HAL
open science

Structures de semiconducteurs II-VI à alignement de bandes de type II pour le photovoltaïque

Lionel Gérard

To cite this version:

Lionel Gérard. Structures de semiconducteurs II-VI à alignement de bandes de type II pour le photovoltaïque. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : . tel-00941180v2

HAL Id: tel-00941180

https://theses.hal.science/tel-00941180v2

Submitted on 10 Jun 2014

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Lionel Gérard

Thèse dirigée par **Régis André**
et codirigée par **Joël Bleuse**

préparée au sein de **l'Équipe "Nanophysique et Semiconducteurs" (INAC-CEA et Institut Néel-CNRS)**
et de **l'École doctorale de Physique**

Structures de semiconducteurs II-VI à alignement de bandes de type II pour le photovoltaïque

Thèse soutenue publiquement le **17 décembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Daniel Bellet
Grenoble INP, LMGP, Président
M. Philippe Christol
Université Montpellier 2, IES, Rapporteur
M. Hervé Folliot
INSA de Rennes, FOTON, Rapporteur
M. Vincent Sallet
CNRS, GEMaC, Examinateur
M. Régis André
CNRS, Institut Néel, Directeur de thèse
M. Joël Bleuse
CEA Grenoble, INAC, Co-Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'équipe mixte CEA/CNRS "Nanophysique et Semiconducteurs" dirigée par Henri Mariette que je remercie tout d'abord pour son accueil chaleureux, pour mon stage de master ainsi que pour ma thèse.

Ces trois années et demi ont constitué une période importante de ma vie au cours de laquelle j'ai beaucoup appris, non seulement sur le plan scientifique mais également d'un point de vue personnel. Je commencerai bien évidemment par remercier mes deux encadrants qui y sont pour beaucoup.

Mes plus vifs remerciements vont à Régis André, mon directeur de thèse, qui m'a guidé pendant tout ce temps, avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur. Ses nombreuses idées ainsi que son sens du détail sont pour beaucoup dans la qualité ce travail ! Ce fut un réel plaisir de travailler avec lui.

Un grand merci aussi à Joël Bleuse, mon codirecteur de thèse, pour son aide, sa rigueur scientifique et pour m'avoir fait partager sa grande culture scientifique. Expérimentateur hors-pair, avec son banc optique si versatile (tout le contraire d'une boîte noire !), il nous a permis de faire de belles expériences. Je le remercie également pour sa constante bonne humeur, et d'avoir toujours une anecdote à raconter !

Je tiens à remercier Messieurs Philippe Christol et Hervé Folliot, rapporteurs minutieux de mon travail, ainsi que Daniel Bellet et Vincent Sallet qui ont accepté de participer au jury.

Un immense merci à Jan-Peter Richters 'mon' postdoc pendant un an, qui fut un grand compagnon au labo mais également dans mes temps libres. Cela a été formidable de travailler avec lui, et ce fut une vraie chance pour moi d'avancer ainsi beaucoup plus vite, notamment grâce à ses compétences en optique et informatique.

Milles mercis aussi à Edith Bellet-Amalric qui est un vrai guide dans un espace inversé peuplé de points et de tiges ! Mais aussi pour son attention, son aide, sa disponibilité, qui en font une personne admirable !

Merci à Henri Mariette pour la passion qu'il porte à la science, infatigable, toujours prêt à s'intéresser à des nouvelles questions (même à minuit dans un lobby d'hôtel !). Ainsi que pour son empathie, ses qualités humaines, son positivisme. Et merci pour l'invitation dans le Beaufortain !

Un grand merci à Bastien Bonef, Catherine Bougerol, et Martien Den Hertog qui ont réussi de magnifiques mesures de microscopie électronique à transmission / sonde atomique sur nos échantillons.

Merci à Soline Boyer-Richard pour ses calculs numériques qui fonctionnent si bien. À Vincent Consonni pour la collaboration ZnO et ses conseils en optique. À Olivier Demichel qui a participé aux mesures d'optique sur mes superréseaux de type II. À Juanita Bocquel pour les analyses STM ainsi que leur interprétation compliquée. À Giovanni Altamura pour son implication dans les calculs de cellules solaires. À Yoann Curé et Yann Genuist, toujours prêts à nous dépanner en cas de souci.

Je remercie également Dang et Serge Tatarenko pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur bureau pour finaliser la rédaction de ce manuscrit, et même leurs éclairements de dernière minute.

Merci à toutes les personnes du labo, sans qui l'ambiance ne serait pas aussi agréable. Damien qui rôdait toujours autour de mon bureau à moins que ce ne soit moi autour du sien... Pamela, avec qui j'ai partagé les joies et malheurs de la croissance sur notre vieux bâti II-VI. Que de bon temps passé avec vous ! J'en garderai un souvenir impérissable, et je ne peux qu'espérer trouver une ambiance aussi sympa dans la suite de ma carrière.

Je remercie aussi mes parents pour leur soutien sans faille, ainsi que leur façon merveilleuse de voir la vie.

Je tiens également à saluer les “gros”, les “Bola de paja”, les “Spaghetti climbers” ainsi que les autres jeunes grenoblois qui se reconnaîtront sûrement, pour le bon temps passé ensemble. Mention spéciale pour une certaine Sophie Guillemin, pour qui c'est encore plus vrai !

Table des matières

Introduction **9**

1 Concepts **13**
1.1 Les interfaces de type-II 14
1.1.1 Les alignements de bandes entre semiconducteurs 14
1.1.2 Les transitions d'interface 18
1.2 L'énergie photovoltaïque 19
1.2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque . . 19
1.2.2 Description plus approfondie d'une cellule photovoltaïque . . 20
1.3 Structurations possibles pour appliquer les interfaces de type-II au photovoltaïque 28
1.4 Description plus détaillée d'un superréseau de type II comme absorbeur solaire 32
1.5 Simulations atomistiques sur des interfaces de type II 36

2 Croissance et caractérisations d'échantillons à base de ZnTe et CdSe **39**
2.1 Les matériaux ZnTe et CdSe 40
2.1.1 ZnTe 40
2.1.2 CdSe 40
2.2 Choix des substrats pour ces échantillons 42
2.2.1 Substrats ZnTe 42
2.2.2 Substrats InAs 43
2.3 Croissance de ZnTe et CdSe par épitaxie par jets moléculaires . . . 47
2.3.1 Croissance de CdSe : effet des conditions de croissance sur la qualité optique 48
2.3.2 État de contraintes des couches épitaxiées 54
2.4 Étude des interfaces entre CdSe et ZnTe 65
2.4.1 Anomalie d'oscillations d'intensité du diagramme Rheed à l'interface de CdSe sur ZnTe 66
2.4.2 Nature chimique précise des interfaces 69

3 Spectroscopie d'hétérostructures à interfaces de type II **81**
3.1 Modélisation des transitions aux interfaces de type II 82
3.1.1 Dépendance du recouvrement des fonctions d'onde avec la densité de porteurs 84
3.1.2 Comportement excitonique ou bimoléculaire ? 89
3.1.3 Cas général : dépendance de l'énergie de la transition avec la densité de porteurs de charges en excitation continue . . . 91
3.1.4 Cas général : caractéristiques du comportement temporel de la transition 92
3.2 Spectroscopie d'interfaces simples de type II : ZnTe et CdSe 97
3.3 Spectroscopie de superréseaux de type II : ZnTe et CdSe 105
3.3.1 Énergie de la transition du superréseau en fonction des épaisseurs des couches, et/ou de la puissance d'excitation 106
3.3.2 Comportement temporel de la PL 114
3.4 Application à d'autres matériaux et structures de type II 126
3.4.1 Spectroscopie de puits quantiques de type II : ZnSe et ZnTe 126
3.4.2 Spectroscopie d'interfaces simples et de nanofils cœur-coquille de type II : ZnO et CdTe 131

4 Application : vers la conception d'une cellule solaire **137**
4.1 Structures de cellules solaires à base de superréseaux de type II . . 138
4.2 Dopage des couches 140
4.3 Optimisation du superréseau de type II comme absorbeur solaire . . 140
4.4 Contacts métalliques 142
4.5 Premiers résultats photovoltaïques 145

Conclusion générale **149**

Glossaire **153**

Annexes - Techniques expérimentales **155**
Épitaxie par jets moléculaires 155
Photoluminescence 159
Diffraction de rayons X 161

Publications **163**

Abstract in english **165**

Introduction

À une époque où l'approvisionnement énergétique prend de plus en plus d'importance écologique et stratégique, l'énergie solaire et en particulier le photovoltaïque vont sans doute jouer un rôle majeur. Les coûts de production de l'électricité solaire ne cessent de diminuer, alors qu'en même temps ceux des autres formes d'énergie, basées sur des ressources fossiles ne peuvent qu'augmenter au fur et à mesure de leur épuisement. Nous ne sommes ainsi plus très loin d'un seuil de rentabilité qui devrait déclencher une adoption massive de sources d'énergies alternatives. L'intermittence de la production d'énergie inhérente aux sources d'origine renouvelable n'est plus un problème insurmontable, comme en témoignent par exemple le Portugal, qui compte déjà plus de 50% de sa production d'électricité d'origine renouvelable (en particulier de l'éolien et de l'hydroélectricité)[1], ou l'Allemagne, où une bonne partie de cette production est d'origine solaire. Chaque nouveau pas vers des énergies renouvelables efficaces et compétitives peut devenir une étape importante pour accélérer le basculement vers cette nouvelle ère.

La quasi-totalité des cellules solaires dans le monde sont basés sur des jonctions p-n, et la plus grande partie faite uniquement de silicium. Étant un semiconducteur à gap indirect, l'absorption de lumière du silicium est assez faible : les cellules à base de silicium nécessitent des couches épaisses, de plusieurs centaines de micromètres, pour absorber efficacement la lumière incidente.

Des évolutions de ce concept, souvent déjà sur le marché, tentent d'améliorer l'efficacité ou d'abaisser les coûts, soit en utilisant moins de matière, en utilisant des matériaux qui absorbent d'avantage, soit en prenant une approche complètement différente, comme par exemple les cellules organiques ou les cellules à colorant. Pour ces dernières, la séparation des charges n'est pas faite avec une jonction p-n, mais repose sur une autre source d'asymétrie dans le système concernant l'énergie des électrons. Tous ces cas sont appelés cellules à couches minces, ou cellules solaires de deuxième génération.

Les cellules solaires de deuxième génération basées sur un semi-conducteur à

gap direct, tels que GaAs ou CdTe, ont des propriétés d'absorption de lumière bien plus efficaces et nécessitent seulement entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns d'épaisseur pour absorber la totalité du rayonnement accessible. Cela représente une réduction d'un facteur cent de la quantité de matière nécessaire, et ce concept est déjà utilisé à grande échelle, notamment par une société qui produit des cellules solaires à base de CdTe.

La deuxième option, celle des cellules solaires organiques, est issue des polymères semiconducteurs ou semiconducteurs moléculaires. Dans les deux cas, l'absorption est élevée, et cela permet d'envisager des structures très fines. Le principe de fonctionnement est cette fois basé sur une interface entre deux semiconducteurs organiques. Les excitons, paires électron-trou liées ensemble par l'interaction coulombienne créés lors de l'absorption de rayonnement solaire, sont dissociés à cette interface présentant un 'décalage de la bande' spécifique, comme le montre la figure 1. Ce type de cellules aussi existe déjà et de plus est relativement simple et peu coûteux à produire. Mais il souffre d'un handicap majeur quant à une commercialisation à grande échelle, la mauvaise stabilité temporelle des cellules.

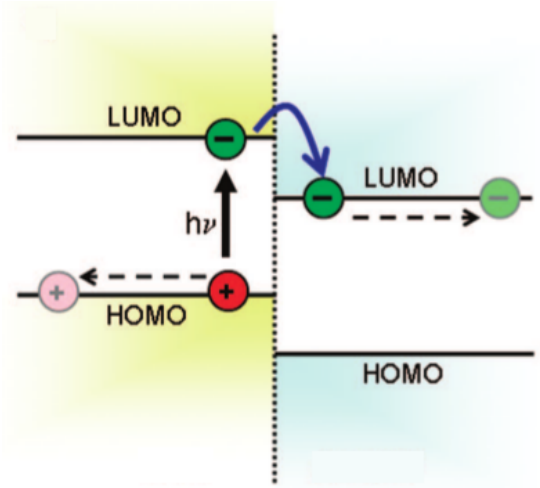


FIGURE 1 – Interface entre deux semiconducteurs organiques qui permet de dissocier les paires électrons-trous, en les séparant spatialement dans deux matériaux distincts. Les équivalents des bandes de conduction et de valence sont ici LUMO et HOMO, pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* et *Highest Occupied Molecular Orbital*. Extrait d'une publication de Clarke *et al.*[2]

Dans ce contexte de nouvelles approches pour le photovoltaïque, ce travail apporte une contribution de recherche amont, en proposant un nouveau concept et en

étudiant les effets physiques qui lui sont associés. Notre approche, présentée dans ce travail, est en quelque sorte de réunir les deux idées à la base des cellules solaires couche mince introduites précédemment. L'idée est ainsi d'aller vers des cellules solaires inorganiques, basées sur une interface entre deux matériaux pour séparer les porteurs de charge. Inorganiques, car nous utilisons le tellurure de zinc (ZnTe) et le séléniure de cadmium (CdSe) comme couple de matériaux semiconducteurs à gap direct. Ces matériaux, sont appelés semiconducteurs II-VI car ils sont formés d'éléments II et VI du tableau périodique. L'alignement de bandes que présentent ces matériaux à leur interface, appelé de type II, est l'analogue de l'interface entre matériaux organiques présenté précédemment (figure 1).

Nous allons voir que ces deux matériaux ont des propriétés qui en font un système 'modèle' pour étudier les caractéristiques de ce type d'interfaces entre semiconducteurs. De plus, la technique de croissance d'épitaxie par jets moléculaires (MBE), extrêmement fine et précise, nous permet d'aller bien plus loin dans ce concept et d'étudier ainsi la faisabilité et les caractéristiques d'un absorbeur idéal créé artificiellement à partir d'une combinaison des matériaux ZnTe et CdSe.

Comme il s'agit d'un travail très exploratoire, sur un sujet de recherche qui a démarré avec cette thèse, la réalisation d'une cellule solaire complète n'était pas notre priorité. Le travail présenté ici vise à maîtriser et évaluer les superréseaux de type II CdSe/ZnTe comme absorbeur pour le photovoltaïque. Notre objectif est ainsi avant tout d'améliorer notre compréhension des arrangements d'atomes à l'interface entre les différents matériaux afin d'optimiser la croissance, ou encore d'étudier la dynamique des porteurs de charges près des interfaces de type II. De cette manière nous pouvons fournir une base bien établie de ce nouveau concept d'absorbeur qui pourra être intégré prochainement à un dispositif.

Organisation du manuscrit

Le chapitre 1 explore le concept d'interface de type II plus en détail et permet de voir pourquoi nous voulons l'utiliser dans des cellules solaires. Ce sera aussi l'occasion de présenter le fonctionnement théorique d'une cellule solaire photovoltaïque, puis d'expliquer le raisonnement nous conduisant à opter pour un superréseau comme absorbeur solaire. Le chapitre se termine avec l'introduction des techniques de simulation atomistique utilisés dans les autres chapitres pour conforter nos résultats expérimentaux.

Le deuxième chapitre couvre tout ce qui concerne la croissance cristalline par

épitaxie par jets moléculaires et les résultats structuraux et optiques concernant la qualité des couches dans les échantillons, la finesse des interfaces et les problèmes que nous avons pu rencontrer. Ces études sur les interfaces sont de première importance car un superréseau en contient un très grand nombre et elles peuvent dans certains cas représenter une fraction importante de l'épaisseur de l'absorbeur solaire, devenant ainsi centrales dans la maîtrise de nos échantillons.

Au chapitre 3, il est question de l'étude approfondie des interfaces de type II et de leur effet sur la dynamique des porteurs de charges. Il présente le modèle analytique que nous avons développé pour expliquer le déclin temporel de la luminescence et le confronte aux résultats expérimentaux dans les cas de figure que nous avons envisagé, qui sont les interfaces uniques de type II et les superréseaux de périodes très variables. Pour aller plus loin et montrer la portée générale de ce modèle, ce chapitre présente aussi les ajustements des désexcitations d'autre matériaux et structures a interface de type II.

Au chapitre 4 finalement il est question d'appliquer nos concepts dans des dispositifs à proprement parler. Il montre ainsi les résultats préliminaires que nous avons obtenus dans ce sens, et les enseignements que l'on peut tirer de ce travail en vue de réaliser une cellule plus complète prochainement.

Chapitre 1

Concepts

Dans ce chapitre nous allons explorer les différents alignements de bandes existants dans les matériaux semiconducteurs, et présenter pourquoi nous nous intéressons à un type d'alignement en particulier : celui appelé de type II. Comme nous allons par la suite grandement étudier les effets de cet alignement sur les porteurs de charges, qui se font sentir au voisinage des interfaces entre matériaux, nous utiliserons souvent le terme d'*interface de type II* par commodité (comprendre interface entre semiconducteurs à alignement de bande de type II). Ce chapitre est aussi l'occasion de présenter le fonctionnement théorique des cellules photovoltaïques, afin de réunir les notions nécessaires à bien comprendre la suite, l'idée étant d'utiliser les interfaces de type II pour une application photovoltaïque. Dans cette optique je présenterai aussi le concept développé dans cette thèse d'un superréseau de matériaux de type II comme absorbeur pour le rayonnement solaire et comment nous envisageons de l'intégrer dans une structure de cellule. Finalement ce chapitre permettra aussi d'introduire des simulations atomistiques réalisées dans le cadre d'une collaboration qui ont pour but d'affiner notre compréhension fine de ces superréseaux.

Sommaire

1.1 Les interfaces de type-II 14

1.1.1 Les alignements de bandes entre semiconducteurs 14

1.1.2 Les transitions d'interface 18

1.2 L'énergie photovoltaïque 19

1.2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 19

1.2.2 Description plus approfondie d'une cellule photovoltaïque 20

1.3 Structurations possibles pour appliquer les interfaces de type-II au photovoltaïque 28

1.4 Description plus détaillée d'un superréseau de type II comme absorbeur solaire 32
1.5 Simulations atomistiques sur des interfaces de type II 36

1.1 Les interfaces de type-II

1.1.1 Les alignements de bandes entre semiconducteurs

Lorsque l'on met en contact deux semiconducteurs, les alignements relatifs du haut des bandes de valence et du bas des bandes de conduction vont jouer un rôle déterminant pour les propriétés électroniques du système considéré. Pour décrire précisément cet alignement attendu, on définit un niveau de référence commun à tous les matériaux, qui peut être le *niveau du vide*. Un électron dans le niveau du vide est considéré comme étant en dehors de toute influence du matériau, à potentiel électrique nul (par rapport à une référence commune) et à énergie cinétique nulle. La grandeur qui caractérise l'énergie nécessaire pour prendre un électron dans un matériau à l'énergie de Fermi et l'amener au niveau du vide s'appelle le *travail de sortie*, ou *potentiel électrochimique*, et c'est une grandeur propre à un environnement donné : elle dépend du matériau, de l'orientation cristalline, de la densité de porteurs... À noter que dans les semiconducteurs cette convention pose problème car il n'y a pas d'états accessibles au niveau de Fermi (par définition même). On lui préfère donc la notion d'*affinité électronique*, qui caractérise l'énergie nécessaire pour amener un électron du bas de la bande de conduction au niveau du vide. Pour plus de clarté, ces notions sont illustrées dans la figure 1.1, et nous reviendrons dessus lors de la description plus détaillée du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (section 1.2.2).

Les alignements de bandes entre matériaux sont une domaine très vaste et mal connu, pourtant fondamental pour l'étude d'hétérostructures, dont l'utilisation est de plus en plus fréquente. La connaissance précise de ces alignements est bien souvent lacunaire, car leur détermination expérimentale peut s'avérer difficile, et réalisée avec des techniques peu précises comme des spectroscopies de niveaux profonds (tels XPS [1][3] ou DLTS [2][4]) ou encore par spectroscopie d'admittance[5]. Il existe aussi plusieurs travaux théoriques qui estiment les valeurs du décalage de bande de valence, grandeur typiquement choisie pour exprimer l'alignement des bandes entre semiconducteurs[6, 7], comme illustré dans la figure 1.2.

1. X-ray photoelectron spectroscopy
2. Deep level transient spectroscopy

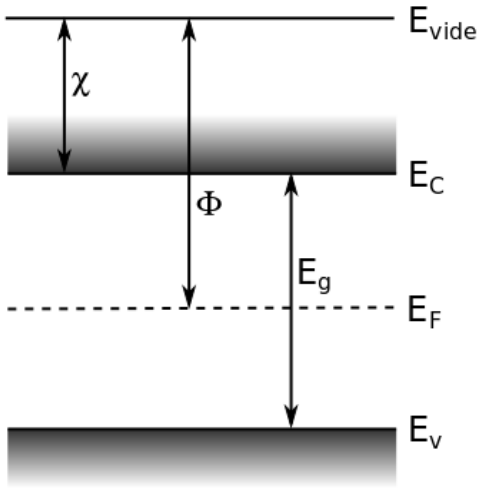


FIGURE 1.1 – Schéma présentant les grandeurs caractéristiques qui rentrent en jeu pour déterminer les alignements de bandes entre semiconducteurs. E_{vide} est le niveau du vide, χ l'affinité électronique et Φ le travail de sortie. E_C, E_V, E_g et E_F étant respectivement les bords de la bande de conduction, de la bande de valence, le gap d'énergie et le niveau de Fermi du semiconducteur.

Les alignements de bandes entre semiconducteurs peuvent être regroupés en 3 familles, qui couvrent tous les cas de figure possibles. Ceux-ci sont résumées dans la figure 1.3.

Un alignement de bande de type I correspond au cas où un semiconducteur A à plus petit gap est mis en contact avec un semiconducteur B à plus grand gap, et dont les bandes s'alignent de telle sorte que l'énergie maximale des bandes de valence comme l'énergie minimale des bandes de conduction correspondent au semiconducteur A. Un tel matériau A placé entre 2 semiconducteurs B représente ainsi le cas classique du puits quantique. Ce cas de figure est de loin le plus étudié car il favorise la localisation spatiale des porteurs de charges dans une même zone d'une hétérostructure et donc permet d'étudier spécifiquement cette couche en optique par exemple (C'est exactement ce que nous faisons pour étudier la qualité du CdSe dans la section 2.3.1). Il permet aussi typiquement d'isoler la couche active d'un dispositif de la surface, qui présente toujours des liaisons pendantes ou autre centres de recombinaisons non-radiatives qui auront pour effet de diminuer son efficacité radiative. L'exemple classique est le couple Si / SiO_2 et qui est de part sa simplicité de mise en œuvre une des principales raisons pour l'engouement des industries de la microélectronique pour le silicium.

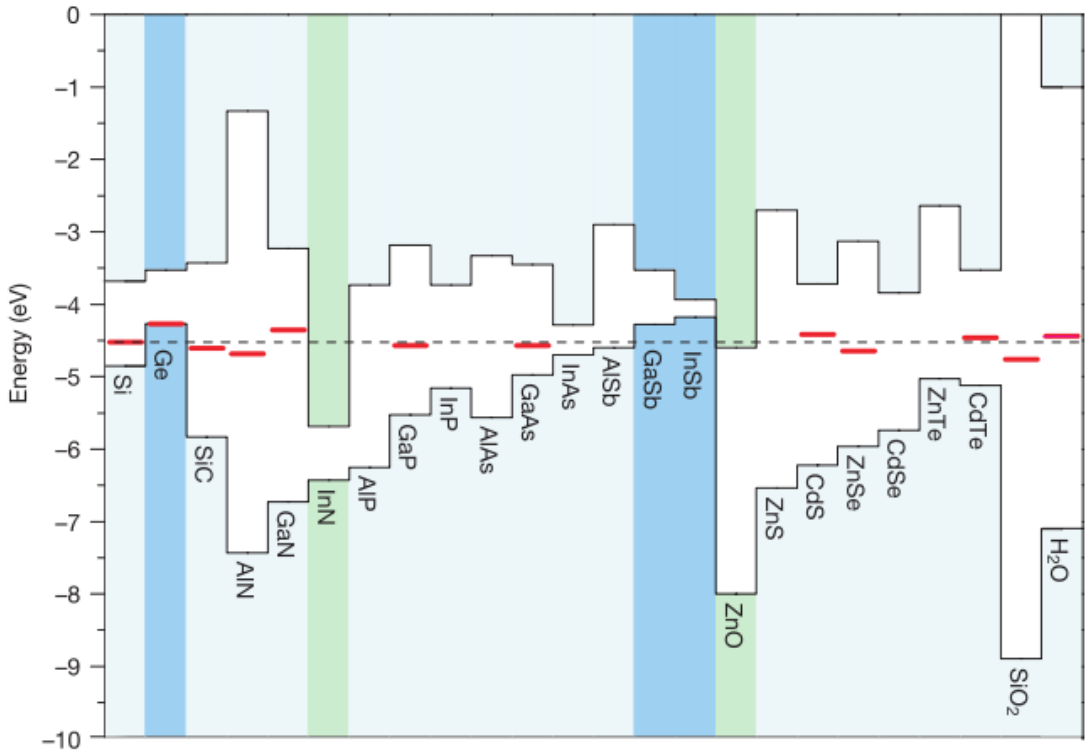


FIGURE 1.2 – Figure extraite de "Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions", Van de Walle et Neugebauer[6], illustrant les alignements de bandes calculés pour quelques matériaux des colonnes IV, III-V et II-VI de la classification périodique notamment.

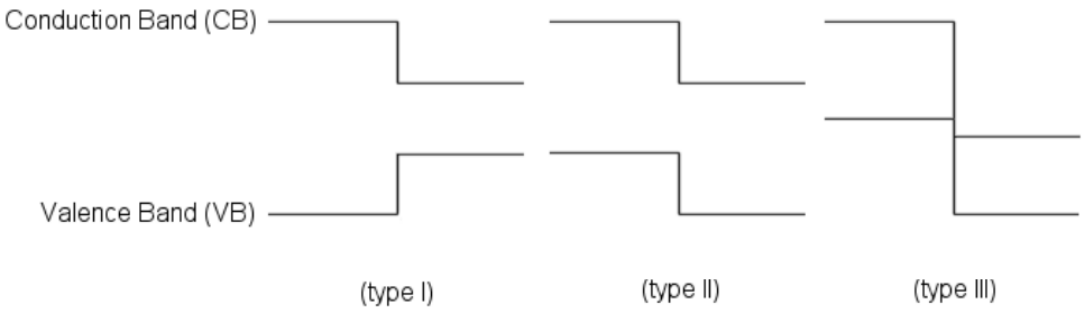


FIGURE 1.3 – Différents types d'alignements de bandes qui peuvent exister à l'interface entre deux semiconducteurs

Dans le cas d'un alignement de bande de type II, au contraire, le maximum des bandes valence ne se trouve pas dans le même semiconducteur que le minimum des bandes de conduction. Cela donne une hétérostructure dans laquelle les électrons et les trous ont tendance à ne pas se retrouver dans le même matériau, comme illustré dans la figure 1.4. Une grande partie de ce travail de thèse porte sur ce type d'alignement de bandes et ses effets sur les porteurs de charges.

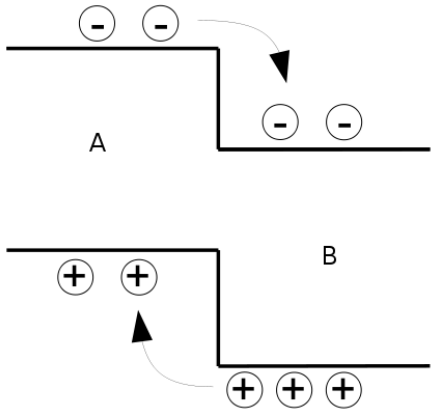


FIGURE 1.4 – Séparation des électrons et trous crées au voisinage d'une interface entre deux semiconducteurs A et B à alignements de bandes de type II.

L'alignement de bande de type III est un cas particulier du type II, dans lequel il n'y a plus de chevauchement des bandes interdites. Pour cela certains auteurs l'appellent aussi type II décalé. Un exemple de matériaux présentant un tel alignement est le couple InAs/GaSb, et les hétérostructures à base de ces matériaux sont utilisés entre autres pour fabriquer des détecteurs infrarouges[8].

Il est à noter aussi que le changement d'éléments chimiques n'est pas la seule manière d'obtenir des discontinuités de profils de bandes. Il existe ainsi des travaux sur des hétérostructures à base de changement de phase cristalline, typiquement des hétérostructures wurzite/zinc-blende dans des nanofils donnant des alignements de bandes de type-II, à base de ZnO (Khranovskyy *et al.*[9]), de ZnSe (Wu *et al.*[10]) ou de GaAs (Spirkoska *et al.*[11]).

D'autre part un alignement de bande nominal donné peut changer de type en fonction de conditions particulières, comme l'état de contraintes, à condition que le décalage des bandes de valence ou de conduction soit faible. Ainsi Tuffigo *et al.*[12] montrent que le système CdTe / CdZnTe peut passer de type I à type II

uniquement avec les effets de contraintes, en changeant la concentration de Zn dans l'alliage (et non à cause du changement de gap dû à la concentration de Zn dans le CdTe). Ou bien, dans le même couple de matériaux, Deleporte *et al.*[13] montrent que l'alignement passe de type II à I à cause de l'interaction coulombienne entre les électrons et les trous légers (qui représentent la transition la plus basse en énergie à cause de la levée de dégénérescence due aux contraintes dans le système).

1.1.2 Les transitions d'interface

Dans le cas d'une hétérostructure de type II apparait une transition à l'interface, correspondant à la recombinaison entre un électron du matériau B et un trou du matériau A dans la figure 1.4. Cette transition a pour propriété d'être forcément à une énergie plus basse que les recombinaisons dans les matériaux A ou B et d'avoir une faible force d'oscillateur [3]. Ceci est dû au faible recouvrement des fonctions d'onde des électrons et trous, ceux-ci étant confinés dans des matériaux différents. La probabilité non-nulle vient de la partie évanescente des fonction d'ondes dans le matériau barrière, mais globalement la probabilité de recombinaison est amoindrie. Cela peut se comprendre en considérant que la probabilité de recombinaison radiative est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left|< \psi_1 \mid H_{interaction} \mid \psi_2 >\right|^2 \rho \tag{1.1}$$

où ψ_1 et ψ_2 représentent les fonctions d'ondes de l'électron et du trou, ρ est la densité d'états accessibles et l'hamiltonien contient les termes de l'interaction lumière-matière, typiquement à partir du potentiel vecteur décrivant le champ électromagnétique. $< \psi_1 \mid H_{interaction} \mid \psi_2 >$ est l'élément de matrice de l'interaction lumière-matière, présenté en notation bra-ket ce qui équivaut à une intégration sur tout l'espace. On comprend donc qu'un électron trop éloigné d'un trou peut donner un élément de matrice et donc une probabilité de recombinaison qui tendent vers 0.

Par conséquent, cette transition peut être vue comme une transition indirecte, mais dans l'espace réel. Ce qui ne doit pas être confondu avec une transition indirecte dans l'espace réciproque, que l'on rencontre dans les semiconducteurs très classiques tels que le silicium ou le germanium. Ces transitions vont avoir toutes deux une faible force d'oscillateur, mais pour des raisons bien différentes. Et dans les deux cas cela va se traduire par un faible coefficient d'absorption et une durée de vie augmentée des porteurs de charges (ce sont en fait les conséquences du

3. La force d'oscillateur est une grandeur adimensionnelle souvent utilisée pour décrire la probabilité d'une transition. Elle est en fait une autre façon de présenter l'élément de matrice de l'interaction lumière-matière (introduit dans l'équation 1.1)

même phénomène, présenté à la section 1.2.2).

