Wallace, S. Fafard, V. Aimez, et al., Al-enhanced N incorporation in GaNAs alloys grown by Chemical Beam Epitaxy, *Journal of Crystal Growth*. 380 (2013) 256.
- [175] A. Freundlich, A. Fotkatzikis, L. Bhusal, L. Williams, A. Alemu, W. Zhu, et al., Chemical beam epitaxy of GaAsN/GaAs multiquantum well solar cell, *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 25 (2007) 987.
- [176] N. Puetz, S. Fafard, B.J. Riel, Method of fabricating semiconductor devices on a group IV substrate with controlled interface properties and diffusion tails, 8,362,460, 2013.
- [177] R.T. Lee, G.B. Stringfellow, Pyrolysis of 1,1-Dimethylhydrazine for OMVPE Growth, *Journal of Electronic Materials*. 28 (1999) 963.
- [178] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz, Native point defects in low-temperature-grown GaAs, *Applied Physics Letters*. 67 (1995) 279.

-
- [179] T. Nishinaga, Atomistic aspects of molecular beam epitaxy, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 48–49 (2004) 104.
- [180] G. Kolhatkar, A. Boucherif, C.E. Valdivia, S.G. Wallace, S. Fafard, V. Aimez, et al., Growth optimization and optical properties of AlGaAs alloys, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 163513.
- [181] C. Snyder, B. Orr, D. Kessler, L. Sander, Effect of strain on surface morphology in highly strained InGaAs films., *Physical Review Letters*. 66 (1991) 3032.
- [182] D.C. Look, C.E. Stutz, C.A. Bozada, Analytical two layer Hall analysis: Application to modulation doped field effect transistors, *Journal of Applied Physics*. 74 (1993) 311.
- [183] D. V. Lang, Deep level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *Applied Physics Letters*. 45 (1974) 3023.
- [184] H. Suzuki, T. Hashiguchi, N. Kojima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Hole mobility of GaAs grown by chemical beam epitaxy, in: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009, 34th IEEE, Philadelphia, PA, 2009*: p. 848.
- [185] J.D. Wiley, *Semiconductor and Semimetals*, Academic Press, New York, 1975.
- [186] L. Makowski, Scattering in solid solutions of III-V semiconducting compounds, *J. Phys. Chem. Solids*. 34 (1973) 487.
- [187] D. Fowler, O. Makarovskiy, A. Patané, L. Eaves, L. Geelhaar, H. Riechert, Electron conduction in two-dimensional GaAs_{1-y}Ny channels, *Physical Review B*. 69 (2004) 153305.
- [188] M.J. Kane, N. Apsley, D.A. Anderson, L.L. Taylor, T. Kerr, Parallel conduction in GaAs / AlGaAs modulation doped heterojunctions, *J. Phys. C: Solid State Ohys*. 18 (1985) 5629.
- [189] P. Blood, J.W. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*, Academic Press, London, 1992.
- [190] W.T. Moore, P. Mandeville, R.W. Streater, C.J. Miner, Device quality AlGaAs grown by chemical beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*. 164 (1996) 485.
- [191] T.B. Joyce, In situ optical monitoring of layer composition in the chemical beam epitaxy of AlGaAs from amine-alane sources, *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 4 (2003) 551.

-
- [192] T.B. Joyce, T.J. Bullough, P. Kightley, C.J. Kiely, Y.R. Xing, P.J. Goodhew, CBE growth of GaAs / GaAs , GaAs / Si and AlGaAs / GaAs using TEG , AsH₃ and amine-alane precursors, *Journal of Crystal Growth*. 120 (1992) 206.
- [193] H.Q. Hou, W.G. Breiland, B.E. Hammons, R.M. Biefeld, K.C. Baucom, S.N. Laboratories, Growth Study of AlGaAs Using Dimethylethylamine Alane as the Aluminum Precursor, 26 (1997) 1178.
- [194] B. Bouzazi, H. Suzuki, N. Kijima, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Solar cells- New Aspects and Solutions-Investigation of lattice defects in GaAsN grown by chemical beam epitaxy using deep level transient spectroscopy, InTech, 2011.
- [195] A. Balcioglu, R.K. Ahrenkiel, D.J. Friedman, Effects of oxygen contamination on diffusion length in p⁺-n GaInNAs solar cells, *Journal of Applied Physics*. 93 (2003) 3635.
- [196] A. Balcioglu, R.K. Ahrenkiel, D.J. Friedman, Evidence of an oxygen recombination center in p⁺-n GaInNAs solar cells, *Applied Physics Letters*. 76 (2000) 2397.
- [197] D.E. Ioannou, C.A. Dimitriadis, A SEM-EBIC minority-carrier diffusion-length measurement technique, *Electron Devices, IEEE Transactions on*. 29 (1982) 445.
- [198] D.G. Cooke, F.A. Hegmann, E.C. Young, T. Tiedje, Electron mobility in dilute GaAs bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 122103.
- [199] H. Ye, M. Sadeghi, Y. Song, Z. Lai, Y. Gu, S. Wang, High quality strain-compensated multiple InAs/AlGaInAs quantum dot layers grown by MBE, *Physica Status Solidi (C)*. 10 (2013) 765.
- [200] Y.P. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica*. 34 (1967) 149.
- [201] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune, Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution x-ray diffraction mapping measurements, *Applied Physics Letters*. 74 (1999) 1254.
- [202] I. Hamidah, A. Suhandi, A. Setiawan, P. Arifin, High mobility and high N concentration of GaN_xAs_{1-x} thin films grown by metal organic chemical vapor deposition, in: *Photonics Global Proceeding, Singapore, 2008*: p. 1.
- [203] A.T. Macrander, G.P. Schwartz, G.J. Gualtieri, X-ray and Raman characterization of AlSb/GaSb strained layer superlattices and quasiperiodic Fibonacci lattices, *Journal of Applied Physics*. 64 (1988) 6733.