Il est intéressant de noter que ces deux transitions indirectes ne sont pas incompatibles, et que l'on peut envisager un système qui présente une transition indirecte à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Un tel exemple est présenté avec le système de puits quantiques GaAs dans des barrières d'AlAs[14].

Dans le cadre de ce travail, l'interface de type II sera abordée de différentes manières et dans de multiples structures. Elle constitue en quelque sorte notre brique élémentaire avec laquelle nous allons jouer de façon à explorer ses caractéristiques et possibilités, en particulier en lien avec la production d'énergie photovoltaïque.

Une autre manière de voir cette interface est de mettre en avant son analogie avec une jonction p-n. Dans ce cas la zone de charge d'espace de cette jonction p-n serait réduite littéralement à son minimum, c'est à dire à une épaisseur extrême d'une seule monocouche atomique, correspondant à l'épaisseur du changement des atomes dans une maille cristalline. Pour obtenir cela en dopant un matériau unique, il faudrait incorporer des accepteurs, respectivement des donneurs à une valeur de l'ordre de $10^{20} - 10^{21}$ atomes/cm^3, c'est à dire une situation proche d'un alliage. Avec les impuretés représentant quelques pourcents des atomes du composé, on est bien au delà des valeurs habituelles d'un dopage.

1.2 L'énergie photovoltaïque

1.2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque est dans sa structure la plus fondamentale juste composée d'une couche absorbante adaptée au spectre solaire, et de part et d'autre d'un environnement asymétrique permettant de séparer les électrons et les trous. Il s'agit de faire en sorte que les électrons ne puissent s'écouler hors du système que d'un coté alors que les trous iront de l'autre, afin de créer un courant à travers la structure. Tout cela en maintenant une différence de potentiel électrochimique entre les deux cotés de la cellule, de manière à avoir une tension non nulle.

Il existe une multitude de types de cellules solaires, mais toutes sont des réalisations plus ou moins abouties de ce concept. La plus classique est bien sûr la jonction p-n, où la séparation des électrons et trous est obtenue principalement grâce au champ électrique présent dans la zone de charge d'espace.

Enfin il est important de doper n et p les couches de part et d'autre de la zone active afin d'augmenter la mobilité des porteurs majoritaires et de diminuer le taux de recombinaison, afin d'en collecter le maximum aux bornes de la structure. Le dopage permet aussi de diminuer la zone influencée par les contacts métalliques aux bornes de la cellule solaire. Le sujet des contacts est traité plus en détails dans le chapitre Conception d'un dispositif, section 4.4.

1.2.2 Description plus approfondie d'une cellule photovoltaïque

Pour comprendre plus finement les mécanismes du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, il est nécessaire d'approfondir notre approche avec une description plus formelle des phénomènes en jeu dans un semiconducteur. Nous allons présenter pour cela l'absorption, et les mécanismes à l'origine des tensions et intensités produites par une cellule. Et finalement nous verrons quelles sont les limites théoriques aux rendements de conversion atteignables.

Absorption

La description de l'absorption de lumière dans un semiconducteur est obtenue avec le raisonnement suivant : la probabilité d'absorption de photons, donc d'une variation de la densité de courant de photons dj_γ sur l'épaisseur dx est proportionnelle au coefficient d'absorption α du matériau et à la densité de courant de photons elle-même, d'où :

$$\frac{dj_\gamma(\hbar\omega)}{dx} = \alpha(\hbar\omega)j_\gamma(\hbar\omega) \tag{1.2}$$

En intégrant cette équation on trouve cette dépendance bien connue d'une décroissance exponentielle avec la profondeur du flux de lumière dans un matériau absorbant.

$$j_\gamma(x) = j_\gamma(0)e^{-\alpha x} \tag{1.3}$$

Mais la complexité réside dans la détermination de $\alpha(\hbar\omega)$. Nous n'allons pas ici refaire tout le calcul menant a l'expression théorique de l'absorption, mais plutôt souligner quelques aspects importants pour bien appréhender la suite. Ainsi la relation déterminée juste après qui montre que l'absorption et la recombinaison radiative sont gouvernés par les mêmes équations (voir l'équation 1.5), nous ramène au fait que l'absorption est elle aussi reliée à la règle d'or de Fermi (équation 1.1). Elle représente ainsi une probabilité d'absorption à chaque instant des photons qui pénètrent le matériau. Cette probabilité dépend donc du nombre d'états

disponibles et de la manière dont ces états se remplissent, et pour cela les notions d'élément de matrice de transition ou de force d'oscillateur (introduits à la section 1.1.2) sont intégrés dans le calcul de ce coefficient d'absorption.

Il est de plus indispensable de souligner la différence de comportement entre les semiconducteurs à gap direct face à ceux à gap indirect quant à l'absorption de lumière. Les semiconducteurs à gap indirect présentent par définition un minimum de bande de conduction qui n'est pas centré sur k=0, ce qui fait que l'absorption de lumière nécessite une interaction avec une autre particule afin de conserver l'impulsion (les photons n'en possèdent quasiment pas à cette échelle). Cette différence d'impulsion est apporté par un phonon, et cette interaction plus complexe résulte en une transition bien moins probable que dans les semiconducteurs à gap direct, pour lesquels un photon peut être absorbé sans intermédiaire. Par conséquent le coefficient d'absorption est plus faible dans le cas de semiconducteurs à gap indirect. Ceci est illustré dans la figure 1.5, où l'on compare les absorptions d'exemples très classiques de semiconducteurs illustrant chaque cas (GaAs et Si).

Une autre information intéressante pour notre description est obtenue à partir de l'équation de continuité appliquée à des particules i. Il s'agit d'une équation différentielle qui décrit les variations d'une densité de population n_i en fonction du temps dans un système, avec un taux de génération G_i, un taux de décroissance (ou recombinaison dans notre cas) R_i et un terme qui représente la variation de densité de flux de cette population $\overrightarrow{j_i}$. C'est une équation très générale de la physique qui peut s'appliquer à une multitude de cas de figure, car les trois termes qui la composent couvrent toutes les possibilités pouvant amener à une variation de population n_i. Et c'est aussi une équation classique de physique de semiconducteurs, qui va être beaucoup utilisée au chapitre 3.

$$\frac{\partial n_i(x)}{\partial t} = G_i(x) - R_i(x) - \overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{j_i}(x) \tag{1.4}$$

Si maintenant on imagine que la distribution de particules considérée est uniforme dans le matériau (s'il est suffisamment fin) et qu'aucune différence de potentiel n'est appliquée (en toute rigueur qu'il n'y a pas de variation du potentiel électrochimique, voir le paragraphe Origine du courant électrique produit par une cellule solaire), le terme $\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{j_i}$ est nul. Et qu'ensuite on se place dans un régime continu, on obtient :

$$G_i(x) = R_i(x) \tag{1.5}$$

Leur taux de génération est égal au taux de recombinaison. Cela prouve que les deux phénomènes sont intrinsèquement liés. Si l'on applique maintenant ce raisonnement aux paires électron-trous crées par l'absorption de photons $G_{nh} = \alpha j_\gamma$, il

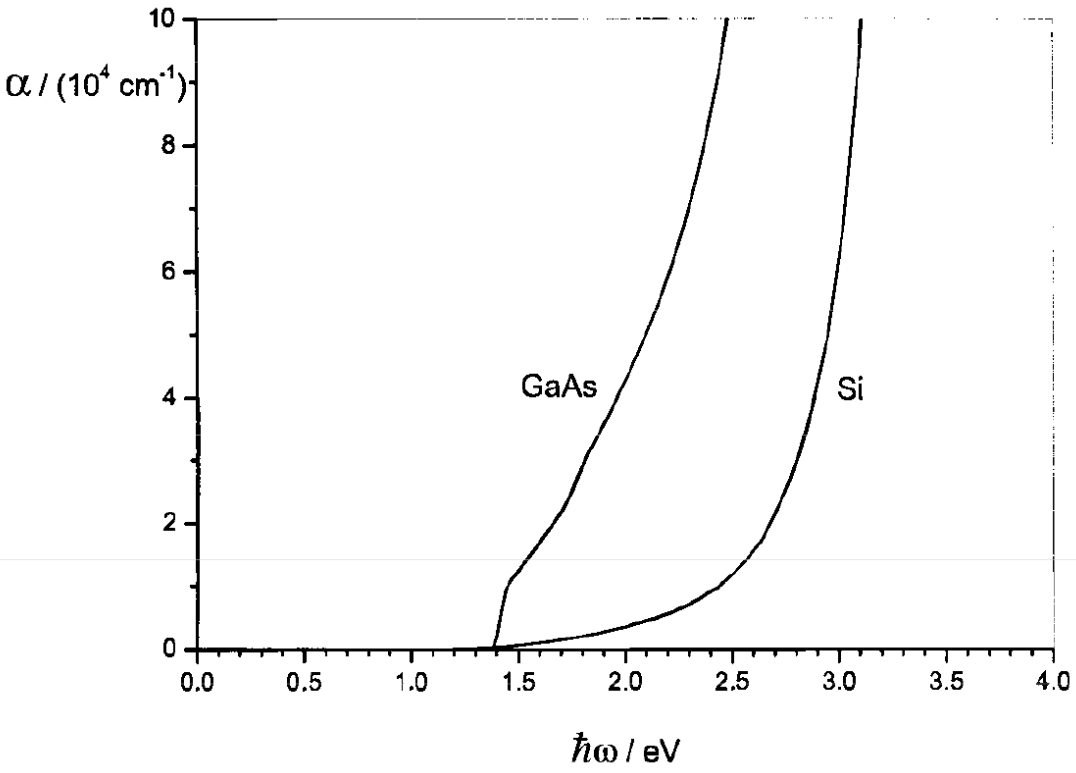


FIGURE 1.5 – Comparaison des coefficients d'absorption du GaAs et du Si[15]. Ce type de comparaison est une illustration générale des caractéristiques de semiconducteurs à gap direct par rapport aux gaps indirects.

est logique que dans un semiconducteur à gap indirect le taux de recombinaison soit lui aussi bien plus faible que celui d'un gap direct.

Le principal effet d'un taux de recombinaison plus faible est l'augmentation de la durée de vie des porteurs crées, car leur recombinaison radiative est plus lente. Ceci peut être vu comme un avantage dans une cellule solaire, car cela permet d'avoir plus de temps pour les collecter. Mais dans ce cas il faut aussi plus d'épaisseur de matériau pour absorber tout le rayonnement accessible, et donc une plus grande longueur de diffusion pour atteindre les bords de la cellule. Au final, il faut trouver un compromis pour que la cellule solaire soit optimale.

Origine de la différence de potentiel électrique aux bornes de la cellule

Nous allons maintenant chercher l'origine de la tension que l'on mesure aux borne de la cellule solaire, et voir comment celle-ci dépend des autres grandeurs qui caractérisent une cellule solaire. Pour cela un petit détour par la physique des semiconducteurs est nécessaire, afin de bien comprendre les notions présentes dans les équations.

Tout d'abord il nous faut l'expression de la densité d'électrons (trous) dans le système, avec l'approche classique de la physique du solide :

$$dn_e = D_e(E) f_e(E) dE \tag{1.6}$$

où $D_e(E)$ est la densité d'états dans la bande de conduction et $f_e(E)$ la fonction de distribution de Fermi-Dirac dans l'intervalle d'énergie dE.

$$D_e(E) = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_C} \quad \text{(à 3D)} \tag{1.7}$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\frac{E-E_F}{kT}) + 1} \tag{1.8}$$

En intégrant depuis le bord de la bande de conduction E_C jusqu'à l'infini[4] on trouve :

$$n_e = N_C \exp(\frac{E_F - E_C}{kT}) \tag{1.9}$$

$$\text{avec } N_C = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

4. On peut faire cela car la fonction de distribution décroit très rapidement après le niveau de Fermi.

où N_C est appelé densité effective d'états de la bande de conduction. De la même manière pour les trous, en intégrant de $-\infty$ à E_V cela donne :

$$n_h = N_V \exp(\frac{E_V - E_F}{kT}) \tag{1.10}$$

À l'équilibre, on a donc un produit $n_e n_h$ qui est indépendant du niveau de Fermi :

$$n_e n_h = N_C N_V \exp(\frac{-E_G}{kT}) = n_i^2 \tag{1.11}$$

Cette description s'applique aussi dans le cas de semiconducteurs dopés. Dans la cas d'un dopage n par exemple, on pourra considérer qu'à température ambiante la totalité des donneurs seront ionisés et la densité de donneurs n_D nous donne alors la densité d'électrons dans la bande de conduction (car $n_D \gg n_{e,0}$ la densité d'électrons sans dopage).

On a donc dans ce cas $n_e = n_D$, $n_h = n_i^2/n_D$ et le niveau de Fermi (isolé dans l'équation 1.9) remonte vers le bord de la bande de conduction :

$$E_F = E_C - kT \ln\left(\frac{N_C}{n_D}\right) \tag{1.12}$$

Ou dans le cas des semiconducteurs dopés p, le raisonnement inverse s'applique et le niveau de Fermi descend vers le bord de la bande de valence.

$$E_F = E_V + kT \ln\left(\frac{N_V}{n_A}\right) \tag{1.13}$$

Par contre, dans le cas de semiconducteurs sous éclairement la description donnée ci-dessus n'est plus exacte. Avec l'absorption de photons, les densité d'électrons et de trous augmentent de la même manière et par conséquent $n_e n_h \gg n_i^2$. Et le niveau de Fermi devrait à la fois monter vers le bord de bande de conduction et descendre vers le bord de bande de valence. Cette contradiction apparente est résolue en introduisant un quasi-niveau de Fermi pour les électrons E_{Fe} et un autre pour les trous E_{Fh}.

On peut montrer ensuite grâce au calcul de l'énergie moyenne des électrons en physique statistique et en utilisant notamment l'expression de Sackur et Tetrode pour l'entropie d'un gaz parfait, que les quasi-niveau de Fermi des électrons et des trous ne sont rien d'autre que leur potentiel électrochimique (ou travail de sortie) : $\eta_e = E_{Fe}$ et $\eta_h = -E_{Fh}$[15].

Il en découle plusieurs choses. Tout d'abord on vient de faire le lien avec le travail de sortie du matériau, introduit à la section Alignements de bandes entre semiconducteurs (1.1.1). Et l'on sait maintenant que

$$\eta_e = \eta_{e,0} + kT \ln(\frac{n_e}{N_C}) \tag{1.14}$$

Ici η_e est le travail de sortie des électrons, et $\eta_{e,0}$ l'affinité électronique (appelés Φ et χ généralement, ainsi que dans la section 1.1.1), qui ne dépend par conséquent pas de la densité de porteurs et donc de la température, du dopage, de l'illumination... mais uniquement des propriétés intrinsèques du semiconducteur.

D'autre part l'énergie libre portée par dN électrons et trous est donnée par :

$$dF = dF_e + dF_h = (\eta_e + \eta_h)dN = (E_{Fe} - E_{Fh})dN \tag{1.15}$$

On peut donc conclure que la différence de potentiel électrique qui va s'établir aux bornes de la cellule solaire sous éclairement est directement donnée par $E_{Fe} - E_{Fh}$:

$$eV = E_{Fe} - E_{Fh} \tag{1.16}$$

ou plus généralement si les quasi-niveaux de Fermi ne sont pas constants dans la structure :

$$eV = E_{F,gauche} - E_{F,droite} \tag{1.17}$$

Il est intéressant de rajouter ici que la séparation des quasi-niveaux de Fermi est maximale lorsque les recombinaisons non-radiatives sont minimales, puisque celles-ci diminuent l'excès de porteurs dans les bandes par rapport à l'équilibre. Au contraire un taux élevé de recombinaisons radiatives témoigne de matériaux de bonne qualité. Ainsi d'après Miller *et al.*[16], en circuit ouvert, un bon rendement de photoluminescence est une condition nécessaire pour s'approcher des rendements maximaux théoriques pour les cellules solaires. Et l'on peut du coup envisager des tests de photoluminescence comme manière non-destructive de sonder la qualité d'une structure au cours d'un procédé de fabrication industriel.

Origine du courant électrique produit par une cellule solaire

Il y a 2 éléments qui peuvent être à l'origine de la force qui s'exerce sur les électrons et trous et qui va servir de 'moteur' à un courant : le champ électrique et/ou leur diffusion. Ces éléments sont inclus dans le potentiel électrochimique η introduit précédemment :

$$\eta_i = \mu_i + z_i e\varphi \tag{1.18}$$

où μ_i est le potentiel chimique des particules i et $e\varphi$ le potentiel électrique auquel elles sont soumises, z_i étant leur type de charges (+1 ou -1). Il est important de noter que dans tous les cas il s'agira d'un seul courant total, résultant de la somme des deux forces en présence et non pas la somme de deux courants [5]. Sinon nous pourrions observer des situations absurdes de production de chaleur par effet Joule dans des cellules non illuminées en équilibre avec leur environnement par exemple. Nous allons néanmoins traiter ces cas séparément, afin de déterminer leur expression.

Un courant provoqué par l'application d'un champ électrique $\overrightarrow{F}$ a pour expression d'après la loi d'Ohm :

$$\overrightarrow{j}_{i,champ} = \sigma_i \overrightarrow{F} = -\sigma_i \overrightarrow{\nabla} \varphi \tag{1.19}$$

où $\overrightarrow{j}$ est la densité de courant et σ_i la conductivité des particules i.

Un courant provoqué par la diffusion de particules chargées a lui pour expression d'après la loi de Fick :

$$\overrightarrow{j}_{i,diffusion} = z_i e(-D_i \overrightarrow{\nabla} n_i) \tag{1.20}$$

où D_i est le coefficient de diffusion. Il nous faut faire maintenant quelques pas astucieux pour transformer cette équation, tout d'abord en faisant apparaitre le terme suivant et en le transformant (grâce à l'équation 1.9 et en identifiant $E_{Fi} = \mu_i$) :

$$\frac{\overrightarrow{\nabla} n_i}{n_i} = \overrightarrow{\nabla}\left(\frac{\ln n_i}{N_i}\right) = \overrightarrow{\nabla}\left(\frac{\mu_i - \mu_{i,0}}{kT}\right) \tag{1.21}$$

puis en utilisant la relation d'Einstein $\frac{b_i}{D_i} = \frac{e}{kT}$ pour remplacer le coefficient de diffusion par la mobilité b_i et identifier en_ib_i comme étant la conductivité σ_i on trouve :

$$\overrightarrow{j}_{i,diffusion} = -\frac{z_i e n_i D_i}{kT}\overrightarrow{\nabla}\mu_i = -\frac{z_i e n_i b_i}{e}\overrightarrow{\nabla}\mu_i = -\frac{\sigma_i}{z_i e}\overrightarrow{\nabla}\mu_i \tag{1.22}$$

On voit que ces 2 expressions sont très proches, et on peut les regrouper en un seul courant total issu d'une variation du potentiel électrochimique dans la cellule :

$$\overrightarrow{j}_{i,total} = -\frac{\sigma_i}{z_i e}\left(\overrightarrow{\nabla}\mu_i + \overrightarrow{\nabla}(z_i e\varphi)\right) = -\frac{\sigma_i}{z_i e}\overrightarrow{\nabla}\eta_i \tag{1.23}$$

Les électrons et les trous considérés n'étant pas dans la même bande, il faut penser à ajouter leur contributions dans le courant global produit par la cellule.

5. Il s'agit d'une erreur que l'on retrouve régulièrement.

En exprimant cela avec les quasi-niveaux de Fermi cela conduit à :

$$\overrightarrow{j}_{total} = \frac{\sigma_e}{e}\overrightarrow{\nabla} E_{Fe} + \frac{\sigma_h}{e}\overrightarrow{\nabla} E_{Fh} \tag{1.24}$$

Cette relation est toujours vraie pour un semiconducteur hors équilibre, et peu importe que ces gradients d'énergies de Fermi soient dû à un champ électrique, un gradient de concentration ou un gradient de potentiel chimique ou une combinaison des trois. À noter tout de même que la diffusion seule ne suffit pas à créer un courant, il faut ajouter une asymétrie dans la structure de bandes. Sinon les porteurs de charges pourraient ne pas avoir de direction préférentielle et la moyenne de leur mouvements devrait être nulle. Ce problème est résolu dans le cas d'une hétérostructure de type II, car de part et d'autre de l'interface il y a des barrières sélectives pour électrons ou trous, et de cette manière la diffusion des porteurs donne un courant total non nul.

On voit qu'à la fois dans le courant comme dans la tension aux bornes de la cellule les quasi-niveaux de Fermi, caractéristiques d'une population de porteurs de charges hors d'équilibre, jouent un rôle central.

Ces démonstrations sont en partie inspirées du livre *Physics of Solar Cells* de P. Würfel[15], et me paraissent importantes pour justifier certains aspects de mon travail de thèse, mais je recommande la lecture de ce livre à quiconque veut approfondir la physique derrière le fonctionnement des cellules solaires.

Rendements théoriques maximaux et gaps optimaux des cellules solaires

Les rendements théoriques que peuvent fournir les cellules solaires sont limités par différents aspects inhérents aux systèmes considérés. Ceux-ci empêchent qu'une cellule, même théoriquement 'idéale' en tous points ne puisse présenter une rendement de conversion de 100% de l'énergie incidente, du moins pour un rayonnement polychromatique.

Le principal aspect limitant d'un rendement théorique maximal vient du fait qu'on utilise un nombre fini de jonctions / matériaux absorbeurs (en général même un seul), et que les domaines couverts par ceux-ci ne pourront pas parfaitement épouser le spectre solaire. Dans le cas d'un absorbeur unique, comme c'est le cas dans la structure étudiée ici, ou dans une unique jonction p-n, W. Shockley et H. Queisser ont montré que le rendement théorique maximal était de 44%, pour un gap optimal égal à 1.1 eV et un rayonnement de corps noir à la température du soleil (6000 K)[17], à concentration maximale. Leur calcul considère une absorption idéale, où chaque photon au dessus du gap est absorbé et donne une paire électron-trou, mais apporte uniquement l'énergie du gap indépendamment de son énergie

avant absorption. Pour le calcul de ce maximum la température de la cellule est de 0 K, afin d'éviter le rayonnement de corps noir de la cellule elle-même, et les recombinaisons non-radiatives sont négligées dans un premier temps. Ils présentent ensuite aussi un modèle plus complet avec différentes hypothèses pour prendre en compte les recombinaisons et une température de cellule à 300 K, et les rendements s'en trouvent diminués.

L'optimum du gap déterminé ci-dessus par Shockley et Queisser est valable pour le rayonnement de corps noir à la température de surface du soleil, et donc vrai pour nous en dehors de l'influence de l'atmosphère. Pour le cas de cellules solaires à nos latitudes et avec prise en compte de l'absorption et des ré-émissions de l'atmosphère, on utilise le standard AM1.5 [6]. Dans cette situation le gap optimal n'est plus le même, et Zdanowicz *et al.* calculent que sa valeur est plutôt de 1.39 eV[18]. C'est donc cette valeur que nous allons chercher à atteindre pour l'absorbeur étudié dans cette thèse.

Il est de plus intéressant de noter que la concentration du rayonnement permet d'augmenter le rendement de conversion, car si le courant produit par la cellule augmente linéairement avec le rayonnement reçu, la séparation des quasi-niveaux de Fermi augmente aussi, et induit une tension plus grande aux bornes de la cellule. Cela permet d'obtenir une évolution sur-linéaire de la puissance produite avec la puissance reçue. Cette technique est ainsi souvent utilisée avec les cellules dont le coût de fabrication est élevé, comme les cellules tandem par exemple, et les records de rendements atteints le sont en général sous plusieurs dizaines de soleils.

1.3 Structurations possibles pour appliquer les interfaces de type-II au photovoltaïque

L'idée d'utiliser une interface de type II comme mécanisme de séparation des charges pour une application photovoltaïque n'est pas nouvelle, mais est longtemps restée au stade de concept. Ainsi en 1997 par exemple Mascarhenas *et al.* proposaient une structuration possible basée sur des superréseaux [7] latéraux[19], comme illustré dans la figure 1.6. De cette manière on peut absorber de la lumière et être toujours près d'une interface de type II afin de séparer les électrons des trous et donc augmenter grandement leur durée de vie. L'idée parait intéressante mais la

6. *Air Mass 1.5*, cela correspond à un rayonnement solaire qui a traversé 1.5 fois l'épaisseur de l'atmosphère, donc avec un angle de 48° par rapport à la normale à la surface.

7. Un superréseau est une alternance périodique de 2 matériaux ou plus, de sorte de créer une sur-périodicité dans la structure. Ce type de structure sera présenté plus précisément dans la section suivante (1.4).

réalisation semble pour le moins difficile, car il faut alterner les matériaux dans le plan de la croissance et non hors du plan comme dans une structure plus classique (alterner les matériaux au fur et à mesure qu'on les dépose). Les auteurs de cette publication en sont bien conscients et proposent des pistes à base d'alliages ordonnés spontanément, qu'ils vont par la suite étudier intensivement[20].

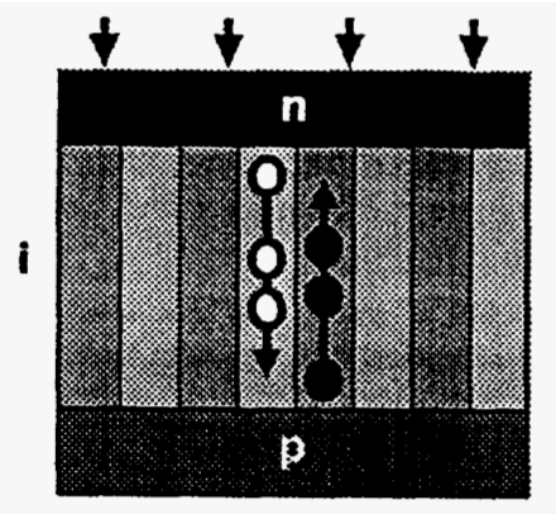


FIGURE 1.6 – Structure proposée par Mascarhenas *et al.* d'une cellule solaire basée sur un superréseau latéral absorbeur, composé de couches des matériaux à interfaces de type II[19].

Une autre structure est proposée en 2007 par Zhang *et al.*[21] pour exploiter cette idée. Il s'agit de profiter de la notion de nanofils cœur-coquilles pour contourner la difficulté de la figure 1.6. Dans cette publication les auteurs discutent sur la base de calculs de DFT [8] les effets d'une interface de type II dans un nanofil cœur-coquille sur la structure électronique ainsi que les distributions de charges ainsi induites. Ceci est illustré dans la figure 1.7 avec des images extraites de leur publication qui rendent très visuelle l'efficacité de la séparation des charges à l'interface. Ils proposent comme application potentielle à ce concept, nommé 'câbles coaxiaux quantiques', une application aux cellules solaires.

À la suite de cela, mon sujet de thèse constitue une toute nouvelle approche pour tirer parti des interfaces de type II, et s'intéresse en cela directement aux mécanismes de séparation des charges à ces interfaces pour une application photovoltaïque.

8. théorie de la fonctionnelle de la densité

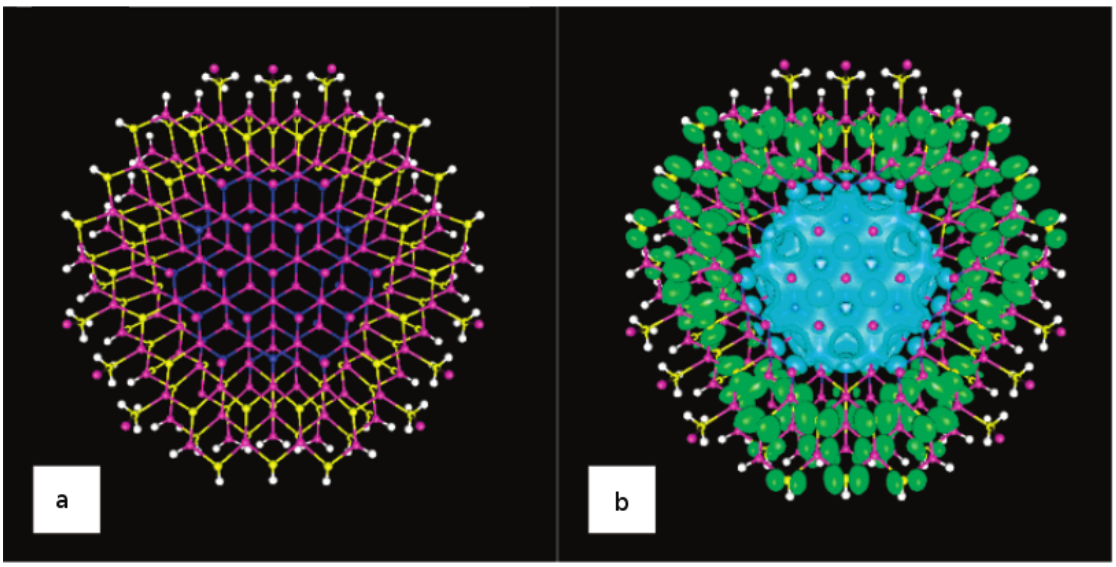


FIGURE 1.7 – (a) Vue en coupe d'un 'câble coaxial quantique', un nanofil cœur-coquille de GaN-GaP, composé d'un cœur de GaN, d'une coquille de GaP, et d'une couche de passivation d'hydrogène autour. (les atomes sont représentés par les couleurs suivantes : N en bleu ; P, jaune ; Ga, magenta ; H, blanc). Le diamètre du fil est d'environ 4 nm. (b) Vue en coupe de la distribution de charges, avec les états électroniques occupés au minimum de la bande de conduction en bleu, et les états de trous occupés (ou d'électrons inoccupés) au maximum de la bande de valence en vert dans le même nanofil. Figure extraite de 'Quantum coaxial cables' for Solar Energy Harvesting, Zhang *et al.*[21]

Le but de notre approche est de s'approcher au maximum de la cellule idéale décrite par P. Würfel (référence[15] p113) et qui est représentée dans la figure 1.8. Pour réaliser une hétérostructure présentant ce diagramme de bandes, il faut trouver trois matériaux semiconducteurs qui ont de tels alignements de bandes successifs, ce qui est bien peu probable. Si de plus on se fixe comme contrainte le fait que ces matériaux aient un paramètre de maille proche, et donc compatible pour une croissance sans trop de défauts, cela se complique. Or nous ne connaissons pas de matériaux remplissant tous ces critères.

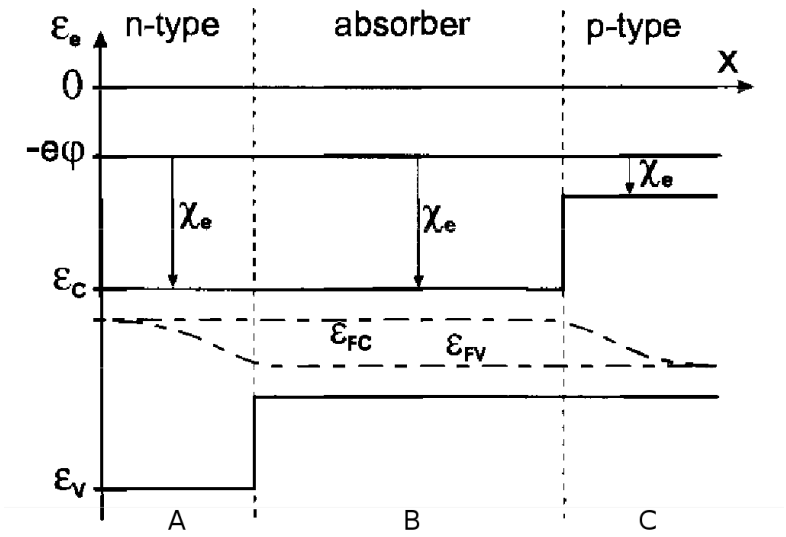


FIGURE 1.8 – Cellule solaire imaginée par P. Würfel basée sur un matériau absorbeur B entouré de 2 semiconducteurs A et C qui de par leur structure de bandes forment une barrière de potentiel pour les trous du coté gauche et pour les électrons du coté droit. À noter que les lignes en pointillés des quasi-niveaux de Fermi ne sont pas horizontaux mais présentent une très légère pente, causée par le gradient de la densité de porteurs dans la structure (et en l'absence de champ électrique), de sorte qu'il s'établit un flux net de porteurs de charges vers l'extérieur de la cellule.

L'idée adoptée pour contourner ce problème et qui est au centre de cette thèse est la suivante : au lieu de chercher 3 matériaux semiconducteurs avec les propriétés évoquées ci-dessus, on peut se restreindre à chercher 2 éléments ayant les propriétés des matériaux barrières (A et C) sur la figure 1.8 et fabriquer le troisième, donc l'absorbeur (B) artificiellement. Pour cela on utilise les propriétés des superréseaux qui vont se comporter comme un nouveau matériau ayant les propriétés moyennes de ses constituants. Si B est constitué d'un superréseau A-C, on obtient par construction la 'double cascade' de type II A,B,C, et il est de plus possible

de jouer avec ses propriétés. Un avantage immédiat de cette structure est que les matériaux contacts A et C sont intrinsèquement idéalement adaptés à former des barrières sélectives pour électrons ou trous de chaque coté de l'absorbeur.

Il est par ailleurs intéressant de souligner que ce nouveau concept de structure a été l'objet d'un brevet déposé par mon laboratoire, peu de temps avant le début de mon travail[22].

En parallèle à mon travail de thèse sur les superréseaux, j'ai été impliqué dans des collaborations avec d'autres équipes qui travaillent sur des structures alternatives pour tirer profit des interfaces de type II pour le photovoltaïque. Notamment dans sous la forme de nanofils cœur-coquilles, vus comme une manière d'augmenter l'absorption tout en restant proches des interfaces, et en particulier avec du ZnO, semiconducteur qui présente un alignement de type II avec une très grande famille de matériaux.

1.4 Description plus détaillée d'un superréseau de type II comme absorbeur solaire

Le cœur du concept que nous développons est ainsi un absorbeur solaire constitué d'un superréseau formé de matériaux à alignements de bandes de type II. Le superréseau envisagé est donc une alternance à courte période de couches des matériaux A et C dans notre cas. L'idée est que si les différentes couches sont suffisamment minces, les porteurs de charges ne sont plus piégés dans une couche mais au contraire délocalisés dans tout le superréseau, ce qui provoque l'apparition de mini-bandes, comme illustré dans la figure 1.9.

Les mini-bandes d'un superréseau sont l'analogue des bandes d'énergies dans les solides, qui se forment sous l'effet d'une variation périodique de potentiel due à l'alternance de matériaux, au même titre que les bandes d'énergies se forment à cause de l'espacement périodique des potentiels des atomes dans un cristal.[23] Ainsi, en jouant sur les épaisseurs relatives des constituants du superréseau, donc sur la périodicité du superréseau, on influe sur les énergies de ces mini-bandes et on peut moduler le 'gap' d'énergie effectif du nouveau matériau ainsi créé. Les limites de cette modulation sont qu'au minimum le gap effectif a l'énergie de la transition de type II sans aucun confinement, c'est à dire le recouvrement des deux gaps des matériaux constituants. De l'autre coté, au maximum, le gap peut être amené jusqu'à être au moins égal au plus grand des constituants. Le calcul de ce gap du

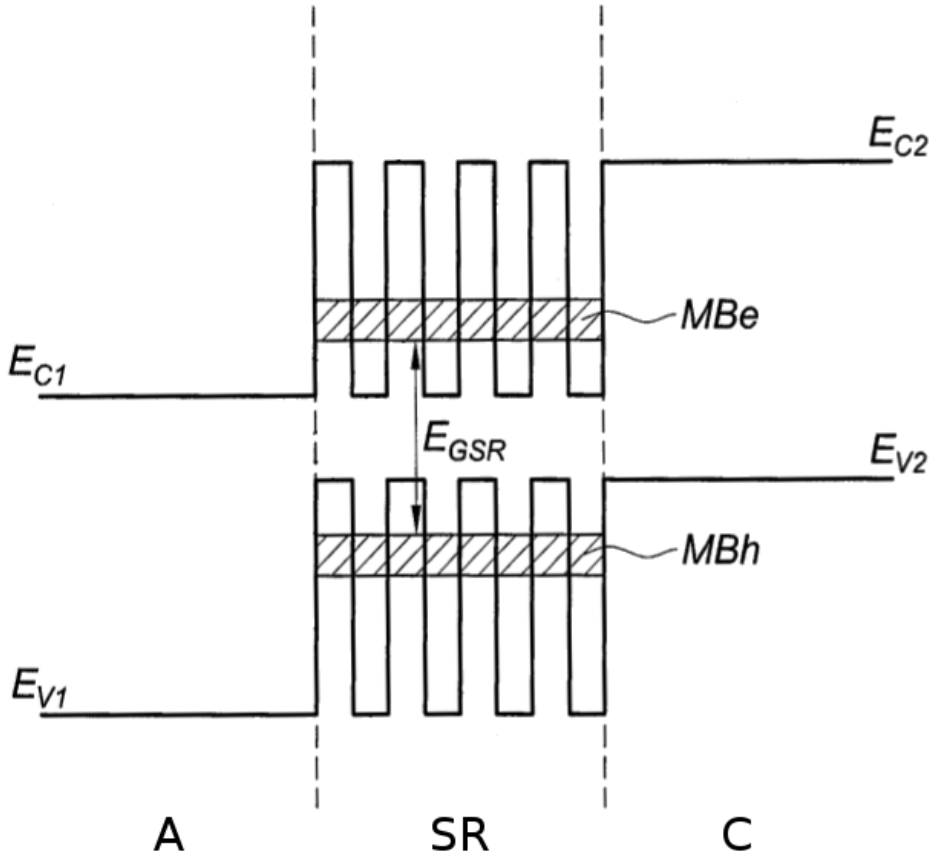


FIGURE 1.9 – Structure proposée d'une cellule solaire à base d'interfaces de type II et d'un superréseau absorbeur composé d'une alternance de couches des 2 matériaux de part et d'autre (A et C). Les bandes de conduction et de valence des matériaux A et C sont indiqués avec les inscriptions E_C et E_V, la première mini-bande des électrons est marquée MBe et celle des trous MBh, ce qui donne un gap effectif entre ces niveaux indiqué par E_{GSR}. Ici la structure est représentée dans la convention dite de 'bandes plates', c'est à dire que les effets des éventuels répartitions de porteurs de charges dans la structure ne sont pas pris en compte.

superréseau en fonction des épaisseurs des couches formant une période n'est pas évident et a fait l'objet d'une collaboration avec Soline Boyer-Richard à l'INSA de Rennes. Ses calculs sont introduits dans la section suivante (1.5). Par la suite nous présenterons souvent le superréseau directement en tant que semiconducteur effectif, avec une (pseudo-)bande de conduction et de valence correspondant aux bords des premières mini-bandes (en particulier pour nos schémas d'alignements de bandes comme les figures 1.10 et 1.11).

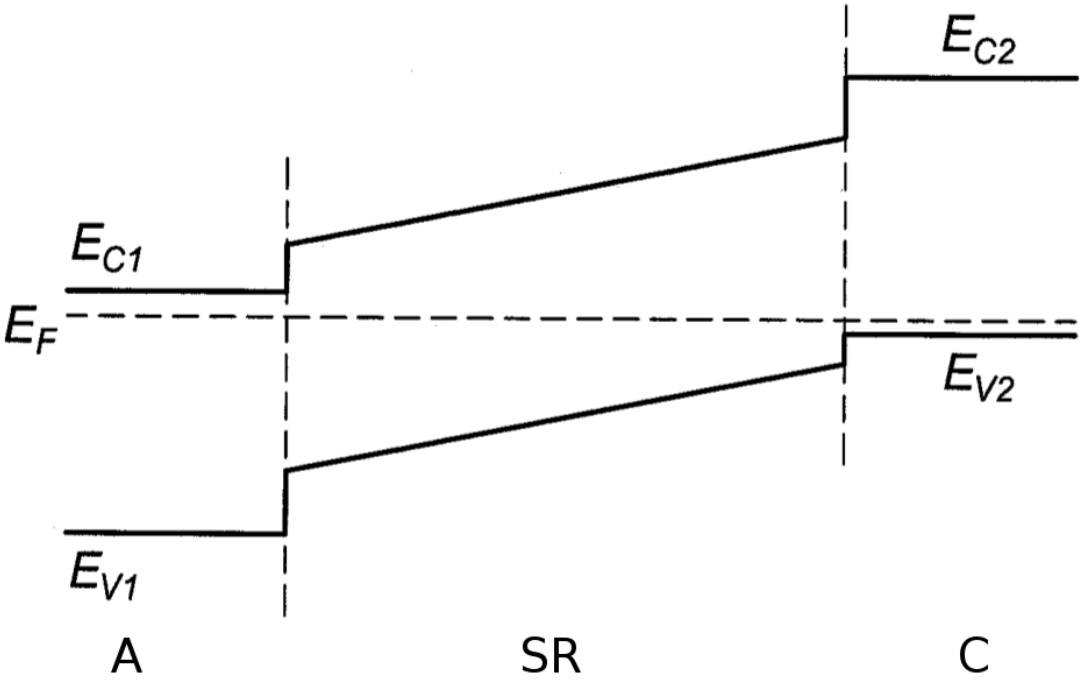


FIGURE 1.10 – Alignement de bandes après répartitions des porteurs de charges de manière à créer un niveau de Fermi unique dans la structure (pointillés horizontaux), donc lorsque celle-ci est à l'équilibre, sans éclairement, sans tension appliquée ni courant qui circule. Les bandes inclinées qu'on voit dans le superréseau proviennent d'un champ électrique interne crée par la mise en contact d'un matériau dopé p et d'un autre dopé n (comme dans une jonction p-n). Mais le potentiel électrique est exactement contrebalancé par un potentiel chimique qui provient d'un gradient de concentration des porteurs de charges, de sorte que le potentiel électrochimique (le niveau de Fermi) est le même partout et qu'aucune circulation nette de charges n'a lieu.

Afin de comprendre comment se fait un alignement entre semiconducteurs, il faut le considérer en deux étapes. D'abord en considérant l'alignement purement chimique des matériaux, sans effets de porteurs de charges, donc avec des bandes

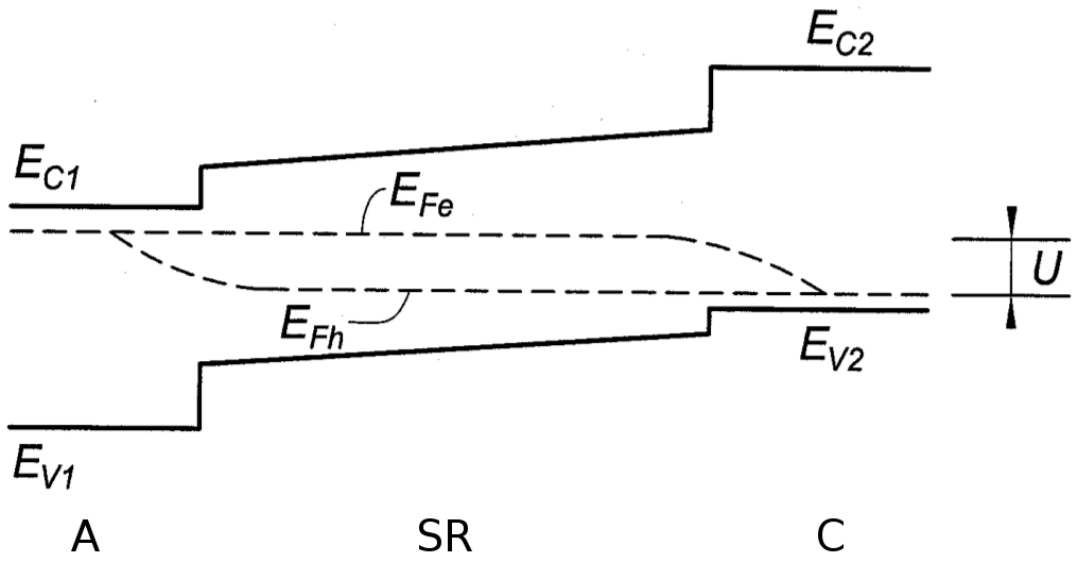


FIGURE 1.11 – Alignement de bandes dans la structure qui cette fois-ci est sous éclairement. La population d'électrons et de trous hors équilibre provoque l'apparition de quasi-niveaux de Fermi, et leur décalage aux bornes de la structure signifie qu'il y a une différence de potentiel, égale à la tension de circuit ouvert. Si l'on ferme le circuit électrique, un courant pourra circuler, les électrons allant vers la gauche et les trous vers la droite.

plates. Celui-ci est influencé par les électronégativités des atomes, leurs masses atomiques, leur nombre d'électrons de valence etc., comme présenté à la section Alignements de bandes entre semiconducteurs (1.1.1). Puis dans un second temps on prend en compte les effets des répartitions des porteurs de charges, provoqués par le fait que les niveaux de Fermi ne sont pas toujours au milieu du gap. C'est ainsi typiquement l'effet du dopage, et l'exemple classique est la structure de bandes résultante dans une jonction p-n. On sait aussi que sous éclairement les profils de bandes de cette jonction p-n s'aplatissent au profit d'un décalage des niveaux de Fermi, et c'est donc une situation analogue qui a lieu dans notre hétérostructure en passant de figure 1.10 à la figure 1.11.

1.5 Simulations atomistiques sur des interfaces de type II

Pour aller plus loin, nous avons collaboré avec Soline Boyer-Richard de l'INSA Rennes pour approfondir notre compréhension des caractéristiques électroniques dans les hétérostructures à interface de type II grâce à des simulations atomistiques basées sur l'approche des liaisons fortes. J'introduis ses calculs ici de manière à pouvoir me référer à eux plus simplement par la suite.

Le modèle des liaisons fortes est une méthode de détermination de la structure de bandes électronique basée sur la superposition des fonction d'ondes d'atomes proches voisins, comme dans la technique de combinaison linéaires d'orbitales atomiques (LCAO). Elle est appliquée ici dans la base étendue sp3d5s*, qui permet une description quantitative de la structure de bandes avec une bonne précision à travers toute la zone de Brillouin dans des semiconducteurs binaires, avec la possibilité d'inclure des hétérostructures, interfaces et les contraintes[24, 25, 26, 27] et d'extraire les éléments de matrices dipolaires optiques[28]. Les paramètres d'entrée ont été obtenus soit par détermination expérimentale (le décalage de bandes de valence typiquement, voir la section 3.2), soit par des calculs *ab-initio* (pour les liaisons d'interfaces par exemple). Nous avons publié les résultats de ces modélisations sur des superréseaux de CdSe et ZnTe sous le titre Atomistic simulations of the optical absorption of type-II CdSe/ZnTe superlattices[29].

Des références à ces simulations vont revenir tout au long de ce travail, car elles apportent un bon nombre d'informations sur ce à quoi il faut s'attendre dans les propriétés optiques et électroniques de différentes structures, et présentent une excellente concordance avec les mesures expérimentales lors des différentes confrontations. Ainsi elles permettent de montrer l'importance des liaisons d'interfaces

dans notre cas d'hétérostructures à base de matériaux qui n'ont aucun atome en commun, sujet d'une étude dans le chapitre 2. Dans le chapitre 3, nous observons une très bonne concordance entre l'énergie de la transition d'interface en fonction de la période dans les superréseaux à interface de type II. Et finalement dans le chapitre 4 ces simulations nous servent de guide dans la réalisation d'un absorbeur optimal, à la fois pour le seuil et pour le coefficient d'absorption.

Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre les fondamentaux de la compréhension physique à la fois des alignements de bandes entre différents semiconducteurs comme du fonctionnement des cellules solaires. Pour les alignements de bandes, il s'agissait surtout d'introduire les grandeurs qui permettent de les décrire et les classifier. Dans la description des mécanismes de fonctionnement des cellules solaires, j'ai délibérément choisi de décrire les raisons pour lesquelles un panneau solaire photovoltaïque peut délivrer de l'énergie, notamment en insistant sur le rôle central des quasi-niveaux de Fermi, mais sans approfondir les aspects électriques qui sortent un peu du cadre de ma thèse. Enfin ce chapitre a été l'occasion d'introduire et d'expliquer les structures que nous envisageons pour appliquer la physique des interfaces de type II au photovoltaïque.

Chapitre 2

Croissance et caractérisations d'échantillons à base de ZnTe et CdSe

Ce chapitre est consacré à la croissance des échantillons et aux études de caractérisation réalisées afin de s'assurer de la conformité entre les attentes et les réalisations expérimentales. Et comme celles-ci nous ont réservé parfois quelques surprises, ce chapitre n'a pas une lecture uniquement linéaire, certaines observations allant à l'encontre des messages d'autres, et les conclusions finales ne sont ainsi pas toujours immédiates. J'espère néanmoins qu'il reste suffisamment clair et compréhensible. Ainsi ce chapitre part des matériaux, présente leur conditions de croissance et les choix de substrats avant d'aller progressivement vers des caractéristiques de plus en plus fines, comme les états de contraintes des couches, pour arriver finalement jusqu'à un modèle précis des arrangements atomiques à l'interface. Pour des explications sur le fonctionnement de la croissance par épitaxie par jets moléculaires, ainsi que sur les techniques de caractérisation les plus utilisées dans ce travail, les lecteurs sont priés de se référer aux annexes à la fin du document.

Sommaire

2.1 Les matériaux ZnTe et CdSe 40

2.1.1 ZnTe 40

2.1.2 CdSe 40

2.2 Choix des substrats pour ces échantillons 42

2.2.1 Substrats ZnTe 42

2.2.2 Substrats InAs 43

2.3 Croissance de ZnTe et CdSe par épitaxie par jets moléculaires 47

2.3.1 Croissance de CdSe : effet des conditions de croissance sur la qualité optique 48
2.3.2 État de contraintes des couches épitaxiées 54
2.4 Étude des interfaces entre CdSe et ZnTe 65
2.4.1 Anomalie d'oscillations d'intensité du diagramme Rheed à l'interface de CdSe sur ZnTe 66
2.4.2 Nature chimique précise des interfaces 69

2.1 Les matériaux ZnTe et CdSe

Le ZnTe et le CdSe sont deux matériaux semiconducteurs à gap direct, qui ont la particularité d'avoir un paramètre de maille très proche, avec 0.44% d'écart relatif, comme illustré par la figure 2.1. Cela permet d'envisager l'hétéroépitaxie de ces matériaux en couches 2D, sans accumuler trop de contraintes qui amèneraient quantités de défauts en se relaxant, permettant la réalisation d'échantillons de très bonne qualité. Le CdSe peut aussi faire office d'absorbeur car il a un gap relativement adapté au spectre solaire. Ainsi d'après Zdanowicz et al.[18], le CdSe serait à environ 85-90% d'efficacité par rapport au gap optimal pour une cellule solaire basée sur une simple jonction, qui est de 1.39 eV. D'autre part, le CdSe présente une interface de type-II avec le ZnTe, ce qui nous intéresse en tant que mécanisme de dissociation des porteurs.

2.1.1 ZnTe

Le tellurure de zinc a naturellement une structure cristalline cubique de type zinc-blende, avec un paramètre de maille de 6.1037 Å[30]. Sa bande interdite vaut 2.4 eV[31] à basse température, 2.27 eV à 300 K[32]. Ce matériau est utilisé depuis longtemps dans ce laboratoire, ce qui me permet de profiter d'un savoir-faire certain de la croissance épitaxiale de ce composé, en ce qui concerne les températures et les flux en excès. Il s'agit, de plus, d'un semiconducteur que l'on sait bien doper p (avec de l'azote). Cela est adapté à notre structure photovoltaïque où l'on veut principalement augmenter la conductivité des trous dans le ZnTe.

2.1.2 CdSe

Le séléniure de cadmium possède quant à lui une structure hexagonale Wurtzite dans les cristaux massifs. Dans notre cas, comme nous le faisons croître sur

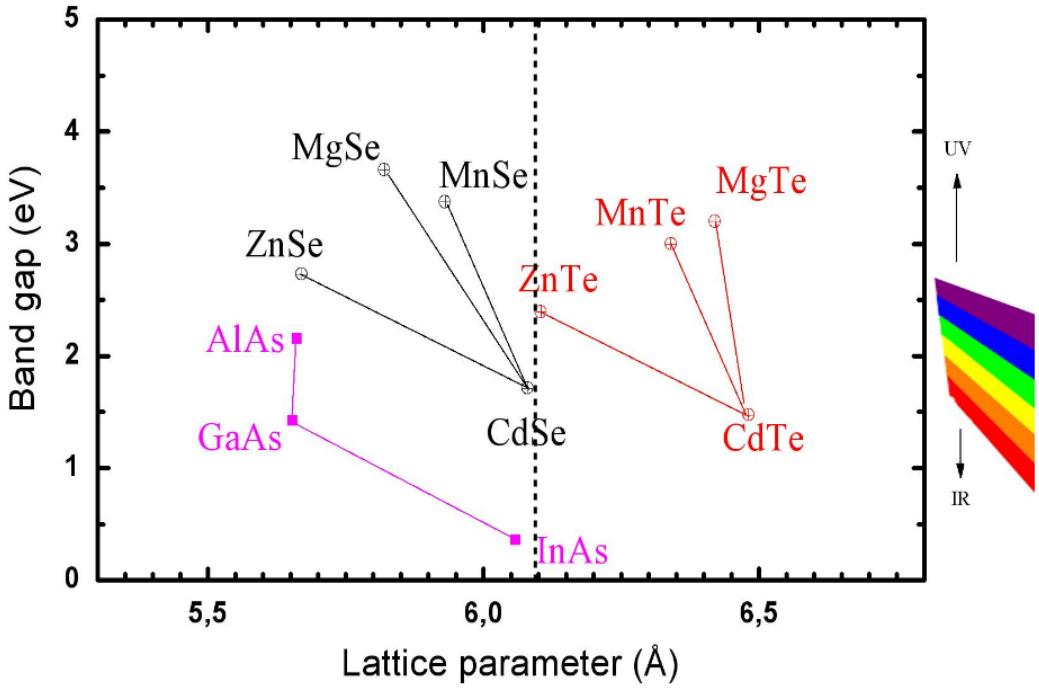


FIGURE 2.1 – Diagramme présentant les propriétés de bande interdite (en ordonnée) et paramètre de maille (en abscisse) de différentes famille de semiconducteurs : les séléniures, les tellurures et les arséniures. La ligne de pointillés verticaux indique le paramètre de maille moyen des structures présentées dans cette thèse.

du ZnTe cubique, cela le force à cristalliser dans la même structure, ce qui modifie ses propriétés physiques : gap, paramètre de maille, énergie des excitons... Cet état du CdSe, beaucoup plus rare, est peu documenté. Néanmoins Samarth et al.[33] l'ont étudié et fournissent les valeurs suivantes. Ils ont déterminé le paramètre de maille cubique par diffraction de rayons X à 6.077 Å. Puis grâce à des expériences de réflectivité ils ont mesuré le gap d'énergie à 1.74 eV à 80 K et 1.67 eV à 300 K, ce qui est légèrement inférieur au gap du CdSe hexagonal (1.83 eV et 1.75 eV respectivement). D'après Lott *et al.*[34] il est possible de doper n le CdSe avec du Gallium, de l'Aluminium, ou de l'Indium, ce qui permet d'améliorer la conductivité des électrons dans la zone correspondante des cellules solaire.

2.2 Choix des substrats pour ces échantillons

La quasi-totalité des échantillons que j'ai moi-même épitaxiés sont composés de ZnTe et CdSe, et le plus souvent sur substrat ZnTe. Cela permet de maintenir optimale la qualité du matériau, et de se donner les meilleures chances d'observer des effets physiques fins, comme par exemple la luminescence de type II sur une interface unique, (présenté au chapitre 3).

Par contre lorsqu'il s'agit d'avoir des surfaces plus grandes, pour des applications photovoltaïques par exemple, ou certains types d'études structurales, il devient intéressant d'utiliser des substrats InAs, qui ont aussi un paramètre de maille très voisin, mais dégradent néanmoins légèrement la qualité des échantillons.

2.2.1 Substrats ZnTe

On peut effectivement penser que le meilleur substrat pour épitaxier du ZnTe est un substrat de ZnTe, ce qui parait évident. Et c'est en effet sur ce substrat que l'on observe la meilleure qualité cristalline, à la fois en optique (où l'on observe des raies plus fines), et avec des techniques de caractérisations structurales comme le TEM par exemple.

Des substrats [001] de deux pouces dopés p sont disponibles sur le marché, mais à un prix relativement élevé, de l'ordre de 200 € le cm^2. Pour contourner ce problème on a tendance à travailler sur des échantillons petits, en général de quelques mm^2. Ceci peut s'avérer un paramètre limitant, car certaines techniques comme le STM par exemple peuvent être relativement gourmandes en surface d'échantillon.

Un autre désavantage est qu'ils nécessitent une préparation de surface plus lourde avant de pouvoir démarrer une épitaxie. Il faut ainsi commencer par une préparation chimique des substrats, avec des bains de différents solvants pour les dégraisser suivis d'une attaque dans un solution de brome méthanol afin de les désoxyder proprement. Ensuite ils doivent être rincés et transférés jusqu'à une boîte à gants dans un solvant pour éviter tout contact avec l'atmosphère avant d'être introduits dans l'ultra-vide.

Pour des résultats reproductibles et de qualité optimale, la croissance sur substrats ZnTe commence systématiquement par une couche tampon de ZnTe d'environ 200 nm, après un dégazage de quelques heures à 200° C.

Ce sont donc les substrats choisis en général pour toutes les études de PL, et au contraire les études structurales sont majoritairement réalisées sur des substrats InAs.

2.2.2 Substrats InAs

Les substrats InAs [001], ont eux aussi des avantages, qui justifient amplement leur place dans certaines de nos structures. Pour commencer ils sont disponibles en plus grandes tailles, le matériau est d'une plus grande dureté et donc ils sont plus faciles à manipuler, et coûtent bien moins chers que les substrats ZnTe (mais toujours plus chers que les substrats silicium de même taille, à titre de comparaison !)

Un autre point intéressant de ces substrats est qu'ils existent en dopage p et n, ce qui les rend adaptés à la fabrication de dispositifs, où l'on a souvent besoin des deux types de dopages, et cela permet d'envisager toutes sortes d'applications. Ils sont par ailleurs systématiquement dégénérés, car de part leur faible bande interdite, le moindre dopage intentionnel de l'ordre de $10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ va amener le niveau de Fermi hors de cette bande[35]. Un exemple de structures de dispositif possibles avec ces substrats est illustré dans le chapitre 4.

Par ailleurs ils n'ont pas besoin de préparation chimique avant leur introduction en ultra-vide, la désoxydation pouvant se faire en chauffant les substrats à 500-550°C sous flux d'Arsenic, après un dégazage de plusieurs heures à 300°C, afin de désorber un maximum d'impuretés en dehors des chambres de croissance. Ceci est certes un avantage, mais cela nécessite d'avoir un bâti MBE pour matériaux III-V et un bâti MBE pour II-VI reliés sous vide. Il apparaît aussi inenvisageable de placer une cellule d'As dans un bâti réservé autrement aux II-VI, car les forts flux nécessaires pour bien désoxyder la surface impactent fortement l'atmosphère

résiduelle et viendraient contaminer les croissances d'échantillons de semiconducteurs II-VI.

La technique de désoxydation sous flux d'As, nouvelle dans notre laboratoire, a été mise au point durant cette thèse par analogie avec la désoxydation du GaAs et consiste en une série de paliers de température *crescendo* où l'on surveille l'évolution de l'état de surface au diagramme Rheed.

Selon le protocole développé, il faut commencer par monter le substrat à 400°C sous vide, puis continuer à monter la température jusqu'à 500°C sous un flux d'As relativement fort d'au moins de $1 \cdot 10^{-6}$ Torr, car l'As se désorbe à des températures bien inférieures à l'In. Ensuite on monte progressivement la température par paliers de 5-10°C, en attendant à chaque fois quelques minutes une possible évolution de l'image Rheed. Celle-ci initialement diffuse va progressivement se transformer pour finir avec des tiges nettes et une reconstruction de surface (2×4) [1] si celle-ci est terminée As (comme dans la figure 2.2) ou (4×2) si la surface est terminée In.

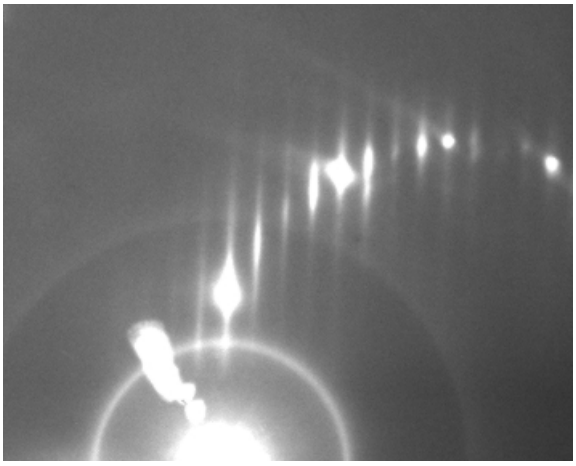


FIGURE 2.2 – Reconstruction de surface (2×4) de l'InAs terminé As (selon l'azimut $\times 4$). Cette image Rheed est le signe d'une surface désoxydée, adaptée à un démarrage de croissance dans de bonnes conditions.

Nous avons aussi observé un bon accord du comportement des reconstructions de surface avec le diagramme de phase expérimental des reconstructions de Moison *et al.*[36], notamment pour ce qui est de la transition entre la reconstruction (2×4) et la reconstruction (4×2). Ainsi une brève interruption (pas plus de

1. voir l'annexe Épitaxie par jets moléculaires pour une présentation des reconstructions de surface

quelques secondes) du flux d'As provoque immédiatement la transformation de la reconstruction (2×4) en (4×2), surface terminée In. Nous avons observé que cette interruption pouvait avoir des effets positifs sur la désoxydation, car la figure de diffraction tend à devenir plus nette après.

Suite à une désoxydation complète, il est possible de débuter directement la croissance de ZnTe sur le substrat InAs, comme dans le cas de la figure 2.3. Un tel enregistrement d'oscillations périodiques d'intensité du diagramme Rheed [2] à l'interface d'une hétérostructure constitue une bonne indication que la croissance épitaxiale se déroule comme attendue, ce qui n'est pas trivial à une interface III-V / II-VI.

Un tout autre cas de figure a lieu si l'on essaie d'épitaxier du CdSe sur de l'InAs. C'est quelque chose que nous avons appris à nos dépends, suite à une série d'échantillons ratés. Sous un azimut le diagramme Rheed reste parfaitement 2D alors que dans l'azimut perpendiculaire toute figure de diffraction disparaît en quelques secondes de croissance pour ne laisser qu'une tâche diffuse.

Grabs *et al.*[37] ont eu le même problème, semble t-il, qu'ils ont attribué à la formation d'un composé nouveau à l'interface, en analogie au cas du ZnSe sur GaAs. Dans ce dernier cas, il se forme sous certaines conditions du Ga_2Se_3, qui vient drastiquement réduire la qualité cristalline de la couche épitaxiée. Kaygodorov *et al.*[38] vont plus loin en montrant que l'enthalpie de formation du In_2Se_3 est plus faible que celle de son homologue à base de Gallium. Ils proposent de passer par une couche tampon de ZnTe pour améliorer grandement la qualité cristalline des échantillons. C'est l'approche que nous avons adoptée aussi par la suite.

Une étude TEM de couches de ZnTe sur différents substrats nous donne accès à une estimation de la densité moyenne de dislocations dans les échantillons en fonction du substrat choisi. Ces images correspondent à des coupes d'échantillons sur la tranche selon une orientation $[1\bar{1}0]$, et nous voyons donc en réalité une densité surfacique de dislocations, mais qui est *a priori* révélatrice de ce qui se passe dans le volume.

Quelques rares échantillons ont été réalisés sur substrat GaAs, et dans ce cas on observe une forte densité de dislocations, de l'ordre de $3.10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Ce résultat est conforme aux attentes, du fait d'une différence de paramètres de maille importante, de l'ordre de 7%. Sur substrats InAs, cela se passe déjà beaucoup mieux, et

2. voir l'annexe Épitaxie par jets moléculaires pour une présentation des oscillations d'intensité du diagramme Rheed

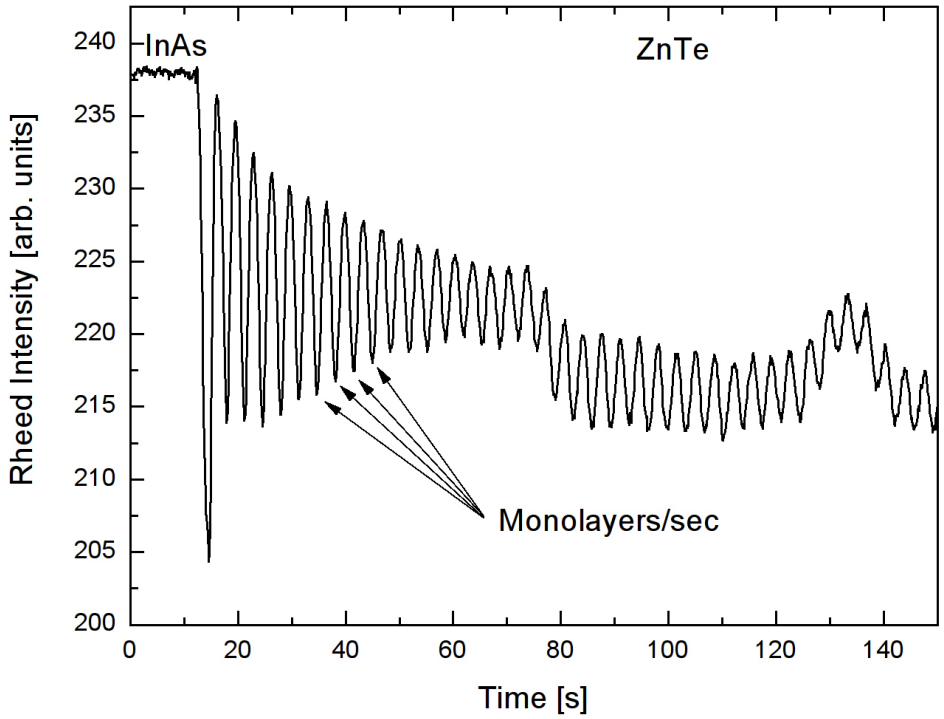


FIGURE 2.3 – Oscillations d'intensité du diagramme Rheed au démarrage de croissance de ZnTe sur InAs à 300°C.

ce taux de défauts est dix fois moins élevé. Finalement sur substrats ZnTe, on ne voit plus du tout de dislocations dans les images TEM de $0.16\,\mu\mathrm{m}^2$, ce qui donne une densité inférieure à $10^8\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Les résultats ainsi obtenus sont consistants avec les autres mesures expérimentales, et ainsi les échantillons sur substrats ZnTe montrent la meilleure qualité cristalline en diffraction de rayons X comme les raies les plus fines en PL.

2.3 Croissance de ZnTe et CdSe par épitaxie par jets moléculaires

Il est assez fréquent de constater une différence marquée entre la 'qualité' d'un matériau du point de vue de l'optique et du point de vue structural. Les deux notions peuvent même être quasiment indépendantes, voire parfois contradictoires. On peut ainsi obtenir des raies de luminescence larges pour un échantillon qui paraissait prometteur de par le diagramme Rheed ou la diffraction de rayons X. Tout ceci n'est pas si paradoxal si on considère que ces différentes techniques de caractérisation ne sont pas sensibles à des défauts de même nature, ou bien sont sensibles à une moyenne ou à un défaut localisé. Une couche de bonne qualité structurale présentera des interfaces abruptes, peu ou pas de défauts structuraux, tels des dislocations, défauts d'empilements, présence de phases secondaires, etc. Au contraire un bon matériau pour l'optique, sera avant tout très pur, avec un minimum d'impuretés chimiques, mais aussi de défauts structuraux ponctuels, qui ont tendance à piéger les porteurs de charges. Un autre exemple est que des rugosités à une échelle très inférieure au rayon de Bohr n'affectent pas les transitions excitoniques.

Ainsi certains défauts structuraux vont avoir très peu d'effets sur les porteurs de charges, et ne pas affecter notablement la qualité optique d'un matériau. Mais dans notre cas, pour une application photovoltaïque il nous faut à la fois une bonne qualité optique, pour minimiser les pertes de porteurs de charges dans le système, mais aussi une bonne qualité structurale. Ceci car des interfaces moins abruptes sont synonymes d'interdiffusion des éléments chimiques à cet endroit, et cela peut avoir des conséquences importantes. Si les binaires ZnTe et CdSe sont quasiment en accord de paramètre de maille, la croissance alternée de ces matériaux va donner localement les autres binaires ZnSe ou CdTe. Typiquement, dans le cas le plus optimiste, une épaisseur de ZnTe suivie d'une couche de CdSe va former un unique plan de liaisons Zn-Se ou Cd-Te, dépendant de quels atomes se trouvent à l'interface. Or les matériaux ZnSe et CdTe diffèrent de 14% en paramètres de

maille (voir la figure 2.1), et les ternaires que l'on peut imaginer sur cette base vont aussi très rapidement s'éloigner de paramètre de maille standard de cette structure. Pour cette raison les interfaces jouent un rôle central dans ce travail, et une trop grande perturbation de celles-ci affecterait certainement les propriétés des échantillons étudiés.

Dans le cas du ZnTe, les conditions de croissance optimales en homoépitaxie sur ZnTe (100) sont bien connues. C'est un matériau étudié depuis longtemps, en particulier dans notre laboratoire. Ainsi, pour une couche 2D de ZnTe les meilleurs résultats sont obtenus en excès Zn à des températures proche de 340°C[39, 40]. Par rapport à une croissance stœchiométrique l'ajout d'un excès de Zn permet de lisser la surface et éviter les lacunes[41, 42]. Et la croissance ne présentant pas d'aspects pathologiques il n'y a pas de raisons de s'éloigner de ces conditions acquises et validées de longue date.

En ce qui concerne la croissance du CdSe il a surtout été étudié en phase Wurtzite. Par contre pour ce qui est du CdSe en phase zinc-blende, matériau beaucoup moins connu et utilisé, la détermination des conditions de croissance reste à optimiser bien qu'il existe quelques travaux dans la littérature[43, 33, 37, 44]. Nous allons voir que les conditions de croissance optimales peuvent varier en fonction des objectifs à atteindre. Il faut être prudent, d'autant plus que des anomalies de croissance sont observées près de l'interface lors de l'épitaxie d'une couche de CdSe sur ZnTe dans certaines conditions, comme nous allons voir dans la section 2.4.

La suite de cette section traitera plus précisément de l'influence des conditions de croissance du CdSe sur les propriétés optiques de ce matériau, puis dans un second temps, nous verrons quels sont les états de contraintes des couches que nous avons réalisées. Et c'est dans une autre section à part que seront étudiées les interfaces en tant que telles, avec des contributions de différentes techniques expérimentales permettant de remonter à un modèle précis sur leur nature et épaisseur.

2.3.1 Croissance de CdSe : effet des conditions de croissance sur la qualité optique

Le Se et le Cd sont deux éléments qui ont une température de sublimation particulièrement basse (entre 80° C et 150° C) et il est donc assez intuitif qu'ils soient l'élément en excès dans la croissance des composés ZnSe[45] ou CdTe[46]. Il est clair que l'on ne peut pas s'appuyer sur cet argument pour la croissance de CdSe puisqu'il n'y a plus ici de différence marquée, de ce point de vue, entre les

deux éléments constitutifs du binaire. Les quelques publications existantes tendent vers une croissance en excès Se[33][44].

Nous avons réalisé une étude d'optimisation de la qualité des couches de CdSe épitaxiées en MBE afin d'améliorer les propriétés optiques et structurales de ce matériau. Pour obtenir des informations fiables sur les meilleures conditions de croissance, adaptées à des matériaux de haute qualité optique en particulier, nous avons réalisé une étude spécifique avec des mesures de PL. Cela s'est révélé indispensable car les caractérisations *in-situ* comme le diagramme Rheed ne donnent aucune information sur cet aspect.

L'étude a été menée sur des puits quantiques de type I de sorte que les électrons et les trous soient confinés dans la même région, avec des largeurs de puits assez grandes pour qu'il y ait peu d'énergie de confinement. Il s'agit finalement d'une couche de CdSe isolée des effets extérieurs, tels que surface et interfaces, par des barrières de potentiel. Cette étude est basée sur deux séries de trois échantillons présentant un puits quantique de CdSe d'épaisseur nominale 15 ou 50 nm, épitaxiés dans les différentes conditions de croissance : MBE riche Cd (ratio Cd/Se $\sim$ 2.5), MBE riche Se (ratio Se/Cd $\sim$ 3) et épitaxie par jets alternés (*Atomic Layer Epitaxy* - ALE). Tous les échantillons sont réalisés sur substrats ZnTe avec une couche tampon de ZnTe. Les barrières autour du puits quantique sont composées de $Cd_{1-x}Mn_xSe$, avec une concentration de Mn entre 10 et 20 %, et ont été réalisées en MBE riche Se de manière à incorporer et préserver le ratio entre Cd et Mn.

Comme tous les échantillons n'ont pas été réalisés le même jour, les uns à la suite des autres, on observe de légères différences de composition dans le ternaire composant la barrière, ce qui fait varier un peu son énergie de luminescence. Ceci ne va néanmoins pas affecter notablement la caractérisation optique des puits, comme illustré dans la figure 2.4. Dans celle-ci sont présentés les résultats de calculs numériques de l'énergie de confinement en fonction de l'épaisseur du puits pour différentes hauteurs de barrières (et donc différentes teneurs en Mn). On voit ainsi que l'influence de la hauteur des barrières est négligeable dans la gamme étudiée, mais que l'épaisseur du puits tend à devenir le paramètre dominant en dessous d'environ 35 nm.

Pendant la croissance, la nature de l'élément en excès peut être repérée directement et *in-situ* à travers la figure de diffraction Rheed, à l'aide des reconstructions de surface. Dans le cas du CdSe, une croissance avec le Se en excès par rapport à la stœchiométrie et réalisée dans de bonnes conditions présente une reconstruction de surface (2×1) (voir la figure 2.5), typique d'une surface stabilisée Se[47]. Si

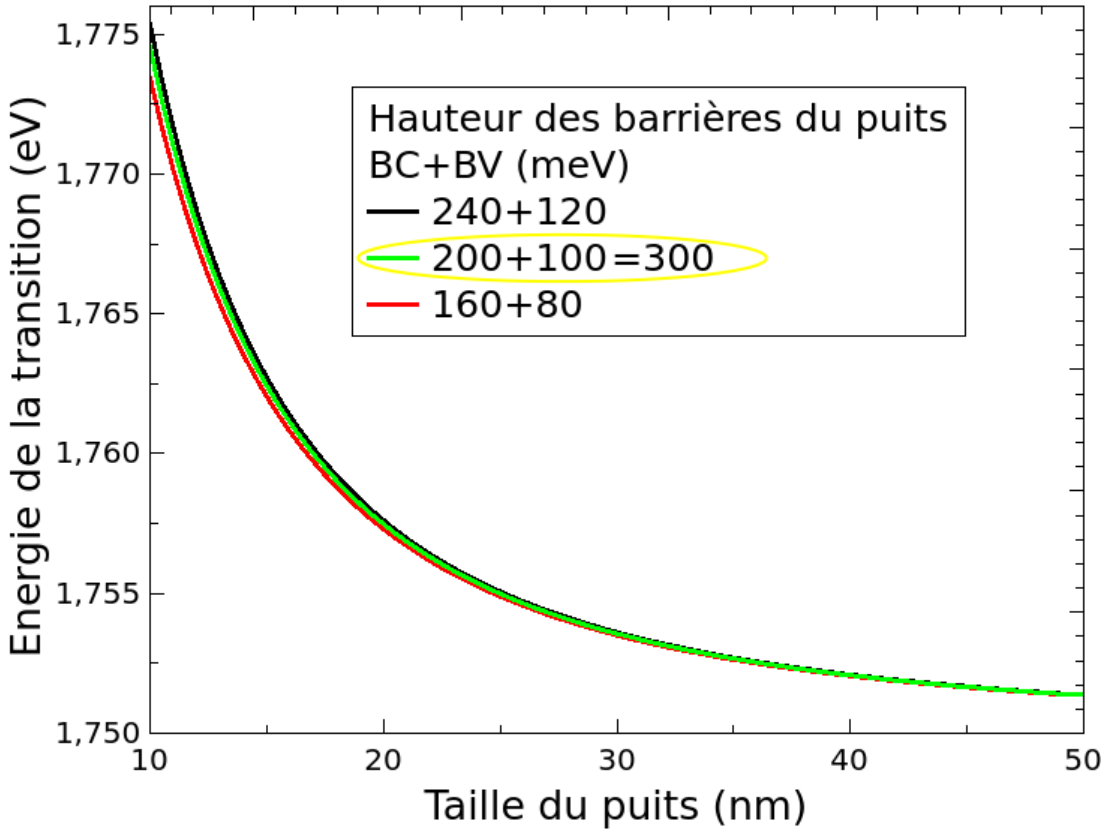


FIGURE 2.4 – Calcul de l'énergie de confinement dans un puits quantique, en fonction de son épaisseur et pour plusieurs valeurs de hauteur de barrières. Celles-ci suivent l'approximation d'une différence de bande interdite qui se répartit pour 2/3 dans la bande de conduction et 1/3 dans la bande de valence. Nous n'avons pas cherché à déterminer précisément la teneur en Mn des barrières vu le peu d'effet que cela a sur l'énergie de confinement de la transition fondamentale, dans la gamme des largeurs qui nous intéresse. Nous savons néanmoins (figure 2.6) que l'écart de gap entre CdSe et les barrières est d'environ 300 meV.

au contraire on réalise une croissance riche Cd, on peut voir une reconstruction $c(2 \times 2)$[48]. Ainsi il est possible de vérifier ces conditions de croissance de manière non-intrusive pendant celle-ci.

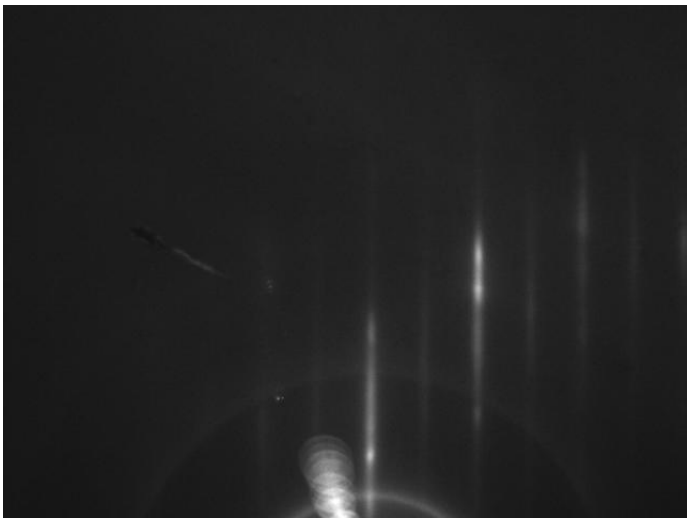


FIGURE 2.5 – Reconstruction de surface (2×1) du CdSe terminé Se (selon l'azimut $\times 2$)

Pour les échantillons réalisés en ALE, les mêmes flux ont été utilisés, mais alternativement, avec une pause entre deux expositions, de manière à faire croître les matériaux très lentement. On suit typiquement le cycle suivant : Se 5 s - pause sous vide 5 s - Cd 5 s - pause sous vide 5 s, à une température entre 260 et 300°C. À 260 ou 280°C une croissance auto-régulée à un rythme d'une demi monocouche par cycle est attendue[49, 50].

Mais contrairement au CdTe[48], le plateau d'autorégulation à 0.5 MC/cycle est assez étroit pour le CdSe en fonction de la température. De ce fait les croissance réalisées à 300°C sont en réalité moins épaisses qu'espérées, comme nous allons voir par la suite avec les puits minces.

Ces différents échantillons ont ensuite été analysés en PL, à basse température (5K) et en une fois, de manière à avoir des conditions d'excitation et de collection similaires. Les mesures de PL sont particulièrement adaptées à ce genre de tests de qualités de matériaux. En effet, les petites densités d'états de défauts sous la bande interdite, modulées par les statistiques de porteurs dans le matériau suite à l'excitation laser vont avoir beaucoup d'importance dans les résultats obtenus. De cette manière une raie de défauts va souvent donner plus de signal que l'exciton

libre dans les couches épaisses.

La figure 2.6 montre les spectres de PL des échantillons nominalement identiques, avec le puits épais de CdSe, pour les trois différentes conditions de croissance du CdSe. Les spectres obtenus vont être composés de 2 ou 3 raies, avec potentiellement un pic provenant d'une raie de défauts à basse énergie, puis la raie due au CdSe dans le puits et finalement une raie correspondant à la barrière, à plus haute énergie. On voit que la croissance en ALE donne les meilleurs résultats, avec des raies moins larges et plus intenses que les autres modes de croissance, et sans raie de défauts visible. L'échantillon réalisé en excès Se donne un spectre similaire, avec un peu moins d'intensité et des raies légèrement plus larges, et semble donc aussi correspondre à une bonne condition de croissance. La croissance riche Cd fait quand à elle apparaître une bande de défauts intense qui rend cette condition moins adaptée que les autres à des applications optiques. Il est d'ailleurs fort probable que les défauts observés soient des lacunes de Sélénium.

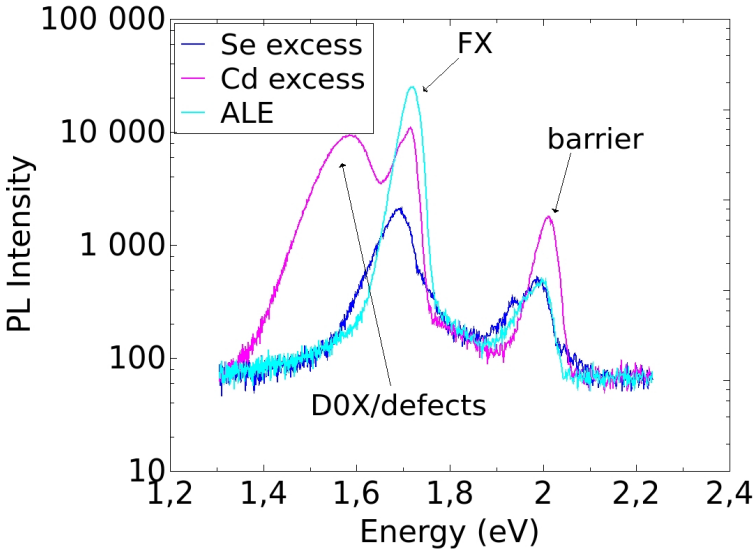


FIGURE 2.6 – Comparaison des spectres de PL de puits quantiques de CdSe de 50 nm d'épaisseur, en fonction de leurs conditions de croissance

Pour vérifier la reproductibilité de ce résultat, la même analyse a été réalisée sur une deuxième série d'échantillons, avec des puits plus minces, nominalement de 15 nm (figure 2.7). Et les conclusions sont effectivement identiques, avec quelques détails en plus. Cette série nous a notamment permis de mettre en évidence un décalage dans la vitesse de croissance ALE par rapport à nos attentes. On voit ainsi que la position de la raie de l'exciton s'est décalée vers les hautes énergies, ce qui

signifie que le puits quantique est en réalité plus mince que prévu. Ceci s'explique par une croissance à trop haute température, qui du coup n'est plus auto-régulée à une demi monocouche par cycle comme on s'y attendait. Ce phénomène s'est probablement aussi produit dans l'échantillon avec un puits de 50 nm, mais comme l'énergie de confinement est déjà presque nulle dans cette gamme on ne voit plus cet effet (voir figure 2.4). Si l'on quantifie la différence d'énergie de la raie excitonique mesurée avec celle attendue, on trouve de l'ordre de 100 meV, ce qui parait énorme au regard des calculs de la figure 2.4. Mais en considérant que dans le cas des puits épais la différence n'est pas bien visible, on peut estimer l'erreur de vitesse de croissance en ALE dû à la trop haute température grossièrement à un facteur 2. Cependant l'hypothèse d'une légère diffusion du Mn des barrières dans le puits mince en croissance ALE pourrait aussi expliquer une partie du décalage vers les hautes énergies, et ainsi diminuer l'estimation de l'erreur de vitesse de croissance.

Pour les résultats de 'qualité' optique des couches, l'ALE donne de nouveau les meilleurs résultats en termes d'intensité et de largeur de raie, mais on voit apparaître une petite raie de défauts vers 1.7 eV. Cela ne peut pas provenir d'une couche de CdSe épais (même si l'énergie correspond) car il n'y en a pas dans ces échantillons, mais par contre rien n'exclut que cette contribution provienne des barrières, vu qu'il y a aussi du signal à cet endroit dans les autres échantillons. La condition de croissance riche Se donne de nouveau de bons résultats, et la croissance riche Cd présente ici encore une large bande de défauts. Le signal provenant de la barrière de ce dernier spectre est un peu décalé, car la teneur en Mn doit être un peu supérieure, l'échantillon ayant été réalisé un autre jour. Mais ceci n'est pas sensé avoir d'influence notable sur les propriétés du puits.

Le résultat obtenu est donc que les meilleures conditions de croissance pour le CdSe sont l'ALE et la MBE en excès Se. On ne peut pas se focaliser que sur l'ALE, car avec une vitesse de croissance de l'ordre de 50 nm par heure, il est inadapté à des couches un peu plus épaisses. Du coup la croissance MBE en excès Se semble être le meilleur compromis, en faisant la condition la plus adaptée dans beaucoup de cas.

Par contre ce résultat ne prend pas encore en compte les éventuels effets dus à des interfaces avec d'autres matériaux. Ce point n'est pas à négliger, car il peut avoir de l'influence sur la qualité d'une couche. Dans notre cas, lorsque la croissance de CdSe est réalisée sur une couche de ZnTe, nous avons observé une anomalie dans la périodicité des oscillations de l'image Rheed au départ de la couche de CdSe (voir section 2.4.1). Et cette interface (CdSe sur ZnTe) semble plus épaisse que

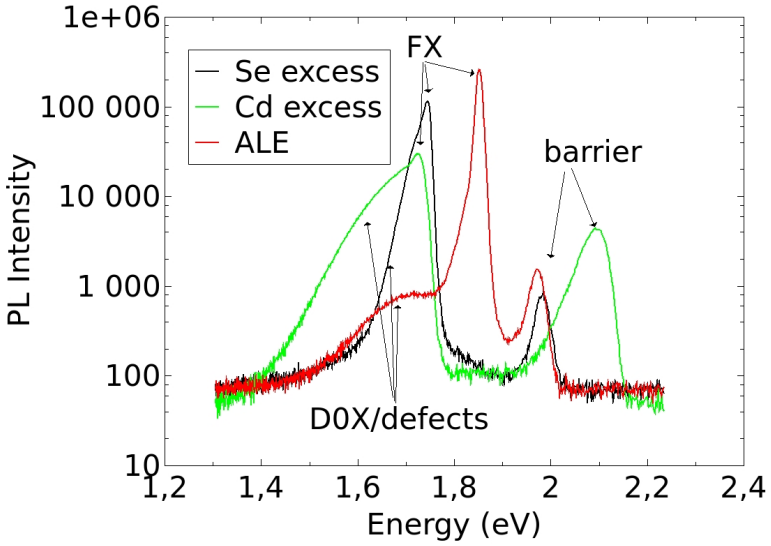


FIGURE 2.7 – Comparaison des spectres de PL de puits quantiques de CdSe de 15 nm d'épaisseur, en fonction de leurs conditions de croissance

son inverse (ZnTe sur CdSe) dans l'étude TEM présentée dans la figure 2.17. Ceci est probablement un signe d'interdiffusion sur plusieurs monocouches près de cette zone et peut provoquer des perturbations des propriétés électroniques attendues.

2.3.2 État de contraintes des couches épitaxiées

Un autre type d'informations sur la qualité d'un échantillon est obtenu à partir de l'état de contraintes des couches en présence. Cette notion prend du sens avant tout dans le cadre d'une hétéroépitaxie, car les différents matériaux sont susceptibles de présenter une grande variabilité de paramètres de maille ainsi que de structures cristallines. Cela conduit en général à l'existence d'une épaisseur critique pour une couche d'un matériau sur un autre, au-delà de laquelle il devient moins coûteux en énergie de créer des dislocations que de continuer à accumuler les contraintes. La création de dislocations dans cette couche déposée permet d'accommoder progressivement les paramètres de maille et de relaxer les contraintes, et ainsi tendre vers son paramètre de maille naturel, comme illustré par la figure 2.8.

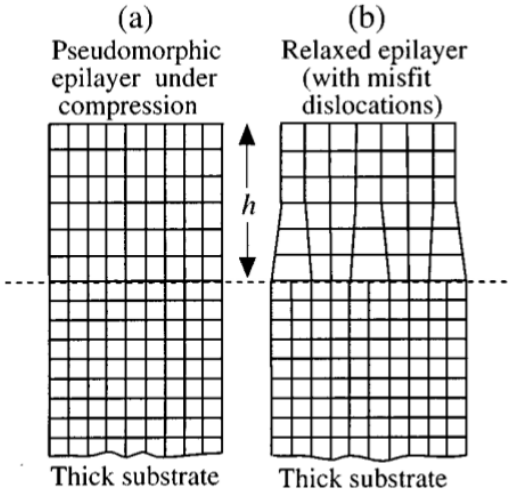


FIGURE 2.8 – Illustration de l'état de relaxation d'une couche en fonction de l'épaisseur déposée sur un substrat de paramètre de maille différent, extrait d'une publication de Pinardi *et al.*[51]. Le schéma de gauche (a) correspond à une situation inférieure à l'épaisseur critique, et du coup les mailles de la couche sont déformées sous l'effet de la contrainte. Dans le schéma de droite (b), la relaxation se fait progressivement à travers des dislocations jusqu'à tendre vers son paramètre de maille naturel. (Nb : l'épaisseur critique n'est pas représentée dans ce cas.)

CdSe sur ZnTe

Ainsi pour la croissance de CdSe sur ZnTe, qui correspond au cas classique des échantillons de cette thèse, la différence de paramètres de maille étant très petite, on peut s'attendre à une épaisseur critique relativement grande. À titre d'exemple, nous savons à travers des mesures indirectes, grâce aux expériences de réflexion et PL présentées dans la figure 2.9, qu'une couche de 85 nm d'épaisseur de CdSe ne montre aucun signe de relaxation sur ZnTe.

Il est possible d'affirmer cela car dans la figure 2.9 on voit en réflectivité un dédoublement de la raie de l'exciton, correspondant à la levée de dégénérescence entre les trous lourds et légers, ce qui est caractéristique d'une couche sous contraintes. L'attribution du trou léger à la raie de basse énergie et du trou lourd à celle haute énergie est uniquement dû au raisonnement qu'il s'agit d'une contrainte de dilatation, le CdSe ayant un paramètre de maille plus petit que le ZnTe. Ce résultat qualitatif provient du calcul de l'hamiltonien de Bir et Pikus pour une couche sous contrainte bi-axiale dans le plan [001], comme montré dans l'article d'Averous *et al.*[52] ou Mariette *et al.*[53]. En outre, le fait que la PL donne une largeur de raie aussi fine (2 meV) est un autre argument pour une très bonne qualité de

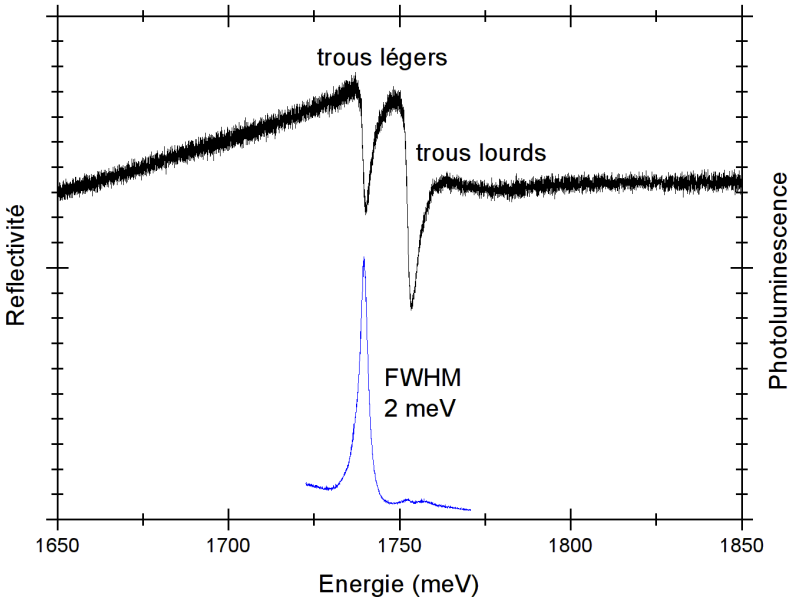


FIGURE 2.9 – Spectres de réflectivité (en noir) et PL (en bleu) sur un échantillon composé d'une couche de 85 nm de CdSe sur du ZnTe. On observe un dédoublement de la raie de l'exciton en réflectivité, attribué à une levée de dégénérescence entre les trous lourds et légers. En PL on ne voit que le niveau de plus basse énergie, car l'expérience est à basse température.

l'échantillon, incompatible avec une relaxation plastique formant de nombreuses dislocations et inhomogénéités.

Ce résultat n'est cependant valable que dans le cas d'un seul matériau binaire épitaxié sur un autre en une seule couche. Dans le cas d'une alternance de couches, même entre deux matériaux très voisins en paramètre de maille comme ZnTe et CdSe, nous avons observé une relaxation qui semble avoir lieu bien plus rapidement, comme nous allons voir dans le cas des superréseaux plus loin dans cette section.

ZnTe sur InAs

Dans ce cas nous avons pu mesurer la relaxation du ZnTe sur InAs *in-situ* pendant la croissance grâce au diagramme Rheed, en suivant la distance entre les tiges de diffraction. On observe que la relaxation de ZnTe sur InAs démarre très rapidement, presque à partir des premiers nanomètres déposés, comme on peut voir dans la figure 2.10.

Ceci peut paraître surprenant, car la relativement petite différence de paramètre de maille (0.88% à température ambiante) ne suffit pas à expliquer une épaisseur critique aussi faible. Comme la mesure a été faite pendant la croissance à 350°C, on peut penser améliorer cette estimation en prenant en compte la différence de dilatation thermique entre les deux composés. Les valeurs des coefficients de dilatation trouvés dans la littérature sont $8.33 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ pour le ZnTe[32] et $\sim 5.5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ pour l'InAs[54]. Mais même prenant en compte cette dilatation thermique la différence de paramètres de maille ne change quasiment pas.

On peut trouver dans la littérature que l'épaisseur critique est inversement proportionnelle à la contrainte[55], et nous attendrions ainsi une épaisseur critique bien plus grande que celle de ZnTe sur GaAs par exemple (4 monocouches d'après Etgens *et al.*[56]), voisine de ce qui se passe avec CdSe sur ZnTe. Mais l'épaisseur critique apparente peut aussi dépendre de beaucoup de facteurs, comme l'exposition de la surface avant le début de la croissance[49], ou même de l'azimut dans lequel on mesure le diagramme Rheed[57].

Dunstan *et al.*[55] ont aussi développé un modèle purement géométrique dans lequel la relaxation plastique des contraintes après la couche critique devrait être inversement proportionnelle à l'épaisseur de matériau déposée. Ce modèle est vérifié par plusieurs hétérostructures de semiconducteurs II-VI, comme par exemple le CdTe sur ZnTe[58]. La relaxation du ZnTe sur InAs que nous avons observé ne suit

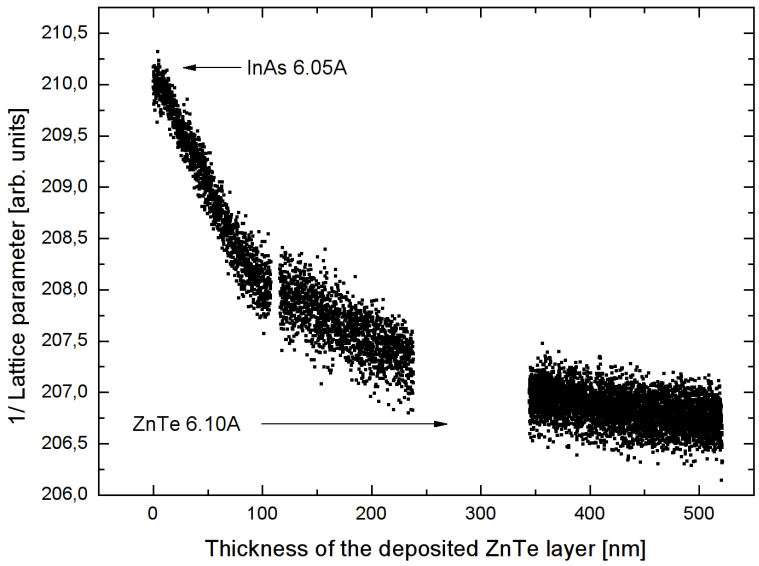


FIGURE 2.10 – Évolution du paramètre de maille de ZnTe sur un substrat InAs en fonction de l'épaisseur de la couche déposée, mesuré via la distance entre les tiges de diffraction du diagramme Rheed

pas cette loi, mais ce n'est pas un cas isolé : ZnTe sur GaAs[56] ou sur ZnSe[59] ne la suivent pas non plus et on observe une relaxation partiellement élastique.

Thomas *et al.*[60] observent quant à eux une couche de ZnTe de 63 nm sur InAs sans aucune trace de relaxation visible au TEM, comme des dislocations ou défauts d'empilement. Dans ce cas l'épaisseur critique serait plus du même ordre de grandeur que les prévisions de Dunstan *et al.*

Il apparaît ainsi que si cette relaxation observée est représentative du cas de figure général de nos croissances de ZnTe sur InAs, tous les échantillons réalisés sur substrats InAs sont assurément relaxés au paramètre de maille du ZnTe, en accord avec la densité de dislocations observée dans la section 2.2.2.

Superréseaux de CdSe et ZnTe

Beaucoup d'informations sur l'état de relaxation des couches peuvent être obtenus à travers des analyses de diffraction de rayons X, sensibles aux différents paramètres de mailles présents dans la structure. Une technique particulièrement

puissante en ce sens est la cartographie du réseau réciproque, qui permet de voir en une mesure l'état des différentes couches, à la fois dans et hors du plan de croissance, si l'on s'intéresse à des plans inclinés par rapport aux plans de surface. Toutes les expériences de diffraction de rayons X de cette thèse on été réalisées en collaboration avec Edith Bellet-Amalric.

Nous avons donc réalisé des cartographies de l'espace réciproque notamment pour des superréseaux, ou la multitude de couches et d'interfaces rend cette étude particulièrement instructive. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus, les études ont été systématiquement faites sur la même réflexion, la $(\bar{3}\bar{3}5)$. Cette réflexion correspond à des plans suffisamment inclinés pour avoir une bonne sensibilité sur les paramètres de maille dans le plan. On voit notamment que l'état de contrainte du superréseau dépend fortement du substrat choisi, comme attesté par les figures 2.11 et 2.12. Celles-ci montrent ainsi les cartographies autour de cette réflexion de deux superréseaux réalisés sur substrats InAs et ZnTe respectivement.

Dans la figure 2.11, le pic principal vient du substrat et correspond à son paramètre de maille massif, comme présenté dans ce qui suit. La formule suivante permet de calculer (dans le cas de réseaux cubiques) les paramètres de maille à partir de la position des réflexions dans l'espace réciproque, et vice versa :

$$\|\vec{G}\| = 2\pi\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \tag{2.1}$$

où $\vec{G}$ est un vecteur de l'espace réciproque, h, k, l les indices de Miller de la réflexion et a, b, c les paramètres de maille dans l'espace direct. Lorsque le transfert de quantité de mouvement entre le faisceau incident et le faisceau sortant (qui a diffracté sur la famille de plans (hkl)) est tel que $\vec{Q} = \vec{G}$, alors on est dans une condition de diffraction pour cette famille de plans cristallins, et il y a une réflexion dans l'espace réciproque. Pour l'InAs les coordonnées de la réflexion $(\bar{3}\bar{3}5)$ sont $Q_z = 5,1855\text{Å}^{-1}$, $Q_{xy} = -4,4000\text{Å}^{-1}$. Avec h = k = -3 et l = 5, cela donne $a = 6.0585\,\text{nm}$ et $c = 6.0584\,\text{nm}$, ce qui correspond aux paramètres de maille de l'InAs massif[61].

La même formule fonctionne dans l'autre sens : avec les paramètres de maille connus du ZnTe on peut calculer la position de la réflexion du ZnTe complètement relaxée. Ensuite, en appliquant la loi d'élasticité de Hooke[62], on peut calculer la position correspondant à une couche de ZnTe complètement contrainte sur InAs, donc avec le même paramètre de maille dans le plan que le substrat et celui hors du plan défini par son coefficient de Poisson (0.356[32]). Toute situation intermédiaire se situe ainsi entre ces deux points. On voit ainsi que la couche tampon de ZnTe

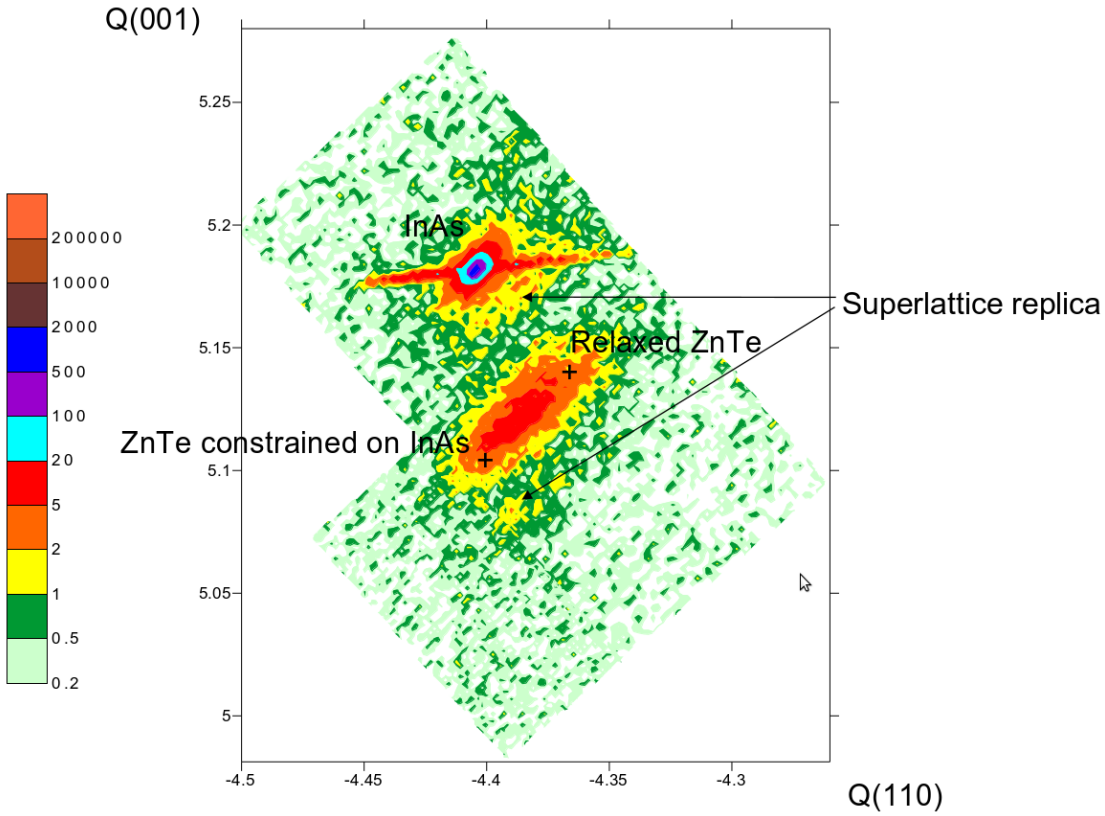


FIGURE 2.11 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion $(\bar{3}\bar{3}5)$ d'un superréseau de 10 périodes de 7 nm de ZnTe et 7 nm de CdSe, avec une couche tampon de ZnTe de 150 nm sur substrat InAs, et une couche d'encapsulation de 40 nm de CdSe. L'axe des abscisses représente les paramètres de maille dans le plan, et l'axe des ordonnées les paramètres hors du plan, libellés en $Å^{-1}$.

(de 150 nm) est en moyenne à moitié relaxée, en assez bon accord avec les mesures *in-situ* (figure 2.10). Et il est intéressant de remarquer que l'intensité s'étale entre les deux positions extrêmes : elle part de la couche contrainte sur InAs et va vers la couche relaxée.

Le superréseau est lui représenté dans la cartographie par un pic principal (caché ici sous la réflexion large du ZnTe) et ses réflexions satellites sur la même verticale, correspondant à la nouvelle périodicité introduite dans la direction de croissance par l'alternance des couches qui le composent. Pour ce qui est de son paramètre de maille moyen dans le plan, on trouve $a = 6.074$ nm. Ce résultat est peu précis à cause de la faible intensité des réflexions superréseau, mais montre néanmoins que le superréseau est contraint sur la couche qui est en dessous, avec un paramètre de maille qui correspond à celui du CdSe (6.077 Å[33]).

Dans la figure 2.12, l'expérience a été modifiée de manière à augmenter significativement le flux de rayons X, en contrepartie d'une résolution plus limitée [3]. Cela permet de faire apparaître plusieurs ordres supplémentaires de répliques superréseaux, qui révèlent une excellente périodicité du superréseau.

Dans cet échantillon, il apparaît que le paramètre de maille du superréseau dans le plan (représenté par la ligne noire verticale) est légèrement relaxé par rapport au substrat ZnTe. Malheureusement la différence de paramètre de maille est trop petite pour être significative par rapport à la résolution de l'expérience. Ainsi en pointant le maximum du substrat on trouve : $Q_{xy} = -4.365\,\text{Å}^{-1}$ et $Q_z = 5.149\,\text{Å}^{-1}$. Ce qui donne, en transformant cela en paramètres de maille $a = 6.106$ Å et $c = 6.101$ Å. Or nous savons qu'il s'agit d'un cristal cubique, nous avons donc une estimation de la précision de la mesure, utilisée en mode basse résolution afin d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit. En relevant le paramètre de maille du superréseau dans le plan, le seul que l'on peut déterminer avec précision, on trouve $a = 6.102$ Å. Nous nous trouvons donc dans la barre d'erreur, sans pouvoir donner un taux de relaxation du superréseau.

Dans les deux cas de cartographies de l'espace réciproque ci-dessus, il est possible de relever la périodicité du superréseau en appliquant la formule suivante :

$$\Delta Q_z = \frac{2\pi}{d} \tag{2.2}$$

où d est la période du superréseau. Le résultat donne $d = 13.79$ nm pour le premier et $d = 15.47$ nm pour le deuxième, et l'on trouve donc une raisonnable concordance

3. Nous avons retiré un des deux monocristaux de Ge, qui constituent le monochromateur d'entrée.

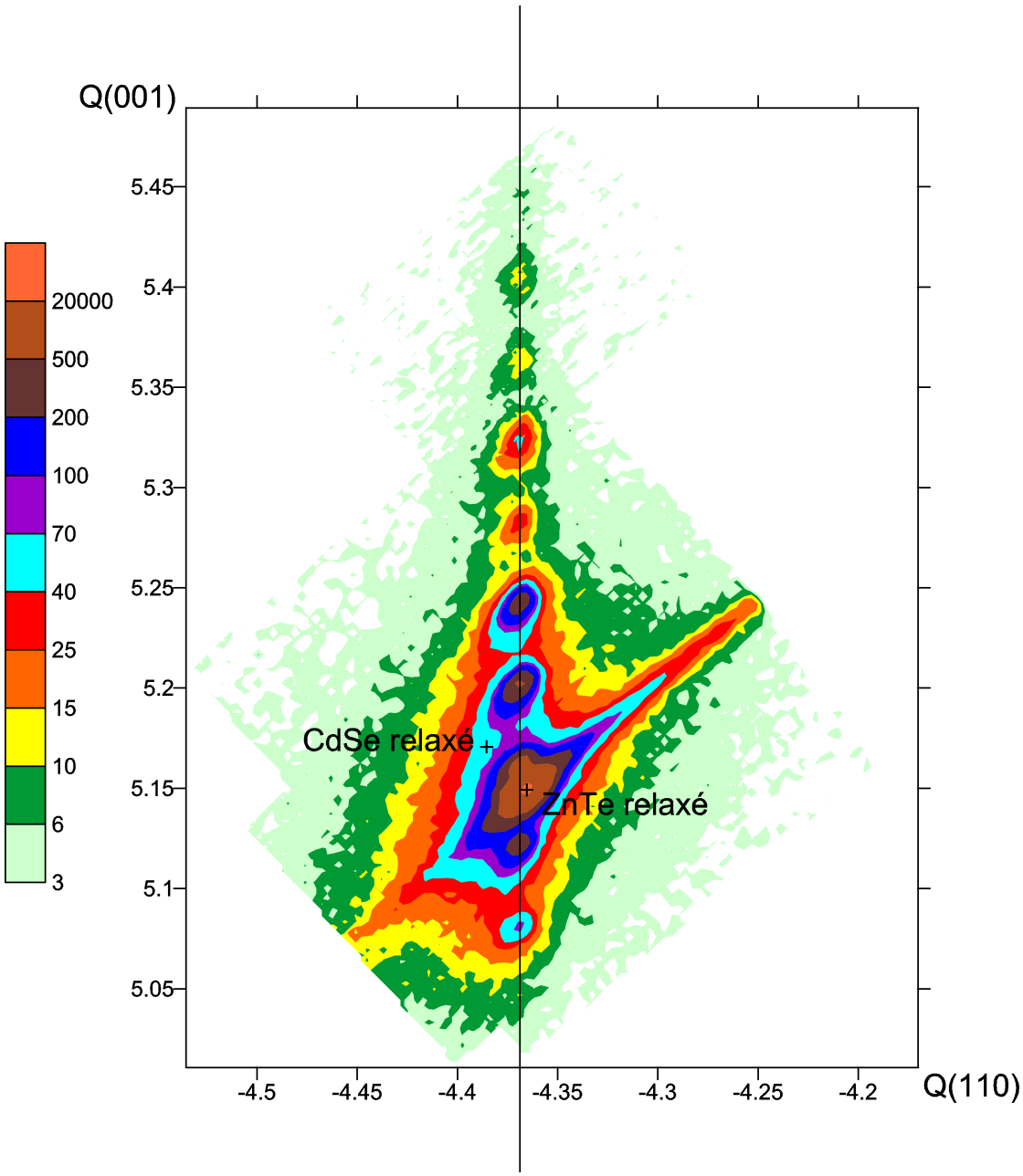


FIGURE 2.12 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion $(\bar{3}\bar{3}5)$ d'un superréseau de 40 périodes de 7 nm de ZnTe et 7 nm de CdSe sur substrat ZnTe, avec une couche d'encapsulation de 20 nm de ZnTe. L'axe des abscisses représente les paramètres de maille dans le plan, et l'axe des ordonnées les paramètres hors du plan, libellés en $Å^{-1}$.

entre la périodicité effective des superréseaux et les épaisseurs nominales.

Plus d'information peut néanmoins être obtenue grâce à la simulation du profil de diffraction X ($\omega - 2\theta$) d'un superréseau présenté dans la figure 2.13. Cet échantillon est composé nominalement de quatre périodes symétriques de 13 nm de ZnTe et CdSe, soit 52 nm en tout, et dont seulement la moitié est donc composée de CdSe, recouvert d'une couche d'encapsulation de 20 nm de CdSe. Or contrairement au cas d'une couche unique de CdSe sur ZnTe, cette épaisseur suffit à faire évoluer le paramètre de maille de la couche de CdSe en surface par rapport au substrat ZnTe. On déduit cela de l'état de contrainte de cette couche de CdSe, qui est partiellement relaxée, comme le montrent les simulations représentées sur la figure 2.13.

Dans les deux simulations de la figure 2.13, le superréseau est identique et considéré contraint sur le substrat ZnTe (donc *a priori* on commet là déjà une petite erreur). La seule chose qui différencie les deux simulations sont les états de contrainte de la couche d'encapsulation de CdSe. La courbe rouge simule une couche de surface de CdSe complètement relaxée et la verte la même couche entièrement contrainte. Or la courbe rouge semble bien mieux ajuster les donner expérimentales (en bleu) que la verte, indiquant nettement une relaxation des paramètres de maille pendant la croissance du superréseau. On voit ainsi qu'ici l'épaisseur critique est bien moindre que dans le cas d'une couche unique de CdSe, comme illustré par la figure 2.9.

Il y a de grandes chances pour que cette différence de relaxation que nous observons entre la croissance d'une couche épaisse et d'un superréseau soit causée par le rôle important que jouent les interfaces dans le superréseau. Le fait que nous changeons à la fois d'anions et de cations, implique que nous avons affaire à des discontinuités importantes dans le cristal, propices à la formation de composés parasites localisés. Des phénomènes comme une légère interdiffusion à l'interface, ou une ségrégation d'un élément, qui semblent très courants, vont induire à cet endroit des ternaires ou mêmes binaires croisés (CdTe et ZnSe) à partir des deux matériaux initiaux. Nous verrons une étude plus détaillée là dessus dans la section Étude des interfaces entre CdSe et ZnTe (2.4).

Ce résultat d'une relaxation plus rapide dans un superréseau peut sembler contraire à certains cas connus de superréseaux à contraintes alternées[63, 64], où il est possible de faire croître une couche épaisse sans relaxation de matériaux alternés et dont uniquement la moyenne des paramètres de maille va être adaptée au substrat. Mais dans ces cas il s'agit principalement d'hétérostructures ayant un

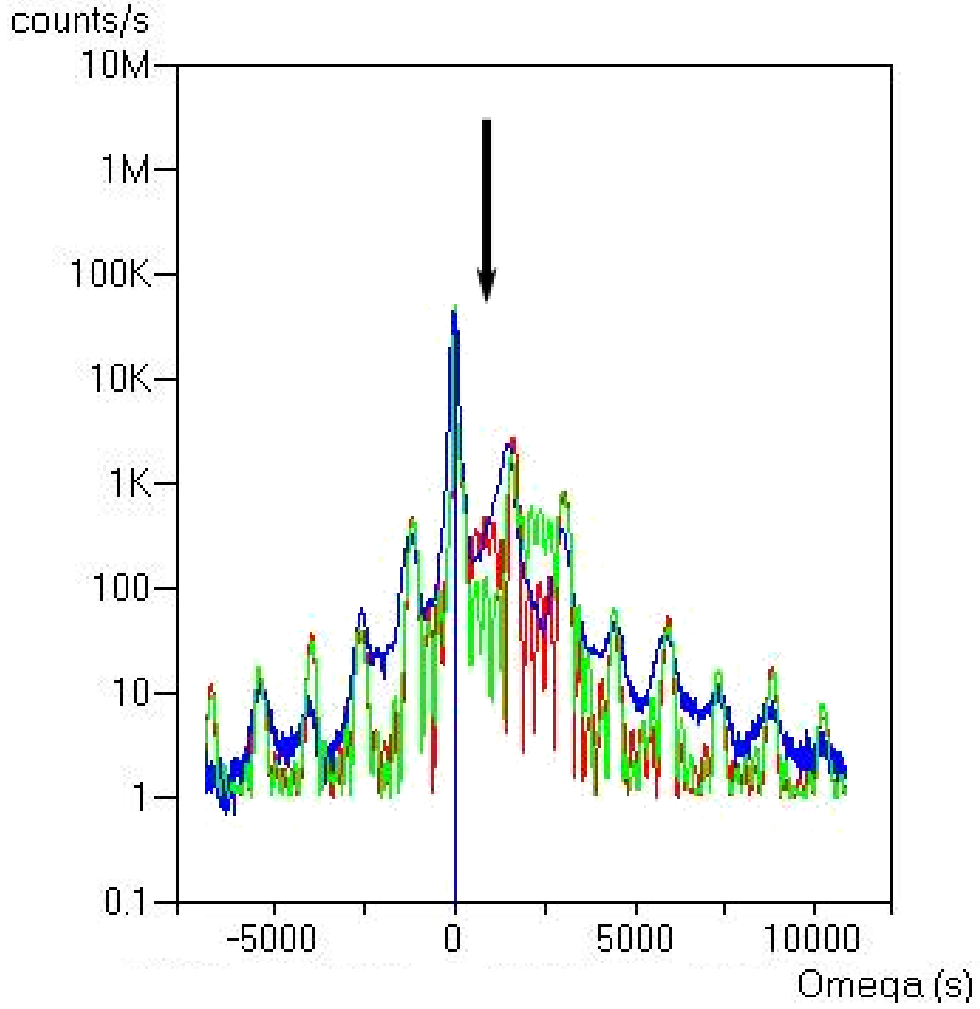


FIGURE 2.13 – En bleu : balayage $\omega - 2\theta$ autour de la raie (004) d'un échantillon présentant un superréseau ZnTe/CdSe épitaxié sur substrat ZnTe. L'épaisseur nominale des couches est de 20 monocouches (soit environ 6.6 nm). L'ajustement optimal de la simulation (en rouge) au spectre expérimental donne un superréseau contraint sur le substrat ZnTe, avec les épaisseurs suivantes : ZnTe 6 nm ZnSe 0.28 nm CdSe 6.76 nm, le tout recouvert par une couche d'encapsulation de CdSe de 20 nm entièrement relaxée. La courbe verte correspond à une simulation en tous points identique à la rouge, sauf en de qui concerne la couche de surface qui est supposée contrainte sur le superréseau. La flèche indique la position attribuée à la couche d'encapsulation de CdSe. Cette figure est un extrait d'un balayage $\omega - 2\theta$ plus grand présenté dans la figure 2.15.

ou des atomes en commun entre les différentes couches, de sorte que les interfaces ne présentent pas de discontinuités aussi importantes. Et même dans ces cas de figure il semblerait que ce mécanisme ne fonctionne pas toujours comme prévu[65].

En conséquence tous les échantillons comportant un superréseau CdSe/ZnTe sont au moins partiellement relaxés. Il est ainsi probable que l'on puisse extrapoler cette situation à des superréseaux basés sur d'autres couples de matériaux qui n'ont aucun atome en commun, et où la différence de paramètres de mailles est souvent plus importante que dans le cas traité ici.

2.4 Étude des interfaces entre CdSe et ZnTe

Dans cette section nous allons explorer en détail l'épaisseur et la nature chimique des interfaces que l'on rencontre dans les échantillons de CdSe et ZnTe. Comme on change à la fois les anions et les cations abruptement, le problème est bien plus compliqué que dans des hétérostructures plus courantes où l'on ne change qu'un seul élément, comme par exemple ZnTe / ZnSe. Il en découle ainsi qu'à l'interface il y aura théoriquement au minimum un plan de liaisons atomiques différentes des liaisons Zn-Te et Cd-Se des deux binaires constitutifs. Et par conséquent, on peut définir une 'épaisseur' propre à cette interface, ce qui n'est pas le cas autrement.

Les liaisons autres que celles des binaires constitutifs qui peuvent existent sur cette interface sont soit Zn-Se, soit Cd-Te, et ont pour caractéristiques de n'avoir pas la même longueur, et ainsi d'augmenter sensiblement les contraintes dans l'échantillon localement. Une autre possibilité serait d'obtenir une situation mixte, avec un plan d'alliage CdZnSeTe. Dans tous les cas l'objectif de cette étude est de minimiser l'épaisseur de l'interface car nous voulons pouvoir réaliser des échantillons de superréseaux très courte période. Dans ce cas extrême les épaisseurs de couches peuvent n'être que de quelques monocouches, avec un ratio d'épaisseurs d'interfaces sur épaisseurs des couches qui devient grand et prend beaucoup d'importance pour les caractéristiques électroniques des échantillons.

Le rôle des interfaces est montré par les résultats des simulations atomistiques de Soline Boyer-Richard introduits à la section 1.5 et discutés dans les sections 3.3.1 et 4.3. Dans la figure 3.11 on voit bien l'importance d'avoir l'une ou l'autre des interfaces dans les superréseaux courte période, car cela peut décaler l'énergie de la transition de plusieurs centaines de meV.

Dans la suite nous allons présenter les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses expérimentales et qui donnent parfois des messages très différents. En particulier nous avons observé une anomalie lors des oscillations d'intensité de l'image Rheed qui nous a poussée à changer les conditions de croissance du CdSe, comme présenté dans la section qui suit. La diffraction de rayons X sur des superréseaux s'est révélée être une excellente technique non destructive pour obtenir plus d'informations sur la structure et la composition détaillée d'un échantillon, ainsi que sur les interfaces, et a l'avantage de pouvoir être réalisée de manière assez systématique. Ensuite l'étude est approfondie grâce à des analyses de TEM et STM qui donnent accès aux arrangements d'atomes à l'interface et permettent de mieux comprendre les mécanismes de croissance.

2.4.1 Anomalie d'oscillations d'intensité du diagramme Rheed à l'interface de CdSe sur ZnTe

Lorsque l'on fait pousser une couche de CdSe en excès de Se sur du ZnTe, nous observons un comportement inattendu des oscillations d'intensité du diagramme Rheed à l'interface. La fréquence de ces oscillations change avec le temps, allant d'une vitesse plus lente au départ vers le régime stationnaire plus rapide attendu à partir des calibrations, et atteint celui-ci au bout de 5-8 périodes, comme on peut voir sur la figure 2.14. Ce phénomène a lieu de manière reproductible, même s'il est difficile d'obtenir des oscillations de l'image Rheed dans ces conditions. Il n'est pas symétrique (n'apparaît pas au démarrage de croissance de ZnTe sur CdSe) et a lieu uniquement dans des conditions de croissance riche Se. Il n'est pas non plus observé lors d'une croissance homo-épitaxiale de CdSe sur du CdSe après une interruption de croissance, donc il n'est pas lié à un effet transitoire de flux. De plus, un effet transitoire de flux consisterait en un excès de flux initial de Cd ou Se, ce qui peut être exclu car cela donnerait l'effet inverse : une vitesse d'oscillations initiale plus rapide car plus de matière arrive sur l'échantillon au début. Tout cela nous pousse à chercher une raison à cette anomalie au niveau de l'interface directement.

L'origine de cette anomalie d'oscillation d'intensité de l'image Rheed reste incomprise. Le fait qu'il soit très dur d'observer ces oscillations spécialement pendant la croissance de CdSe en excès Se nous empêche aussi de comparer finement les épaisseurs déposées avec celles attendues, pour voir s'il manque effectivement de la matière. Une explication serait qu'elle provienne d'une rugosité de surface variant dans le temps, différente de la rugosité d'une monocouche en formation à laquelle ont attribue habituellement l'origine des oscillations d'intensité de l'image Rheed.

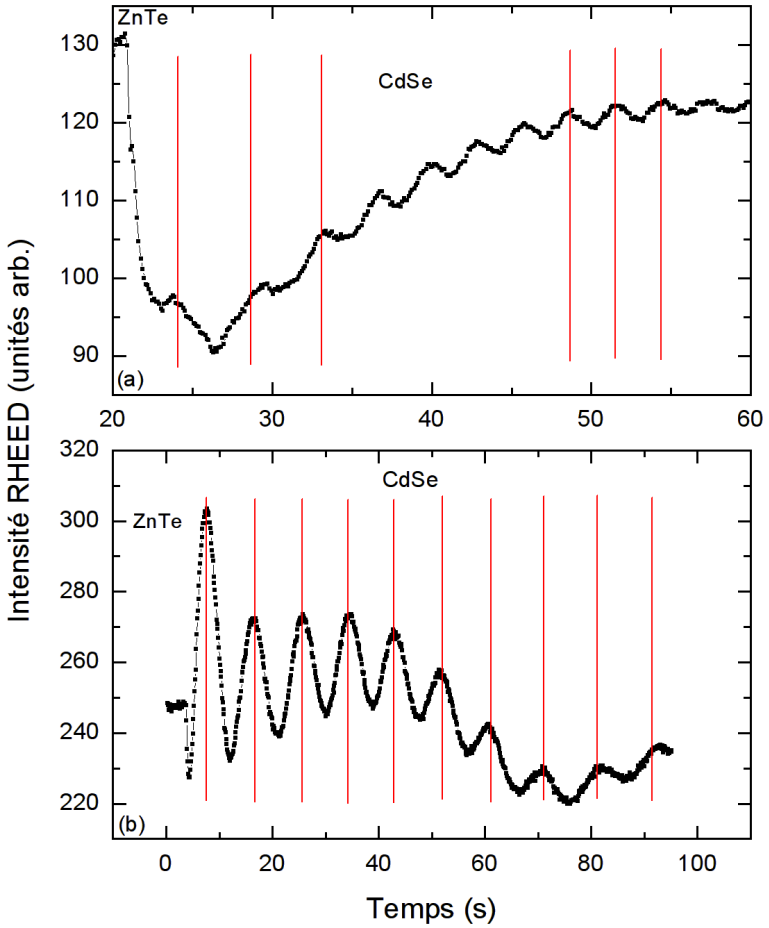


FIGURE 2.14 – Oscillations d'intensité du diagramme Rheed au démarrage de croissance de CdSe sur ZnTe. La cas (a) correspond à du CdSe réalisé en excès Se, et l'on observe une anomalie dans la périodicité des oscillations, avec un accroissement progressif de la vitesse jusqu'au régime stationnaire. Dans le cas (b) au contraire, les oscillations correspondent à du CdSe épitaxié en excès Cd et il n'y a aucune anomalie visible près de l'interface.

Cela pourrait ainsi correspondre à la croissance d'une maille entière, mais l'aspect graduel de la variation de la vitesse va à l'encontre de cette interprétation.

Cela pourrait aussi être l'occurrence d'un mécanisme spécifique à l'interface, diminuant la vitesse de croissance, comme un éventuel réarrangement des plans atomiques à l'interface CdSe / ZnTe. Un tel phénomène a effectivement été observé par XAFS [4] par Kemner *et al.*[66] sur ces mêmes matériaux. Ils ont aussi calculé que ce réarrangement serait énergétiquement favorable, mais devrait avoir lieu aux deux interfaces d'après le modèle développé dans la publication.

Une explication alternative serait l'effet d'une ségrégation, avec l'un des deux constituants du ZnTe qui serait partiellement incorporé dans les premières monocouches du CdSe, conduisant à un alliage ternaire à base de CdSeTe par exemple. Mais un tel phénomène devrait être visible aux différentes techniques de microscopie que nous avons utilisées pour en savoir plus que sont le TEM et le STM. Or ceci ne ressort pas clairement, hormis dans une étude récente qui montre que cette interface de CdSe sur ZnTe serait un peu moins abrupte que l'interface inverse, lors de la croissance de ZnTe sur CdSe (voir la section suivante).

Dernièrement nous avons envisagé une autre possibilité, par analogie à un phénomène observé à la croissance de ZnTe sur CdTe par Tatarenko *et al.*[67]. Dans cet article les auteurs montrent qu'à l'interface entre CdTe et ZnTe, il existe un phénomène de substitution des atomes d'une surface terminée Cd par des atomes de Zn. L'origine de l'anomalie dans les oscillations périodiques de l'image Rheed pourrait ainsi provenir d'une substitution d'atomes de Te par des atomes de Se. Ainsi à la différence de la ségrégation, les atomes de Te concernés ne seraient pas progressivement incorporés dans les monocouches suivantes mais plutôt désorbés de l'échantillon, ce qui provoquerait le ralentissement de croissance observé au diagramme Rheed. Et ce mécanisme ne serait pas incompatible avec des interfaces abruptes, comme nous allons voir par la suite.

Il semble ainsi nécessaire de prendre des précautions quant au choix du flux en excès. La condition de croissance MBE qui évite cette anomalie du diagramme Rheed (en excès Cd), le fait au détriment de la qualité optique des couches déposés (meilleure en excès Se, comme montré dans la section 2.3.1). Il faut donc évaluer la sensibilité de chaque expérience par rapport aux premières monocouches près des interfaces pour choisir la condition de croissance qui donnera les meilleurs résultats. Il est aussi possible que la réalisation de quelques monocouches d'ALE à

4. Étude de la structure fine d'absorption de rayons X, permettant de connaître l'environnement local des atomes.

l'interface concernée par l'anomalie Rheed permette d'éviter ce mécanisme d'interface, mais nous n'en avons pas obtenu de confirmation expérimentale.

2.4.2 Nature chimique précise des interfaces

Une étude systématique de diffraction de rayons X a été réalisée sur un grand nombre d'échantillons de superréseaux de manière à corréler les effets sur les interfaces des différentes conditions de croissance. Les expériences de XRD ont une grande sensibilité aux paramètres de maille, et dans ce système au vu du faible écart entre les binaires ZnTe et CdSe (0.4%), on arrive à détecter les contributions des interfaces (CdTe ou ZnSe à +/- 7% d'écart) avec une sensibilité à la monocouche près. Cette technique est particulièrement intéressante pour l'étude de superréseaux car en simulant le spectre de diffraction de l'échantillon on obtient plusieurs informations indépendantes. D'un coté on peut remonter à la période du superréseau avec un très grande précision, grâce aux répliques superréseau qui présentent une périodicité inversement proportionnelle à celle de la structure. Et de l'autre côté on obtient grâce à la position du maximum et des intensités relatives des satellites des informations sur le paramètre de maille moyen du superréseau ainsi que sur la nature des couches qui le composent.

Il s'agit principalement de faire des balayages $\omega - 2\theta$ sur des réflexions symétriques (00l), qui permettent d'obtenir des informations relatives aux plans de croissance. Le fait d'optimiser l'ajustement du profil de diffraction calculé de l'échantillon autour de deux réflexions à la fois augmente la fiabilité des résultats obtenus, car les conditions d'ajustement sont dans ce cas bien plus restrictives. Des exemples de résultats de telles analyses dans le cas de deux superréseaux de périodes et conditions de croissance différentes sont présentés dans les figures 2.15 et 2.16. Il s'agit d'échantillons de périodes nominales 13 et 4 nm, avec des couches de CdSe réalisées respectivement en excès Se et Cd. Ce type d'études peut être complété par des cartographies de l'espace réciproque de réflexions (hkl) avec h et k différents de zéro, ce qui a été fait dans les figures 2.11 et 2.12. Cependant ces mesures sont longues et n'ont pas été faites systématiquement.

Le résultat principal de cette série d'analyses sur des superréseaux est qu'on obtient systématiquement une épaisseur d'environ une monocouche de ZnSe par période de superréseau, et ce quelles que soient les épaisseurs des périodes, ou même les conditions de croissance (excès Se ou Cd pour la croissance du CdSe). Cela parait être un phénomène très robuste, car invariant en fonction des échantillons, même lorsqu'on vise expressément une interface CdTe lors de la croissance par MBE (en exposant la surface à un flux de Te puis un flux de Cd entre les crois-

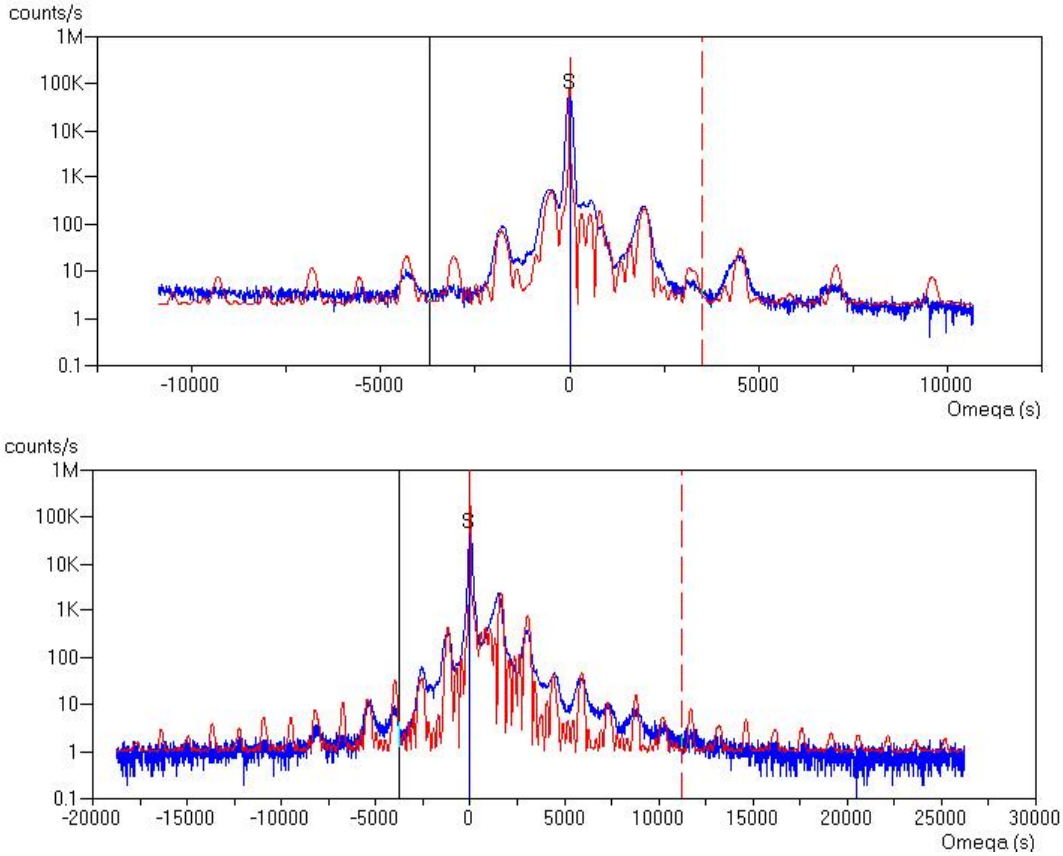


FIGURE 2.15 – En bleu : balayages $\omega - 2\theta$ autour des raies (002) et (004) d'un échantillon présentant un superréseau composé de couches d'épaisseur nominale 20 monocouches (soit environ 6.6 nm), dont le CdSe a été réalisé en excès Se. L'ajustement optimal de la simulation (en rouge) au spectre expérimental donne un superréseau contraint sur le substrat ZnTe, avec les épaisseurs suivantes : ZnTe 6 nm ZnSe 0.28 nm CdSe 6.76 nm, le tout recouvert par une couche d'encapsulation de CdSe de 20 nm entièrement relaxée.

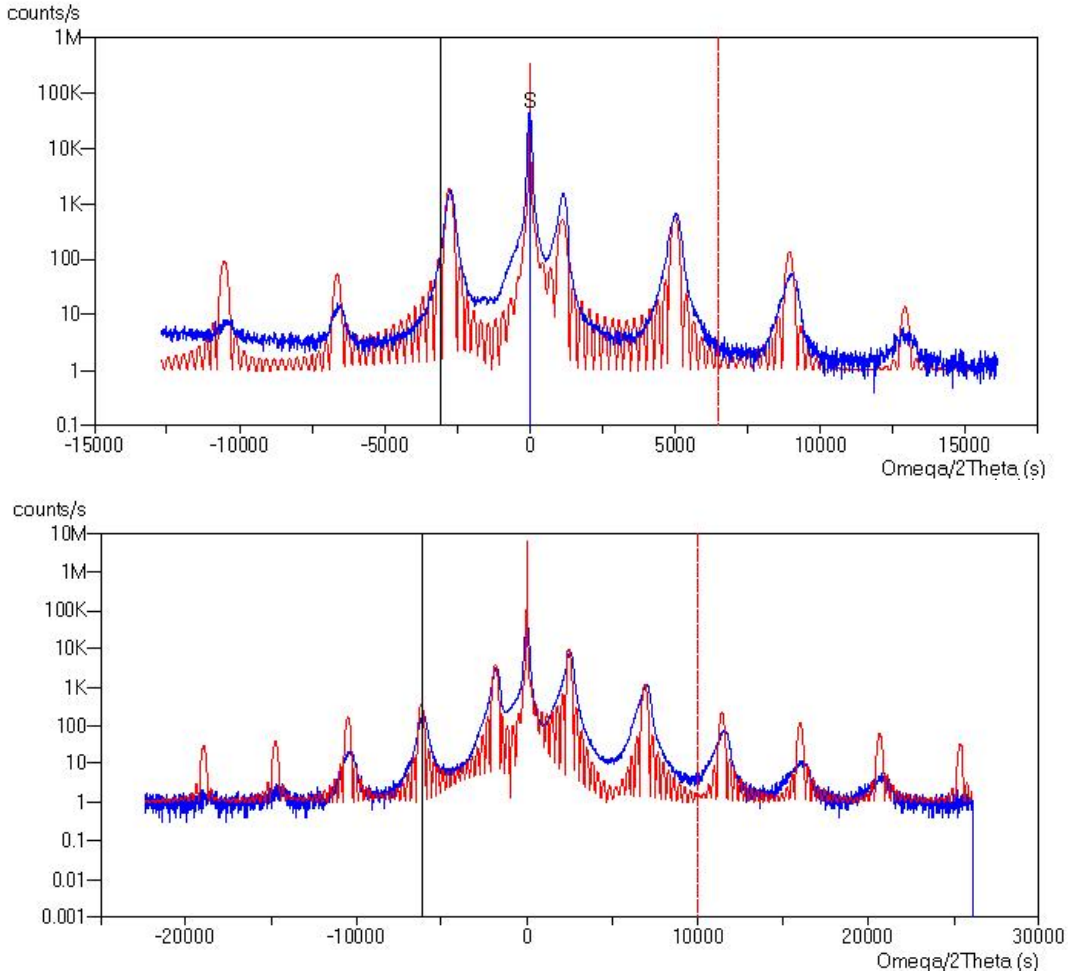


FIGURE 2.16 – En bleu : balayages $\omega - 2\theta$ autour des raies (002) et (004) d'un échantillon présentant un superréseau composé de couches d'épaisseur nominale 2 nm (soit environ 6.5 monocouches), et dont le CdSe a été réalisé en excès Cd. L'ajustement optimal de la simulation (en rouge) au spectre expérimental donne un superréseau contraint sur le substrat ZnTe, avec les épaisseurs suivantes : ZnTe 2.35 nm ZnSe 0.31 nm CdSe 1.55 nm.

sances de ZnTe et CdSe). Pour illustrer cela les deux figures 2.15 et 2.16 présentent respectivement des superréseaux avec les deux conditions de croissance, toujours avec le même résultat (à 0.03 nm près). Dans l'absolu rien ne permet d'affirmer que le ZnSe vient de l'interface, mais les structures calculées avec des variations progressives de composition à base de CdZnSe ou ZnSeTe ne permettent pas de reproduire aussi bien les données expérimentales. Il semble ainsi plausible d'affirmer que cette épaisseur vient des interfaces.

Il est important de souligner ici qu'une monocouche de ZnSe correspond à deux liaisons Zn-Se, comme illustré dans l'image du haut de la figure 2.19. Il serait donc théoriquement possible que cette épaisseur donnée par la diffraction de rayons X corresponde en réalité à des liaisons Zn-Se aux deux interfaces qui font nécessairement partie d'une période de superréseau. Mais ce cas de figure parait improbable, car les analyses complémentaires que nous allons voir tendent vers des interfaces moins abruptes. De la même manière nous avons tenté d'ajuster les spectres de XRD en incluant une fine épaisseur (variable) de ZnSe et de CdTe aux interfaces. Cette hypothèse nous aurait donné une interprétation plus directe des deux interfaces. Or du point de vue de la diffraction, leurs contributions au paramètre de maille moyen peuvent s'annuler, mais cela affecte les intensités relatives des réflections superréseau, et les ajustements obtenus ne sont pas aussi satisfaisants.

De ce fait une interprétation possible est d'attribuer cette épaisseur de ZnSe à une interface sur deux, et de supposer la deuxième interface mixte, ce qui peut la rendre neutre en terme de paramètre de maille, et donc indétectable en diffraction. Ce serait aussi le cas si cette deuxième interface était conforme aux analyses de Kemner *et al.*[66], qui mesurent par XAFS la signature d'une inversion de deux plans d'atomes à l'interface soit d'éléments II (inversion de Zn et Cd), soit d'éléments VI (inversion de Se et Te, illustré dans le schéma du bas figure 2.19).

Des mesures récentes de STEM HAADF [5] réalisées par Bastien Bonef et Catherine Bougerol sur un superréseau nous permettent d'aller plus loin dans notre détermination de la nature des interfaces. Cette technique permet de résoudre les doublets d'atomes (caractéristiques de la direction [110] où les atomes apparaissent par deux, appelés "dumbells", voir la figure 2.18) au sein desquels il est possible de distinguer les atomes de plus ou moins grand Z (numéro atomique). Il s'agit pour l'instant de résultats qui n'englobent qu'une seule interface sur les deux, et qui sont présentés dans la figure 2.17.

5. Microscopie électronique à balayage par transmission, utilisé en imagerie par champ obscur annulaire à grand angle. Cette technique est basée sur la détection des électrons diffractés aux grands angles, et donne ainsi un fort contraste en nombre atomique, ce qui permet de déterminer la nature chimique des atomes de l'échantillon.

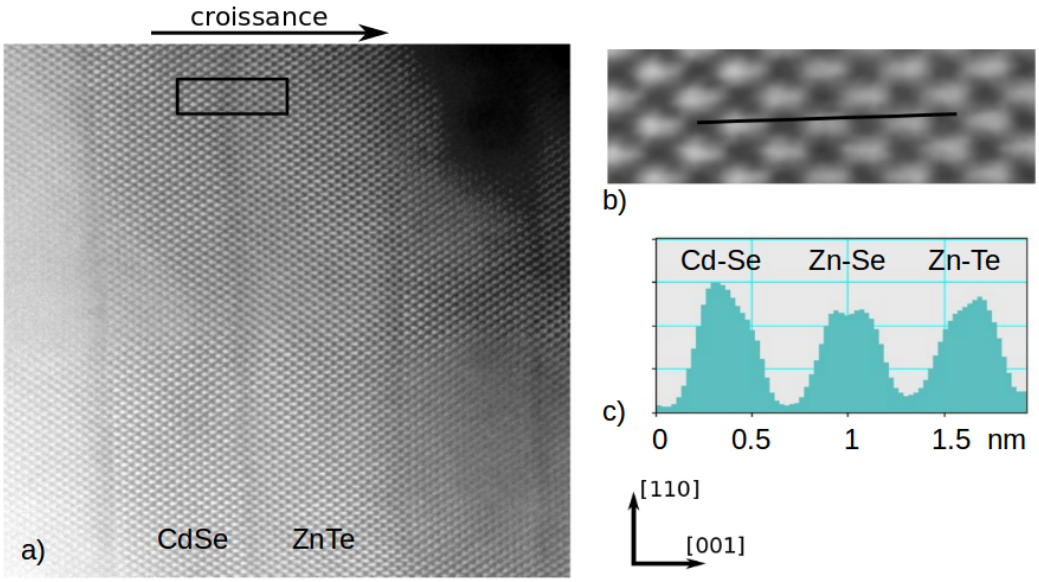


FIGURE 2.17 – (a) Image STEM HAADF d'un plan perpendiculaire à l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ d'un superréseau ZnTe/CdSe (le même que la figure 2.15) composé de couches d'épaisseur nominale 20 monocouches (soit environ 6.6 nm), dont le CdSe a été réalisé en excès Se. Il montre un contraste plus sombre aux interfaces, en accord avec des éléments chimiques de plus petits Z. Le rectangle noir indique la région qui est agrandie (image b), et qui montre l'interface entre CdSe (gauche) et ZnTe (droite). La ligne noire dans l'image b indique à son tour où a été enregistré le profil d'intensité (image c). Ce dernier montre l'intensité relative de trois "dumbell", dont un de plus faible intensité, compatible avec une interface ZnSe.

Dans ce type d'analyse de STEM il n'y a aucun contraste entre les couches de ZnTe et celles de CdSe car il se trouve que la somme des numéros atomiques de Cd (48) + Se (34) et Zn (30) + Te (52) est la même. Par contre ces valeurs sont bien différentes de celles de ZnSe (plus petite) et CdTe (plus grande), qui sont donc clairement visibles, en l'occurrence aux interfaces.

Dans la figure 2.17 le sens de la croissance est de gauche à droite, et l'interface que l'on analyse en détail correspond donc à du ZnTe épitaxié sur une couche de CdSe. Il s'agit donc de l'interface inverse de celle qui présente une anomalie de périodicité au Rheed (voir section 2.4.1), car dans cet échantillon les couches de CdSe ont bien été réalisées en excès Se. Nous avons ainsi une première indication que les deux interfaces ont une épaisseur comparable, et qu'il n'y a, à cet endroit, pas de mécanismes progressifs qui s'étendent sur plusieurs monocouches comme le

laisseraient penser les analyses d'oscillations Rheed.

Le profil d'intensité relative des trois "dumbell" (notion définie dans la figure 2.18) près de l'interface que l'on observe en allant de gauche à droite et sachant que l'on passe de CdSe à ZnTe ne peut s'interpréter que de la manière suivante : Cd-Se puis Zn-Se et finalement Zn-Te. Pour mieux comprendre cet arrangement d'atomes en trois dimensions, la figure 2.18 représente justement cette interface dans différentes orientations.

Cette disposition des atomes observée à l'interface de CdSe sur ZnTe ne correspond ainsi à aucun des deux arrangements atomiques envisagés auparavant, qui sont soit une interface la plus abrupte possible, donc avec une seule liaison Zn-Se, soit l'interface telle qu'elle a été décrite par Kemner *et al.*[66], dans le cas d'une inversion d'éléments VI (ils rapportent que leurs observations sont compatibles avec une inversion soit d'éléments II à l'interface soit d'éléments VI). Or ce que nous observons ici serait plutôt que le changement d'atomes à l'interface se fait séparément pour les anions et les cations, à une monocouche d'intervalle. Pour plus de clarté, la figure 2.19 résume en un schéma les différentes interfaces envisagées par rapport à celle observée dans la mesure STEM HAADF.

On voit dans la figure 2.19 qu'il est possible d'attribuer une épaisseur différente à l'interface en fonction des cas de figure. Les épaisseurs d'interfaces sont définies ici comme la distance entre atomes II ou VI qui sont liés à un autre atome que celui attendu pour former les binaires ZnTe et CdSe. Pour en faciliter la lecture des traits noirs ont été superposés à la limite des zones d'interface. Ainsi l'épaisseur de l'interface correspond à une demi-monocouche, dans le cas de l'interface optimale, à une monocouche et demie dans le cas observé et deux monocouches dans le cas envisagé par Kemner *et al.*[66].

L'interface que nous observons présente cette épaisseur d'une monocouche et demi du fait d'un décalage entre le changement de cations (Zn - Cd) et celui des anions (Te - Se). L'origine de ce décalage peut s'expliquer encore une fois par le mécanisme de substitution introduit à la section 2.4.1, où un plan d'atomes de Te est désorbé au profit d'atomes de Se, formant l'interface ZnSe.

Cette conclusion que l'interface ZnSe observée ici ait une épaisseur d'une monocouche et demi ne semble pas incompatible avec les résultats déduits de la diffraction de rayons X, où l'on retombe à chaque fois sur environ 0.3 nm de ZnSe par période de superréseau (interprété comme une monocouche). On est en quelque sorte dans la barre d'erreur, car déjà il s'agit de ZnSe qui a un paramètre de

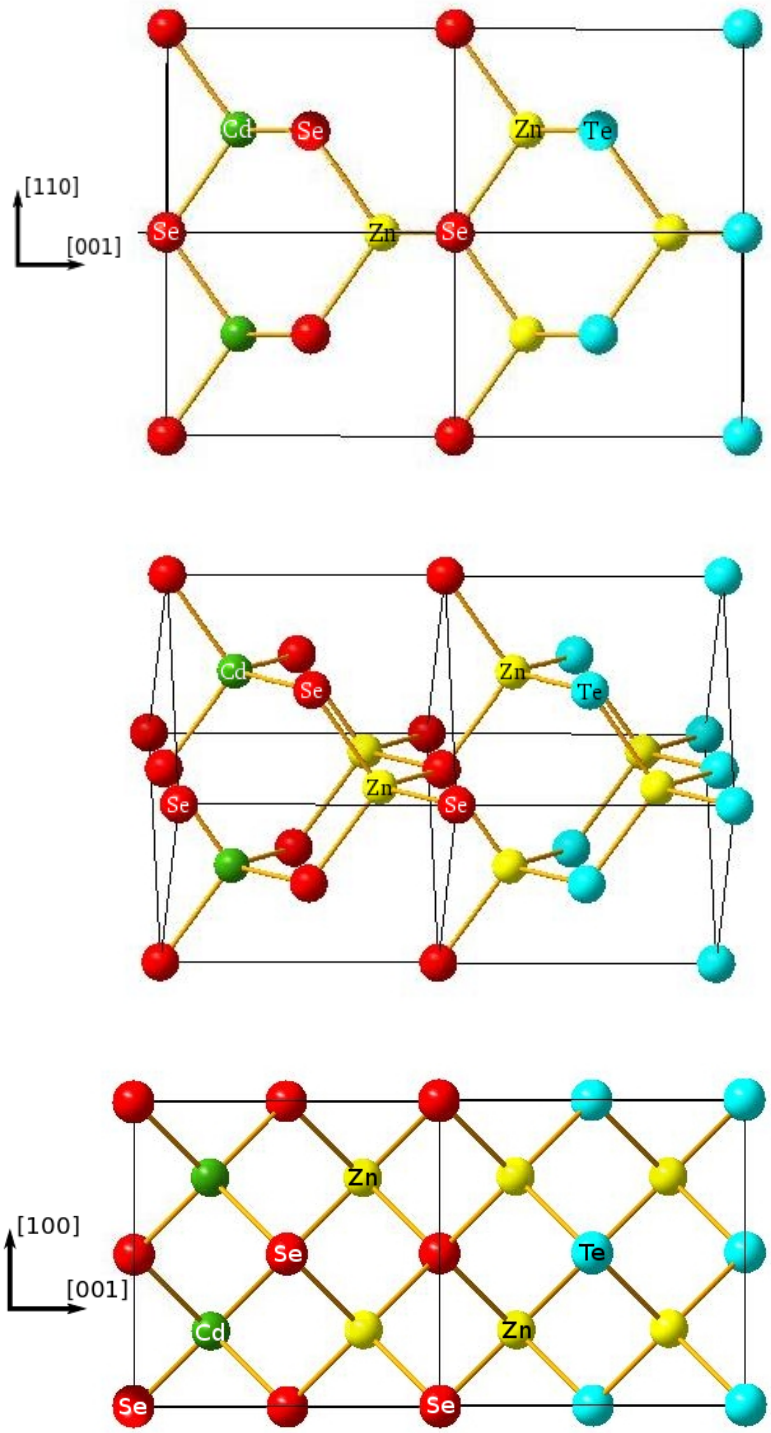


FIGURE 2.18 – Structure cristalline de l'interface CdSe/ZnTe selon l'interpétation de la figure 2.17. Vue de cette interface sous différentes orientations : l'image du haut correspond à cette structure vue selon la direction $[1\bar{1}0]$, la même que dans l'analyse STEM (les liaisons horizontales visibles dans cette orientation correspondent aux "dumbell" observés au TEM), l'image du milieu est selon une orientation intermédiaire et l'image du bas est vue dans la direction $[0\bar{1}0]$.

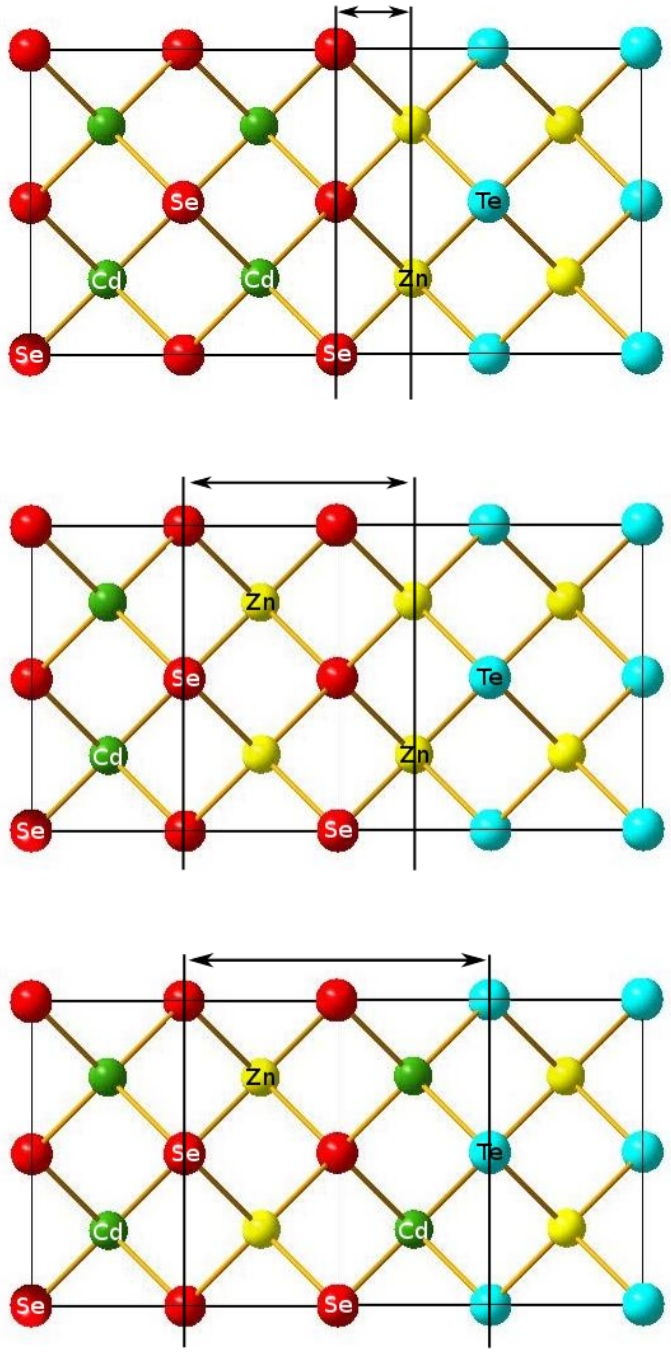


FIGURE 2.19 – Différentes dispositions atomiques envisagées près d'une interface entre CdSe et ZnTe, vues selon l'orientation $[0\bar{1}0]$. Dans l'image du haut, l'interface (dans ce cas ZnSe) est la plus abrupte possible. Le schéma du milieu est le seul compatible avec l'analyse STEM HAADF présentée dans les figures 2.17 et 2.18. L'image du bas représente une interface telle qu'envisagée par Kemner *et al.*[66].

maille plus petit, et la définition d'épaisseur dans la simulation de rayons X n'est pas directement reliée à un nombre fini de liaisons atomiques. Il s'agit plutôt d'une épaisseur équivalente d'un matériau ayant un paramètre de maille donné, et en l'occurrence cette définition peut différer légèrement de celle que nous avons adopté pour définir une épaisseur d'interface. Ainsi ces deux descriptions pourraient en réalité correspondre au même arrangement d'atomes à l'interface.

Pour la deuxième interface (celle de l'anomalie Rheed), malgré l'absence d'une étude plus complète, on peut tout de même voir sur la grande image STEM HAADF de la figure 2.17 qu'elle ne semble pas plus claire en contraste, ce qui aurait indiqué des liaisons CdTe. Et une étude très préliminaire donnerait une interface légèrement plus épaisse, et excluant la moindre trace de CdTe, ce qui va contre l'interprétation de Kemner *et al.*[66]. Cette interface est également invisible dans les résultats de diffraction de rayons X, ce qui implique qu'elle n'ait aucune signature en paramètre de maille. On pense donc logiquement à un alliage CdZnSeTe qui présenterait une différence de contraste en Z mais pourrait conserver le paramètre de maille moyen.

De la même manière, nous n'avons pas de résultats structuraux sur la qualité des interfaces lorsque les échantillons sont réalisés en ALE, car la faible vitesse de croissance limite cette technique aux superréseaux très courte période, et ceux-ci ne permettent pas un traitement similaire en diffraction de rayons X. Par contre, les résultats optiques sur ces échantillons présentés au chapitre 3 montrent une excellente concordance avec les propriétés attendues (voir figure 3.11), ce qui indique que malgré des épaisseurs de couches allant jusqu'à 2-3 monocouches ils conservent un comportement de superréseau avec des matériaux constitutifs bien définis et *a priori* des interfaces abruptes.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, il me semble important de souligner qu'avant tout nous avons pu réaliser des échantillons avec une excellente qualité cristalline, avec une croissance maîtrisée sur différents substrats, et des conditions de croissance qui ont été optimisées pour de bonnes propriétés optiques. La présence d'une interface complexe, où tous les atomes, anions et cations, changent de nature, nous a conduit à nous y intéresser de près, afin de mieux en connaître les propriétés et d'en minimiser l'épaisseur.

Ce qui ressort de l'étude des interfaces, est tout d'abord qu'elles ne sont pas

identiques, s'il s'agit de l'interface entre CdSe épitaxié sur ZnTe ou le contraire. Nous avons plus d'informations sur le cas de figure lorsque le ZnTe est épitaxié sur CdSe. Dans ce cas, le changement des cations a lieu une monocouche avant celui des anions, ce qui provoque une interface ZnSe d'une épaisseur connue précisément, compatible avec les résultats de diffraction de rayons X et de l'analyse STEM. Au contraire l'autre interface, correspondant à la croissance de CdSe sur ZnTe et à laquelle on observe une anomalie de périodicité des oscillations Rheed semble être une situation mixte CdZnSeTe et nécessiterait de plus amples études pour connaître le détail de sa composition. Les deux interfaces sont néanmoins relativement abruptes et pourraient être toutes les deux compatibles avec un modèle de substitution d'atomes Te par du Se.

Une illustration d'un tel échantillon superréseau avec des interfaces abruptes et une bonne qualité cristalline est montré dans la figure 2.20, issu d'une analyse STM [6] dans le cadre d'une collaboration avec Juanita Bocquel, du groupe de Paul Koenraad à l'université d'Eindhoven. L'image est cette fois-ci orientée de telle sorte que le sens de la croissance soit de droite à gauche, et l'on observe des rugosités d'interface comparables pour chaque type d'interface, et n'excédant pas 1-2 monocouches d'épaisseur. Il y a un fort contraste entre le CdSe et le ZnTe, dû dans ce cas à la différence de densités d'états disponibles.

Pour faire le lien avec le chapitre suivant, traitant de la spectroscopie aux interfaces de type II, nous avons ici une indication quant au type d'alignement entre ces deux matériaux en inversant la polarité de la pointe du STM. Dans ce cas on passe d'une mesure de la densité d'états de la bande de valence à celle de la bande de conduction (voir figure 2.21), et comme on observe une inversion du contraste on a bien là une preuve qualitative d'un alignement de type II.

6. Microscope à effet tunnel

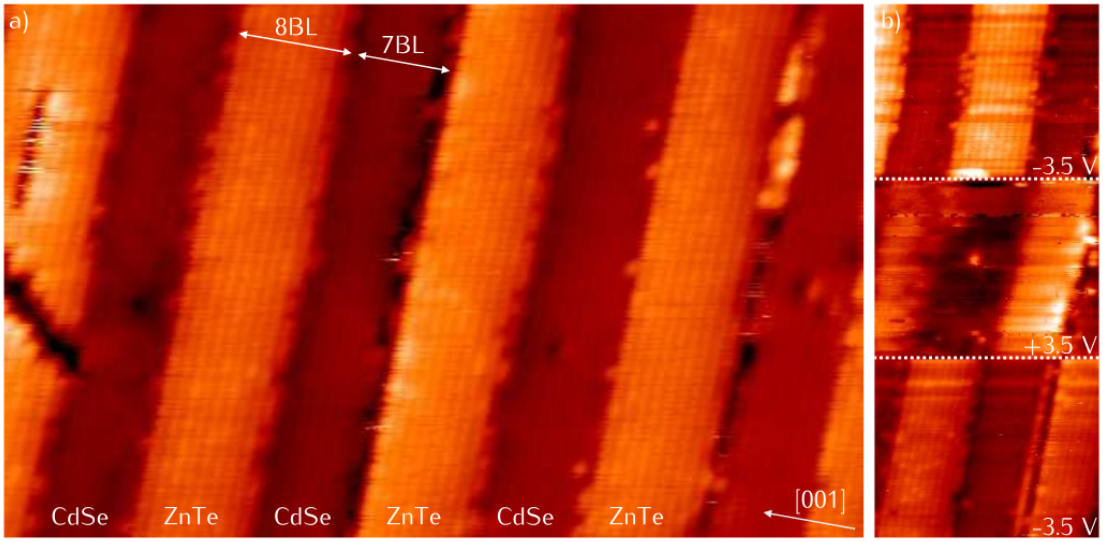


FIGURE 2.20 – (a) Image STM d'un superréseau grande période sur une zone de 40 x 33 nm, avec une tension négative appliquée à la pointe. Ainsi le matériau avec la plus grande densité d'états occupés dans la bande valence apparaît le plus brillant, dans ce cas le ZnTe. (b) Image STM présentant une inversion de la tension appliquée à la pointe. Le fait que l'on inverse le contraste entre les deux matériaux prouve leur alignement de type II, comme expliqué par le schéma figure 2.21.

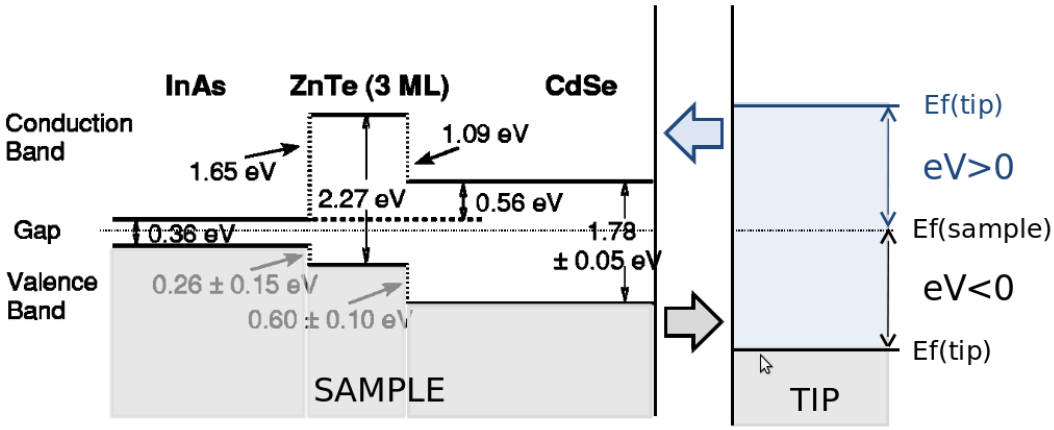


FIGURE 2.21 – Schéma illustrant l'origine du contraste dans les figures de STM. Dans le cas d'une tension positive appliquée sur la pointe de la sonde, une zone d'un échantillon va apparaître plus claire si la densité d'états accessibles dans la bande de conduction est plus grande (dans notre cas le CdSe). Au contraire en appliquant une tension négative sur la pointe on sonde les états pleins de la bande de valence, et le ZnTe devrait être plus brillant. Image modifiée à partir de l'article de Gleim *et al.*[68], extraite de la thèse de Juanita Bocquel[69].

Chapitre 3

Spectroscopie d'hétérostructures à interfaces de type II

Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément aux effets de ces interfaces de type II sur les porteurs de charges. Or nous avons développé un modèle qui décrit les différentes dépendances observées pour la désexcitation des électrons et trous, en fonction du temps et de l'énergie. Par soucis de clarté ce modèle est d'abord exposé dans son intégralité, avant de le confronter à différents cas de figures expérimentaux : tout d'abord une interface simple de type II, puis des superréseaux qui présentent des périodes de plus en plus petites, toujours à base de ZnTe/CdSe. L'étude des résultats de ces expériences de photoluminescence à travers notre modèle permet d'extraire des informations supplémentaires, comme la nature excitonique ou non des porteurs de charges. Pour montrer la portée générale du modèle sont ensuite analysés d'autres types d'échantillons à interfaces de type II, comme une hétérostructure ZnSe/ZnTe, ou encore des nanofils ZnO/CdTe.

Sommaire

3.1 Modélisation des transitions aux interfaces de type II 82

3.1.1 Dépendance du recouvrement des fonctions d'onde avec la densité de porteurs 84

3.1.2 Comportement excitonique ou bimoléculaire ? 89

3.1.3 Cas général : dépendance de l'énergie de la transition avec la densité de porteurs de charges en excitation continue 91

3.1.4 Cas général : caractéristiques du comportement temporel de la transition 92

3.2 Spectroscopie d'interfaces simples de type II : ZnTe et CdSe 97

3.3 Spectroscopie de superréseaux de type II : ZnTe et CdSe 105
3.3.1 Énergie de la transition du superréseau en fonction des épaisseurs des couches, et/ou de la puissance d'excitation 106
3.3.2 Comportement temporel de la PL 114
3.4 Application à d'autres matériaux et structures de type II 126
3.4.1 Spectroscopie de puits quantiques de type II : ZnSe et ZnTe 126
3.4.2 Spectroscopie d'interfaces simples et de nanofils cœur-coquille de type II : ZnO et CdTe 131

3.1 Modélisation des transitions aux interfaces de type II

Le but de cette section est de mettre en place les concepts qui nous serviront pour l'analyse des résultats de spectroscopie présentés dans la suite de ce chapitre. Pour cela nous allons typiquement explorer les implications de l'équation de continuité introduite au chapitre 1 section 1.2.2, dans différents cas de figure :

$$\frac{\partial n_i(x)}{\partial t} = G_i(x) - R_i(x) - \vec{\nabla} \cdot \vec{j_i} \tag{3.1}$$

Dans le cas présent la population en question est la densité n de porteurs de charges excités i dans le système. Nous pouvons maintenant réécrire les termes qui la composent de manière plus détaillée.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \alpha P - \Gamma(n_i) n_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{j_i} \tag{3.2}$$

Le terme de génération est devenu αP, où P est la puissance du mécanisme d'excitation (un laser dans notre cas), et α un coefficient de proportionnalité. α joue le rôle d'un coefficient d'absorption effectif dans lequel on inclut tous les mécanismes intermédiaires, du photon incident jusqu'à la création d'une paire électron-trou.

Le deuxième terme représente la décroissance de cette population, soit par recombinaison radiative, soit par quelque autre mécanisme que ce soit. Il est souvent proportionnel à cette population, car s'il s'agit d'un mécanisme spontané de désexcitation, dont la probabilité ne dépend pas de la densité de porteurs, soit $\Gamma(n_i) = \Gamma$. Ce phénomène de désexcitation est ainsi d'autant plus probable de se produire à chaque instant, que le nombre d'entités concernées est grand. Γ est le

taux de recombinaison par exciton, et considéré comme constant généralement. Il est directement lié à la force d'oscillateur des transitions considérées, grandeur introduite dans la section 1.1.2. C'est ce terme de recombinaison et sa dépendance en densité de porteurs qui sera à la base de notre discussion par la suite.

Dans toute la suite de ce chapitre nous allons considérer que le troisième terme est négligeable. Cela se justifie car les échantillons considérés ici ne sont pas dans un circuit électrique tout d'abord, où ce terme aurait une importance toute particulière. Ils sont de plus très fins, au plus quelques centaines de nanomètres car réalisés par MBE et l'on peut raisonnablement supposer que l'absorption est homogène dans la couche et que les possibles courants de porteurs de charges pour rééquilibrer le potentiel électrochimique à l'intérieur d'une couche sont négligeables et ne vont pas fausser nos analyses.

Cette équation explique aisément que les transitions excitoniques observées en photoluminescence résolue en temps, montrent un déclin de forme exponentielle. Pour cela nous considérons la densité d'excitons [1] N suite à une brève excitation laser. On se place au delà de l'excitation, donc le taux de génération αP est nul. Il reste donc l'équation suivante :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\Gamma N \tag{3.3}$$

qui donne une solution de la forme $N(t) = Ae^{-\Gamma t}$. Ce déclin de la population par l'ensemble des canaux de désexcitation, radiatifs ou non-radiatifs, est observé dans de nombreux cas.

Nous allons voir que près d'une interface de type II les déclins ne sont pas purement exponentiels et qu'il est nécessaire de reconsidérer les termes de cette équation. Ainsi, pour pouvoir appréhender correctement les dépendances observables que nous allons confronter à la théorie, il nous faut introduire deux nouvelles caractéristiques, dont les conséquences vont nous éloigner du modèle de déclin de population purement exponentiel : la dépendance du recouvrement des fonctions d'onde avec la densité de porteurs et la question du comportement des électrons et trous en tant qu'excitons ou particules libres. Ces deux notions sont présentées dans les sections suivantes.

1. Un exciton est une paire électron-trou liée par interaction coulombienne, et correspond à un quantum d'excitation après absorption d'un photon dans un semiconducteur.

3.1.1 Dépendance du recouvrement des fonctions d'onde avec la densité de porteurs

Nous avons vu dans la section 1.1.1 qu'à proximité d'une interface de type II les trous vont avoir tendance à s'accumuler d'un coté alors que les électrons de l'autre coté de cette interface. Comme ces deux populations sont de charges opposées elles vont s'attirer et leur accumulation va modifier la structure de bandes à cet endroit. L'excès d'électrons va créer un puits de potentiel pour les électrons d'un coté de l'interface, et de l'autre coté il se passera la même chose pour les trous. Ces puits ne sont pas symétriques et peuvent être décrits avec une bonne approximation par des puits de potentiels triangulaires, dont la profondeur et l'extension dépendent de la densité de porteurs de charges. Ces affirmations vont être par la suite corroborées par les expériences, l'idée est simplement d'introduire les notions maintenant pour simplifier leur compréhension par la suite.

Lorsque des recombinaisons radiatives ont lieu sur cette interface de type II, elles seront donc fortement influencées par ces puits de potentiels qui localisent les porteurs de charges à l'interface, et l'on peut aussi s'attendre à ce que les fonctions d'ondes des électrons et trous pénètrent plus ou moins dans la barrière en fonction de la pente des puits : en conséquence, le recouvrement des fonctions d'ondes de ces deux types de charges change avec leur densité. Or nous avons introduit dans la section 1.1.2 la dépendance entre recouvrement des fonctions d'ondes et force d'oscillateur d'une transition, et donc de Γ aussi. Ceci implique une dépendance de Γ avec la densité de porteurs de charges, contrairement au cas plus classique de l'équation de continuité traitée pour un semiconducteur massif ou un puits quantique de type I. Une telle dépendance a déjà été proposée par Maksimov et al.[70], sans pour autant aller jusqu'à en estimer la forme de manière simple.

Pour déterminer la nature de la dépendance de $\Gamma(n)$, nous avons résolu numériquement l'équation de Schrödinger dans des puits quantiques avec alignement de type II. L'effet des densités de porteurs de charges de part et d'autre de l'interface est modélisé par un champ électrique variable. Un tel cas est illustré dans la figure 3.1.

Il en résulte des puits triangulaires dans le matériau épais, et nous avons calculé le recouvrement des fonctions d'onde entre les électrons et trous en fonction du module du champ électrique, pour différentes hauteurs de sauts de potentiels entre les deux matériaux. Les résultats de ces calculs sont illustrés dans la figure 3.2.

On voit qu'à partir d'une barrière de l'ordre de 100 meV le recouvrement tend à

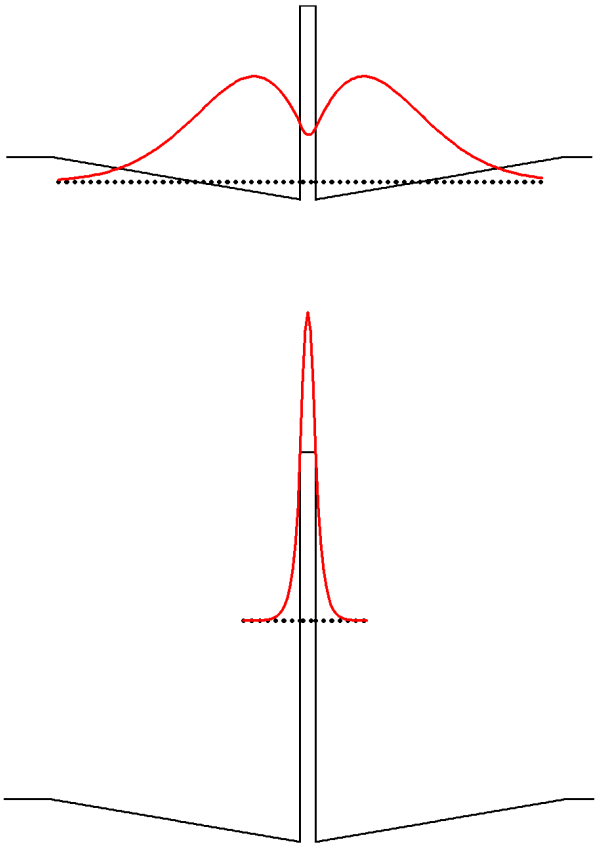


FIGURE 3.1 – Exemple d'un puits de potentiel de type II. Les lignes noires représentent l'alignement de bandes d'une telle hétérostructure qui forme un puits pour les trous, et une barrière de potentiel pour les électrons. Les trous sont par conséquent confinés dans le puits, créant un potentiel attractif triangulaire de part et d'autre pour les électrons qui s'accumulent dans le matériau autour. Le niveau fondamental du puits mince comme des puits triangulaires est illustré par des pointillés noirs, et les fonction d'ondes calculées des électrons et trous sur ce niveau fondamental sont représentées en rouge.

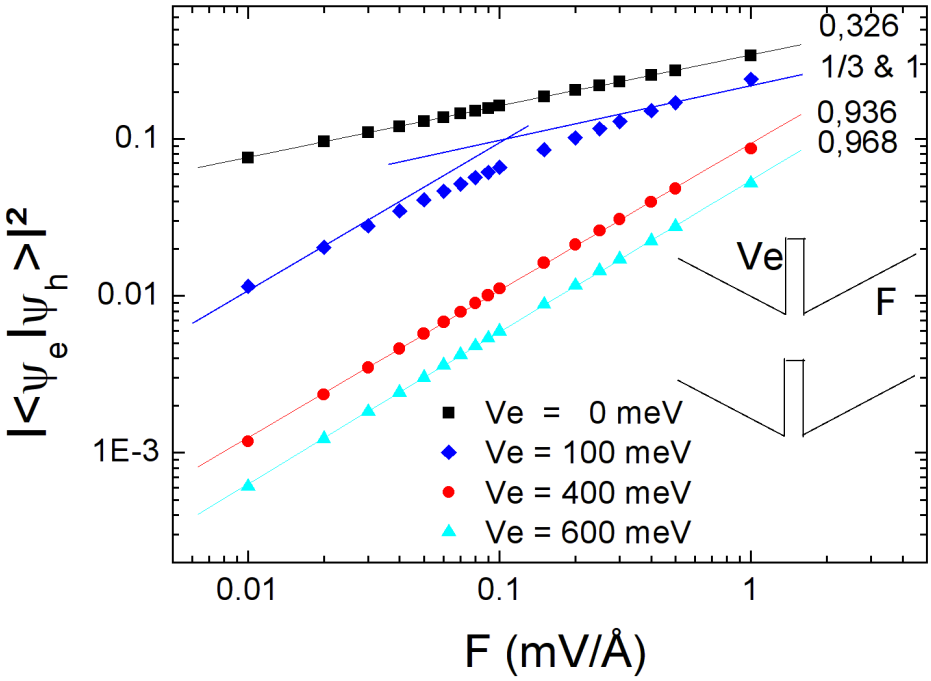


FIGURE 3.2 – Calcul du recouvrement des fonctions d'ondes d'électrons et de trous en fonction du module du champ électrique dans une structure schématisée à droite, pour différentes valeurs de la barrière de potentiel des électrons Ve. Le graphique en log-log donne une droite dont la pente correspond à la loi de puissance suivie par le phénomène, et qui est indiquée en haut à droite pour les différents cas de figure.

augmenter linéairement avec le champ électrique. Or d'après le théorème de Gauss celui-ci est directement proportionnel au nombre de charges, ce qui nous donne finalement la dépendance suivante en remontant jusqu'à Γ :

$$\Gamma(n) = \gamma \cdot n \tag{3.4}$$

Nous appelons maintenant γ la composante de Γ qui est indépendante de la densité de porteurs. Cette dépendance de $\Gamma(n)$ est fondamentale dans l'analyse de tous les cas de figure traités dans ce chapitre.

En plus du recouvrement des fonctions d'ondes, nous avons calculé une autre grandeur, l'énergie fondamentale de la transition, avec les mêmes puits quantiques de type II, en fonction des mêmes valeurs de champ électrique et pour les mêmes hypothèses de hauteurs de barrières pour les électrons. Les résultats de ce calcul sont représentés dans la figure 3.3.

Les données que l'on tire de ce calcul, les valeurs numériques de la loi de puissance, sont toutes très proches de 2/3, et cela peu importe la hauteur de la barrière des électrons dans le puits de type II. Or il se trouve que cela correspond exactement à la valeur attendue pour le confinement de porteurs de charges dans un puits de potentiel triangulaire infini, comme nous allons le voir dans ce qui suit.

Frank Stern[71] a déterminé en 1972 une formule approximée des niveaux d'énergie dans un puits de potentiel triangulaire, par résolution des équations couplées de Schrödinger et Poisson, dans l'hypothèse d'une barrière de potentiel infinie d'un coté (et qui correspond à notre barrière pour les électrons introduite par le puits de type II). Il aboutit à la formule suivante :

$$E_i \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{1/3} \left[\frac{3}{2}\pi e F \left(i + \frac{3}{4}\right)\right]^{2/3} \tag{3.5}$$

Pour déterminer l'énergie du niveau fondamental il suffit de prendre le cas $i = 0$, et l'on retrouve bien une dépendance avec le champ électrique en $F^{2/3}$, ce qui équivaut à une dépendance avec la densité d'électrons en $n^{2/3}$, la même que celle issue de nos calculs sur le puits de type II. Il est frappant de voir à quel point ce résultat semble robuste, car calculé dans deux cas avec des hypothèses un peu différentes, comme la hauteur de la barrière, et même le couplage entre les deux puits triangulaires dans le cas du puits de type II.

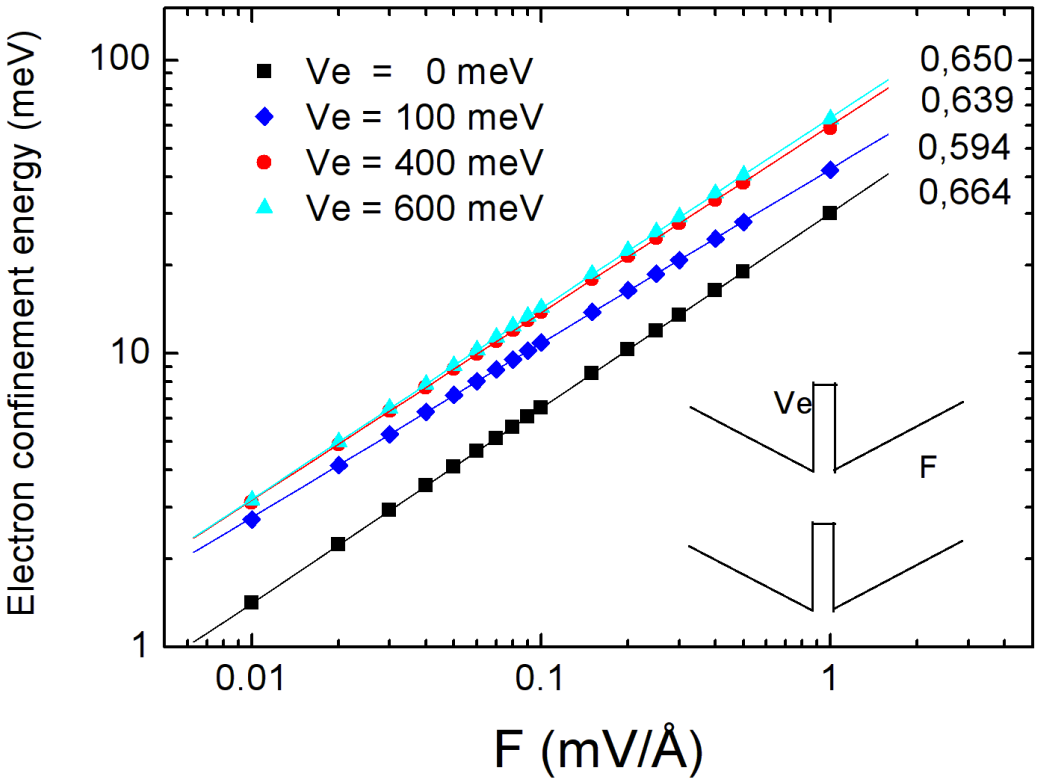


FIGURE 3.3 – Calcul de l'énergie de la transition à l'interface de type II, entre les électrons sur le niveau fondamental du puits triangulaire et les trous sur le niveau fondamental du puits mince carré, en fonction du module du champ électrique. Or nous avons vu que les caractéristiques du puits triangulaire dépendent de la densité de porteurs de charges, et donc de l'intensité du champ électrique dans notre cas présent. Cette figure vient renforcer le message de la figure 3.2, car elle résulte des mêmes hypothèses de départ et pour les mêmes valeurs de la barrière de potentiel des électrons Ve. Le graphique en log-log donne une droite dont la pente correspond à la loi de puissance suivie par le phénomène, et qui est indiquée en haut à droite pour les différents cas de figure.

3.1.2 Comportement excitonique ou bimoléculaire ?

Dans les systèmes tels les puits quantiques de type I ou même dans une couche d'un unique matériau (à gap direct ou indirect), on sait qu'à basse température et faible excitation les électrons et les trous sont liés entre eux par l'interaction coulombienne et forment ainsi des excitons. Sous beaucoup d'aspects ceux-ci se comportent comme une unique particule, et leur recombinaison suit alors l'équation 3.3.

Mais si on considère un cas où les électrons et trous sont indépendants, le comportement devient très différent. C'est le cas par exemple dans une jonction p-n, où la variation du potentiel électrochimique permet de briser cette liaison entre charges positives et négatives, ou dans un semiconducteur excité très fortement (voir la figure 3.4).

Au niveau statistique, une recombinaison entre électrons et trous libres dépendra à la fois de la densité d'électrons n et de la densité de trous p (correspondant à la probabilité qu'un électron rencontre un trou), et qui pourraient être indépendantes. On parle dans ce cas de recombinaisons bimoléculaires, car elles dépendent de deux populations différentes. L'équation de continuité prendra cette nouvelle forme (pour les électrons) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha P - \Gamma n p \tag{3.6}$$

où n est la densité d'électrons et p la densité de trous. Or lors d'une excitation par absorption de photons on crée forcément autant d'électrons que de trous, on a donc n=p, d'où :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha P - \Gamma n^2 \tag{3.7}$$

Cette équation est représentative des mécanismes bimoléculaires dans le cas général.

Dans le cas particulier qui nous intéresse des interfaces de type II et des puits quantiques triangulaires, on a vu que $\Gamma(n) = \gamma n$ et ainsi

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha P - \gamma n^3 \tag{3.8}$$

dans l'hypothèse d'une recombinaison bimoléculaire à une interface de type II. Si l'on fait l'hypothèse d'une recombinaison excitonique à l'interface de type II, on obtient :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha P - \gamma N^2 \tag{3.9}$$

Il est important et intéressant de noter que la forme mathématique de l'équation différentielle qui décrit le cas excitonique à une interface de type II est la même que celle qui décrit le cas bimoléculaire dans un semiconducteur massif, ou un puits quantique de type I. Cela aura de l'importance par la suite, lorsque nous aborderons des structures comme les superréseaux, qui s'éloignent des interfaces de type II simples.

Dans le cas d'une recombinaison à une interface de type II (simple), il n'est pas évident que l'on soit dans l'un ou l'autre des cas de figure présentés dans les équations 3.8 et 3.9. Nous avons vu dans la section 1.1.2 que l'interface de type II peut être vue comme une jonction p-n avec un niveau de dopage extrême. Mais d'un autre coté nous allons montrer que les électrons et les trous vont s'accumuler de part et d'autre de l'interface justement sous le coup de l'interaction coulombienne, d'où une proximité qui ne semble pas incompatible avec des excitons.

Degani et Farias[72] ont calculé l'énergie de liaison d'un exciton à l'interface de type II entre AlAs et GaAs, avec l'hypothèse de barrières de potentiel infinies pour les électrons et trous à l'interface. Leur résultat est que l'énergie de liaison de l'exciton augmente avec l'application d'un champ électrique (ce qui revient à augmenter la puissance d'excitation), mais qu'elle est nulle en dessous d'un certain seuil. Les valeurs qu'ils avancent pour ce cas sont un seuil d'état stable de l'exciton autour de 0.1 mV/Å et une énergie de liaison qui passe à 6 meV en augmentant d'une décade le champ électrique, soit une valeur déjà supérieure à sa valeur dans le GaAs massif (4 meV[73]). Pour des barrières finies ils estiment un accroissement général de l'énergie de liaison, ce qui implique aussi un seuil de puissance d'excitation moins élevé pour la formation d'excitons. Or dans les matériaux II-VI massifs l'énergie de liaison est aussi plus grande que dans les semiconducteurs III-V, ce qui va encore dans le sens d'un seuil d'excitation moins élevé.

Il apparait ainsi que les deux cas de recombinaisons sont possibles (excitons et porteurs libres) dans le cas d'une interface simple de type II, voire même qu'ils peuvent cohabiter. Et il peut s'agir d'une combinaison des deux, avec un comportement qui domine. Or pour faire la différence entre un cas excitonique en γN^2 et un cas bimoléculaire en γn^3, même la confrontation avec l'expérience ne permet pas toujours de trancher aisément. Cela vient surtout du fait que les dépendances des grandeurs que nous mesurons sont très proches dans les deux cas, comme nous allons le voir par la suite. A cela il faut ajouter l'influence d'une éventuelle ligne de base, constante ou exponentielle, car le signal analysé n'est pas toujours uniquement attribué à la luminescence de l'interface de type II. Ainsi pour traiter correctement cette question qui reste pour l'instant ouverte, je vais détailler les

dépendances attendues pour les deux cas.

Les deux notions précédentes nous permettent d'aborder correctement le calcul des dépendances attendues pour les grandeurs mesurées. Celles-ci sont essentiellement les évolutions en énergie et en temps de la luminescence aux interfaces de type II. Or comme notre interprétation de ces phénomènes repose fortement sur la loi de puissance que suit la densité de porteurs (n^2 ou n^3), il est intéressant d'introduire celle-ci comme une variable à part. Cela permet de passer d'une interprétation à l'autre facilement, mais aussi d'ajuster directement les données en laissant libre cette variable, afin de conforter une interprétation par rapport à l'autre. Nous avons choisi de la mettre sous la forme $n^{\beta+1}$, de façon à ce que $\beta = 1$ corresponde au cas excitonique et $\beta = 2$ au cas bimoléculaire, dans l'hypothèse où $\Gamma(n) = \gamma n$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha P - \gamma n^{\beta+1} = 0 \tag{3.10}$$

3.1.3 Cas général : dépendance de l'énergie de la transition avec la densité de porteurs de charges en excitation continue

Nous allons traiter en premier le cas d'une situation stationnaire, où l'état du système ne dépend plus du temps. C'est le cas lorsque l'on excite un échantillon avec un laser continu [2]. Dans ce cas, $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$. Ce qui conduit à :

$$n \propto P^{\frac{1}{\beta+1}} \tag{3.11}$$

Or si nous introduisons ici le fait que les électrons et les trous vont s'accumuler de part et d'autre de l'interface dans des puits triangulaires, dont nous avons déterminé la dépendance avec le champ électrique et donc avec la densité de porteurs :

$$E \propto F^{2/3} \propto n^{2/3} \tag{3.12}$$

Cela donne en remplaçant n par son expression en fonction de P la dépendance suivante pour l'énergie de la transition :

$$E \propto P^{\frac{2}{3(\beta+1)}} \tag{3.13}$$

2. Dans notre cas le laser utilisé est un laser pulsé femtoseconde mais avec un taux de répétition de 76 MHz, soit une durée entre deux impulsions d'environ 13 ns, ce qui reste petit devant les temps de déclins du système (comme nous allons voir par la suite), mais provoque néanmoins un élargissement de la raie. Celui-ci est causé par le décalage spectral d'une raie de type II dans le temps suite à un pulse d'excitation, comme expliqué dans la section suivante.

Un tel décalage de l'énergie de la transition en fonction de la puissance d'excitation est une signature de l'interface de type II dans le cas d'une spectroscopie en excitation continue. Pour détailler les deux cas envisagés que sont une population d'excitons ($\beta = 1$) ou de porteurs libres ($\beta = 2$), on trouve les dépendances suivantes : dans le cas excitonique $E \propto P^{1/3}$ et dans le cas bimoléculaire $E \propto P^{2/9}$. On verra que la différence entre les deux exposants est petite et qu'il sera difficile de discriminer les deux à partir des données expérimentales.

Ledentsov et al.[74] ne traitent dans leur publication sur la luminescence de puits quantiques de type II que le cas bimoléculaire. Mais comme ils ne prennent pas en compte la dépendance de $\Gamma(n)$ avec la densité de porteurs qui selon nous est très importante, le comportement bimoléculaire est indispensable pour expliquer un décalage de l'énergie de transition en $P^{1/3}$ comme ils l'observent eux aussi. Or leur système d'étude, composé de puits très fins (1 monocouche de GaSb dans du GaAs), ressemble énormément au système que nous étudions dans la section 3.4.1, où nous concluons sur un comportement plus excitonique, associé à des puits triangulaires qui vont donner la même dépendance en $P^{1/3}$.

3.1.4 Cas général : caractéristiques du comportement temporel de la transition

Si nous nous intéressons maintenant au cas non stationnaire, il nous faudra résoudre l'équation différentielle afin de comprendre la dynamique du système, bien différente des classiques exponentielles de beaucoup de systèmes physiques. Le but est de déterminer l'évolution de l'intensité de la luminescence du système, émise pour se désexciter suite à une impulsion laser. Nous considérons le cas du système juste après l'excitation, donc avec un n_0 grand, mais le terme d'excitation nul. L'équation traitée devient ainsi :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\gamma n^{\beta+1} \tag{3.14}$$

Celle-ci a pour solution (avec $\beta \neq 0$) :

$$n(t) = \frac{n_0}{\left(1 + \gamma n_0^{\beta} \beta (t - t0)\right)^{1/\beta}} \tag{3.15}$$

Pour déterminer la dépendance de l'intensité de la luminescence en fonction du temps, il nous faut encore calculer $I(t) = \frac{-\partial n}{\partial t} = \gamma n^{\beta+1}$. On obtient :

$$I(t) = \frac{\gamma n_0^{\beta+1}}{\left(1 + \gamma n_0^{\beta} \beta (t - t0)\right)^{\frac{\beta+1}{\beta}}} \tag{3.16}$$

ou pour ne garder que la forme mathématique :

$$I(t) \propto \frac{1}{(1+\lambda t)^{\frac{\beta+1}{\beta}}} \tag{3.17}$$

avec $\lambda > 0$ qui est un paramètre libre dans les ajustements de courbes expérimentales.

Il apparait que les déclins de luminescence avec le temps vont avoir une forme hyperbolique. La puissance de cette hyperbole varie entre les valeurs de 2 dans le cas excitonique ($\beta = 1$) et 1.5 dans le cas bimoléculaire ($\beta = 2$). Comme le déclin temporel de la luminescence présente plus de dynamique que le décalage spectral avec l'intensité d'excitation, on pourra plus précisément ajuster β à partir de ce type de mesure.

Un cas où l'on trouve une telle dépendance hyperbolique dans la littérature correspond aux très fortes excitations dans les semiconducteurs, lorsque les populations d'excitons évoluent vers un plasma électron-trou. Dans ce cas la densité de porteurs de charges est telle que l'on ne peut plus négliger les interactions entre porteurs du même type. Mais comme le montre la figure 3.4 (tirée de [75]), le déclin de la population de porteurs ne va être hyperbolique qu'au delà d'un seuil et à plus basse excitation on aura affaire à un déclin purement exponentiel classique.

Une autre possibilité pour avoir des non-linéarités supplémentaires dans l'équation différentielle initiale pourrait venir des recombinaisons Auger, qui impliquent des "collisions" d'électrons ou de trous, et donc dépendent de deux particules, d'où la densité au carré. Mais d'après Zegrya et Andreev[76] ceux-ci tendent à être supprimés justement dans les hétérostructures de type II.

Nous allons voir que dans nos échantillons d'hétérostructures à interfaces de type II les déclins de luminescence sont toujours au moins partiellement hyperboliques, peu importe les densités d'excitation. Il n'y a donc pas de confusion possible avec un autre mécanisme comme les deux décrits ci-dessus quant à l'origine des formes hyperboliques des comportements temporels.

Un autre aspect fondamental que nous avons déjà abordé dans le cas stationnaire est la variation de l'énergie de la transition en fonction de la densité de porteurs. Elle s'applique naturellement aussi ici, pendant le déclin temporel de la population de porteurs de charges. Nous connaissons déjà sa dépendance avec la densité de porteurs : $E \propto n^{2/3}$ et l'évolution de celle-ci avec le temps après un pulse d'excitation. Par conséquent la variation attendue pour l'énergie de la transition

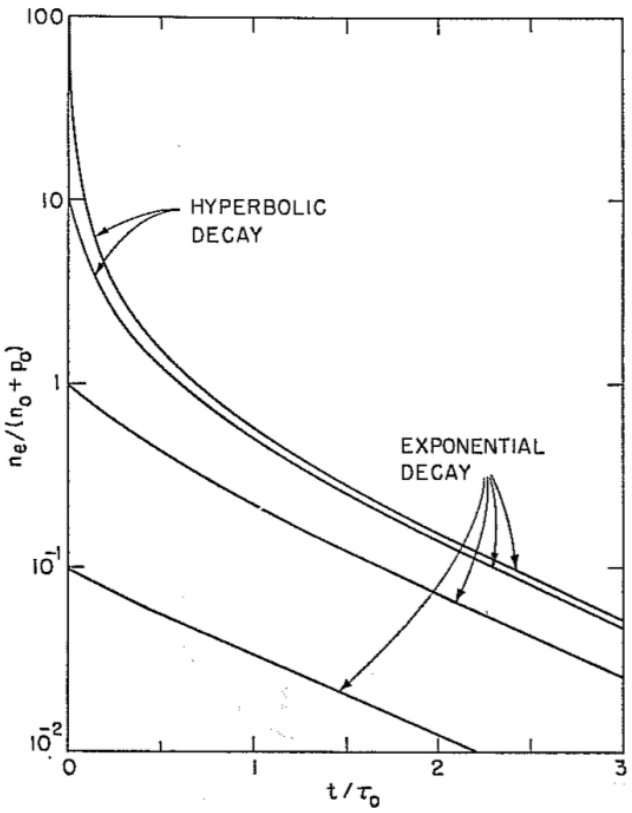


FIGURE 3.4 – Déclin de la luminescence en fonction de différentes densités de porteurs initiales, extrait du livre Semiconductor Statistics de J.S. Blakemore[75], page 209. Lorsque la densité initiale est très grande devant les valeurs à l'équilibre, la portion initiale du déclin est hyperbolique, mais par la suite tous les déclins rejoignent un comportement exponentiel avec une même pente.

avec le temps est la suivante :

$$E(t) \propto \frac{1}{(1+\lambda t)^{\frac{2}{3\beta}}} \tag{3.18}$$

donc une dépendance en hyperbole puissance 2/3 ou 1/3, selon le cas considéré.

Ce qu'il faut souligner avant tout ici c'est que suivre une raie de luminescence donnée simultanément en temps et en énergie n'est pas une chose aisée. C'est pourtant ce qui est nécessaire pour être conceptuellement le plus juste possible, et ne pas introduire de biais systématiques en mesurant le déclin à une longueur d'onde fixe. Le fait de se donner les moyens de faire cela expérimentalement est novateur, en partie sûrement parce que ce type d'analyses n'est pas nécessaire dans les systèmes beaucoup plus étudiés que sont les puits de potentiel de type I par exemple, où il n'y a pas de couplage spectral et temporel comme ici.

Nous avons donc développé une approche pour obtenir et analyser l'image de la luminescence résolue en temps et en longueur d'onde. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Jan-Peter Richters, un post-doctorant qui travaillait avec moi sur ce sujet. L'idée est d'enregistrer des déclins temporel de luminescence à longueur d'onde fixe, et cela par petits pas de longueur d'onde tout autour de la transition. Puis un programme (écrit en Python) réunit tous ces fichiers en une matrice 2D avec pour axes le temps et l'énergie, à la manière d'une caméra à balayage de fente (appelée couramment caméra Streak). Une routine cherche alors le maximum de la luminescence pour chaque pas de temps. Nous avons ainsi accès au déclin de l'intensité à la position du maximum, avec le temps. Par rapport à une caméra Streak, la résolution est assez grossière pour l'énergie, car limitée par l'intervalle spectral entre deux déclins temporels successifs, mais la sensibilité globale est bien meilleure, ainsi que le rapport signal sur bruit, du fait de l'utilisation d'APD. Un exemple d'une telle image est représenté dans la figure 3.5.

Nous n'avons cependant pu appliquer cette analyse qu'à une partie des expériences de photoluminescence réalisées car il faut que les déclins temporels s'enregistrent relativement rapidement pour en faire beaucoup, et donc que les détecteurs aient une sensibilité suffisante et se prêtent bien à de l'optique résolue en temps. C'est actuellement possible avec l'équipement disponible au laboratoire uniquement avec les APD en silicium, mais qui ne mesurent du signal qu'au dessus de 1.1 eV, le gap du silicium. Or ceci n'est pas toujours le cas pour les interfaces de type II étudiées. Dans les autres cas nous nous sommes contentés d'un déclin unique, à la longueur d'onde moyenne du maximum de la transition, et avec des résultats tout à fait convenables.

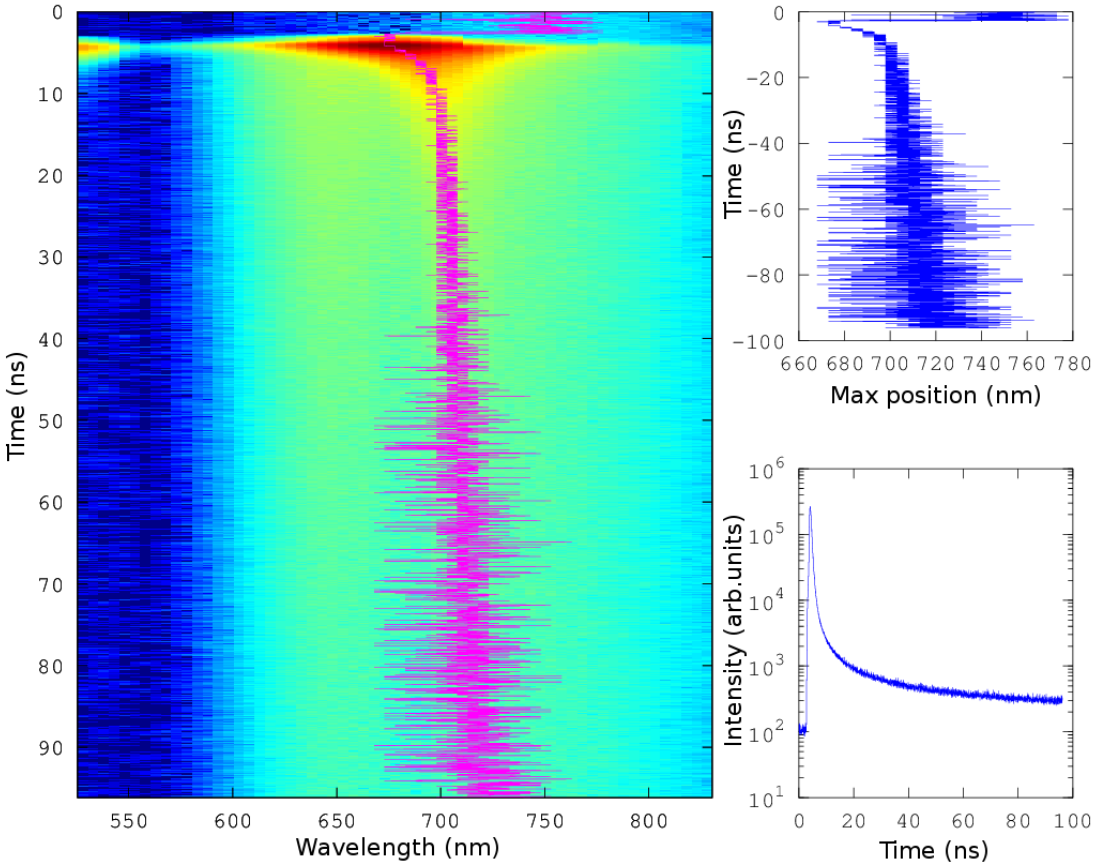


FIGURE 3.5 – Image d'un exemple de matrice type caméra Streak (mais enregistrée grâce aux APD et assemblée par notre programme) contenant l'intensité de luminescence (en échelle de couleurs) en fonction de la longueur d'onde (en abscisse) et du temps (en ordonnée). Nous avons calculé la position du maximum en fonction de temps (représenté en violet). Les deux figures de droite représentent en haut la position du maximum en fonction du temps (en l'occurrence l'inverse) et en bas l'intensité en fonction du temps en suivant ce maximum. On voit bien que si on avait enregistré un unique déclin vers 710 nm, nous aurions manqué complètement la variation du début du déclin.

En 2009, Shuvayev *et al.*[77] ont publié un article dans lequel ils discutent le comportement temporel du déclin de la photoluminescence sur une transition de type II dans différentes nanostructures à symétrie cylindrique de ZnTe et ZnSe. Ils y développent un modèle qui prend aussi en compte que le taux de recombinaison radiative dépend de la densité de porteurs, dans leur cas exprimé à travers le temps caractéristique τ d'un déclin exponentiel (ce qui revient à poser : $\Gamma(n) = 1/\tau(n)$). Par contre, au lieu d'établir une dépendance simple pour $\tau(n)$, ils recalculent numériquement à chaque instant une expression approchée de $\tau(n)$ et rajoutent en plus différentes hypothèses sur des variabilités spatiales de leurs structures, évaluant ainsi les influences des différents paramètres. Ce modèle est en bon accord avec leurs résultats expérimentaux. Ils est intéressant de noter que notre modèle en hyperbole carrée, plus simple et analytique, décrit très bien aussi leurs résultats, bien qu'il ait été établi pour une géométrie différente (2D), comme l'on peut voir dans la figure 3.6.

Maintenant que nous avons préparé les outils théoriques qui peuvent servir à l'analyse des expériences de photoluminescence sur les interfaces de type II, il est temps de les confronter aux résultats expérimentaux, de manière à montrer que les interfaces de type II sont un système générique, qui se laisse analyser de la même manière peu importe la structure ou les matériaux qui le constituent.

3.2 Spectroscopie d'interfaces simples de type II : ZnTe et CdSe

Pour commencer, nous allons nous intéresser au cas des interfaces simples. Il faut comprendre l'interface simple comme une unique interface, donc sans effets de confinement aucuns, et pour cela il est nécessaire d'utiliser des matériaux qui ont des paramètres de maille proches comme ZnTe et CdSe, afin de pouvoir travailler avec des couches épaisses sans être limité par une épaisseur critique au delà de laquelle la couche commence à relaxer ou avoir des paramètres de matériaux perturbés par les contraintes.

Un échantillon caractéristique de ce type est composé d'un substrat ZnTe, d'une couche tampon de ZnTe de quelques centaines de nanomètres et d'une couche de CdSe du même ordre de grandeur. Il ne faut pas que cette dernière soit trop mince (moins d'une trentaine de nanomètres) car sinon on subit les effets de la surface de l'échantillon, qui risque de piéger des porteurs de charges si elle n'est pas passivée.

Le spectre de PL de ce genre d'échantillon est clairement dominé par les recom-

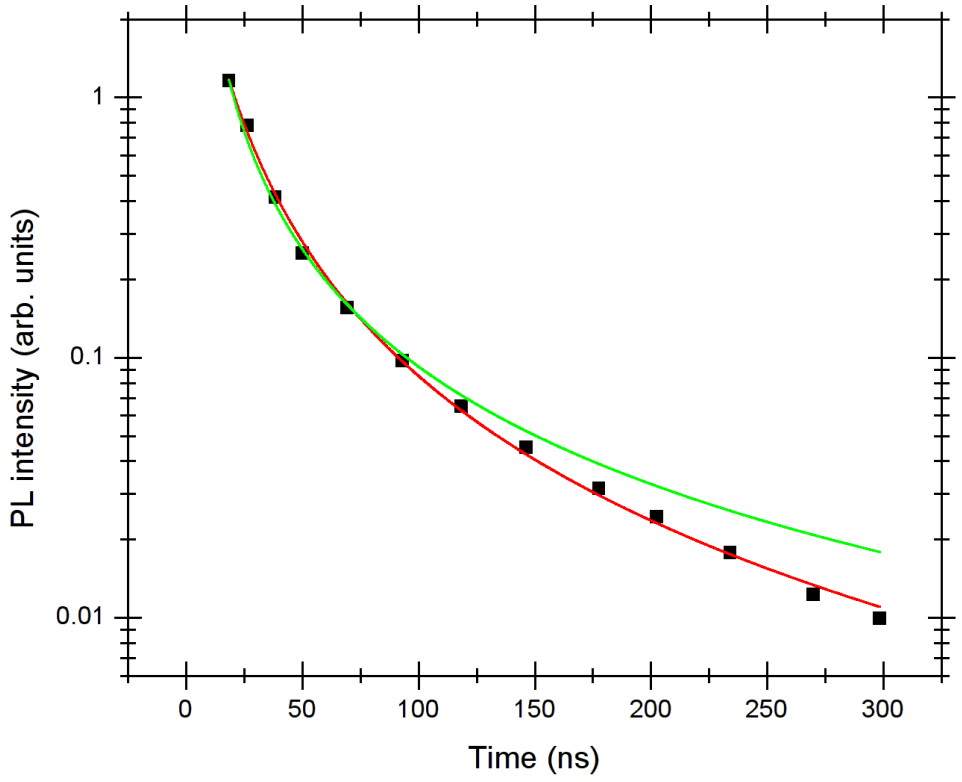


FIGURE 3.6 – Points expérimentaux extraits de la publication de Shuvayev *et al.*[77] montrant le déclin de la PL sur une transition de type II sur des nanofils cœur-coquille de ZnTe / ZnSe. Les ajustements sont ceux de notre modèle analytique : en rouge une hyperbole carrée (comportement excitonique) et en vert une hyperbole puissance 3/2 (comportement bimoléculaire).

binaisons dans les matériaux massifs, malgré le fait que cette luminescence soit à plus haute énergie que celle de l'interface de type II. Cela montre que l'influence de l'interface pour séparer les électrons et trous ne se ressent pas dans toute l'épaisseur de la couche, mais a une portée limitée. Ainsi avec une unique interface il y a peu de signal correspondant à la transition de type II, et il est difficile de faire des études poussées. D'autant plus que cette transition est attendue autour de 1 eV, donc invisible avec les APD silicium. Nous avons néanmoins fait une étude sur ce type d'échantillon, car il s'agit d'une excellente opportunité de mesurer précisément le décalage des bandes entre matériaux de type II. Cette étude a donné lieu à une publication[78]. Je reviendrai plus en détail sur ce travail dans la prochaine section.

La figure 3.7 représente la luminescence à l'interface de type II dans un échantillon à interface simple de ZnTe / CdSe, mesurée grâce à un détecteur CCD InGaAs refroidi. Celui-ci est adapté à l'infrarouge, mais aveugle dans le visible, aux longueurs d'onde des autres raies dans ces échantillons, correspondants aux transitions près des bords de bandes du ZnTe et du CdSe. L'intensité du signal est faible et donc un peu bruitée, mais suffisante pour faire une étude en puissance d'excitation dans le cas stationnaire comme présenté dans la section 3.1.3.

A basse excitation il n'y a qu'un seul pic, et en augmentant la puissance du laser on voit apparaitre une deuxième raie, à légèrement plus basse énergie. Notre interprétation pour la première raie est qu'elle soit due à la recombinaison d'électrons et de trous non liés de part et d'autre de l'interface, donc présentant un comportement purement bimoléculaire. Cette transition se décale donc vers les hautes énergies lorsqu'on augmente la puissance de pompe à cause du confinement des porteurs de charges dans les puits triangulaires de part et d'autre, ce qui augmente leur énergie cinétique (voir section 3.1.3).

La deuxième raie qui apparait à plus haute puissance d'excitation serait dans ce cas la recombinaison des excitons localisés à l'interface, visible à partir du moment où l'état liant pour des excitons bidimensionnels sur une interface de type II existe, selon Degani et Farias[72]. La différence d'énergie entre les deux raies correspond à l'énergie de liaison des excitons, qui dépend elle-même de la densité de porteurs et ainsi de la puissance d'excitation. Nous avons ici affaire à un décalage vers les basses énergies, et donc il semblerait que l'énergie de liaison de l'exciton s'accroit plus rapidement que le confinement du puits triangulaire n'augmente. Il est intéressant de noter à quel point ce comportement est différent d'un comportement classique (dans des matériaux massifs par exemple), où l'exciton existe à basse puissance et les recombinaisons bande à bande n'apparaissent qu'à forte excitation.

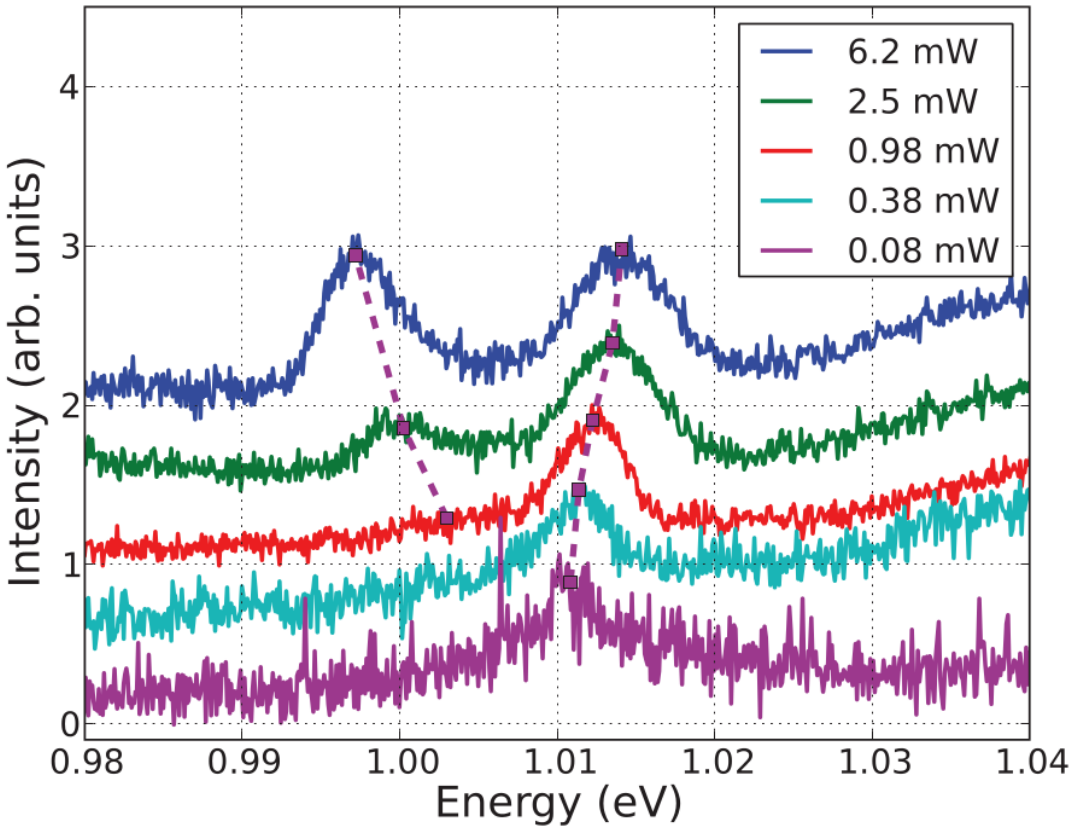


FIGURE 3.7 – Spectres de PL d'une interface unique de type II, à différentes puissances d'excitation et à basse température ($\sim 5\,\mathrm{K}$). Le pic haute énergie peut être attribué à la recombinaison bande à bande, donc de porteurs libres à l'interface, et présente un décalage vers les hautes énergies en augmentant la puissance d'excitation. Le pic à plus basse énergie est probablement l'exciton libre à l'interface de type II, qui n'existe pas à basse excitation et qui montre un décalage vers le rouge à cause de l'augmentation de l'énergie de liaison des excitons.

Nous avons donc essayé d'ajuster le décalage de l'énergie de la recombinaison de porteurs libres avec la dépendance déterminée dans la section 3.1.3, avec le paramètre $\beta = 2$ pour le cas des électrons et trous suivant des statistiques indépendantes. Il s'agit donc d'une loi de la forme $E(P) = E_0 + \alpha P^{2/9}$, avec E_0 qui est un paramètre très important, correspondant à l'énergie de la transition entre les électrons dans le CdSe et les trous dans le ZnTe (et donc donnant accès au décalage des bandes entre ces matériaux), extrapolée à excitation nulle et α un facteur de proportionnalité. Le résultat est représenté dans la figure 3.8.

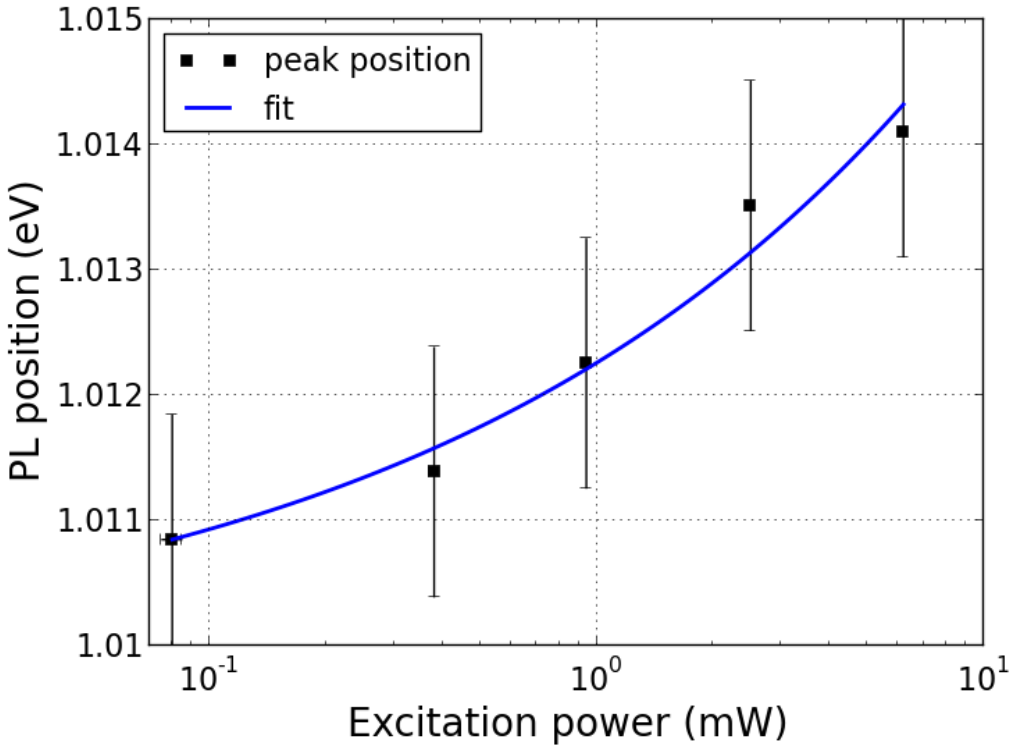


FIGURE 3.8 – Décalage de l'énergie de la raie d'émission bande à bande en fonction de la puissance d'excitation. L'ajustement de courbe (en bleu) est effectué avec la fonction suivante : $E = E_0 + \alpha P^{2/9}$.

On voit que la courbe s'ajuste bien aux données avec un paramètre $E_0 = 1.01 \pm 0.01\,\text{eV}$.

On extrait une énergie de liaison excitonique qui atteint 17 meV dans le cas de

la plus forte puissance d'excitation, quand les potentiels triangulaires tendent le plus à rapprocher les électrons et trous. Cette valeur est supérieure à celles connues pour le ZnTe ou CdSe massif[79] [80] [81], mais inférieures à ce qu'on peut attendre dans un puits quantique de type I. Elle semble aussi comme prévu être supérieure à la valeur calculée par Degani et Farias[72], bien que la comparaison soit difficile à cause du manque d'une référence commune pour la conversion de la puissance d'excitation en champ électrique.

Par ailleurs, une étude de la PL résolue en temps n'a pas été faite sur ce type d'échantillons car le niveau de signal est trop faible, insuffisant pour pouvoir exploiter correctement les données.

Détermination du décalage de bandes entre deux semiconducteurs à interface de type II

Les valeurs précises des alignement de bandes entre différents matériaux s'avèrent être quelque chose qui est souvent mal connu, alors qu'il s'agit d'une information fondamentale dès lors qu'on s'intéresse à des hétérostructures. La manière habituelle de les exprimer est de donner le décalage des maxima de bandes de valence. À partir de là, connaissant les valeurs des bandes interdites, on peut remonter aux autres grandeurs, telles que les décalages de minima de bandes de conduction, ou dans le cas d'un alignement de type II le recouvrement des bandes (définissant le "gap" de la transition de type II).

Par défaut on s'appuie souvent sur des calculs de publications théoriques pour estimer ces décalages[6, 7], et pour déterminer à quels types d'interfaces on s'intéresse (voir chapitre 1). Cela vient surtout du fait que les déterminations expérimentales précises ne sont pas évidentes, car de multiples effets peuvent fausser / influencer les mesures (les effets de confinements ou de contraintes par exemple).

Il existe déjà des publications qui présentent une détermination directe du décalage des bandes de valence à travers la transition optique à une interface de type II, avant tout dans des puits quantiques avec les matériaux In-Al-As-Ga-Sb[82, 83]. Mais la nouveauté de notre approche réside dans le modèle analytique qui permet de bien prendre en compte l'influence du confinement des porteurs sur les valeurs mesurées, justifiant l'extrapolation jusqu'à puissance d'excitation nulle. Nous avons ainsi publié cette approche, appliquée au cas du ZnTe et CdSe, avec une démarche couplée entre approche expérimentale et théorique pour la détermination des décalage de bandes de valence, sous le titre Determination of valence-band offset at cubic CdSe/ZnTe type-II heterojunctions : A combined experimental and theoretical

approach[78].

La partie théorique de cette publication a été traitée par Daniel Mourad de l'université de Brème en Allemagne dans le cadre d'une collaboration. Il a calculé les caractéristiques de l'interface ZnTe / CdSe par une méthode dérivée du formalisme des liaisons fortes. Son approche est de déterminer les alignements de bande à travers les conditions de neutralité de charges d'états localisés à l'interface dans chaque matériau séparément.

L'énergie qui remplit cette condition est appelée *branch point energy* et peut être calculée par une variante du modèle empirique des liaisons fortes paramétrisé selon le schéma de Loehr[84]. La différence entre cette énergie de branch point et le niveau de Fermi définit le sens d'un dipôle résultant à l'interface. Et l'alignement entre les semiconducteurs se fait de manière à ce que ces dipôles s'annulent, donc que les énergies de branch point coïncident. Et donc finalement en mesurant l'énergie entre la bande de valence et le branch point de chaque matériau il est possible de trouver un valeur théorique pour le décalage de bandes de valences. Le résultat de ces calculs correspond bien aux résultats expérimentaux avec une valeur finale de $\Delta E_V = (0.7 \pm 0.2)\,\mathrm{eV}$.

Dans le cas de ZnTe et CdSe, qui sont quasiment en accord de paramètre de maille, cette détermination expérimentale est assez directe, l'influence des contraintes étant négligeable. Nous avons mesuré l'énergie de cette transition de type II en fonction de la puissance d'excitation, puis extrapolé sa valeur jusqu'à excitation nulle (E_0). Ensuite pour trouver le décalage de bandes de valence il suffit de calculer :

$$\Delta E_V = E_g(CdSe) - E_0 \tag{3.19}$$

Cela nous donne, avec $E_g(CdSe) = 1.76\,\mathrm{eV}$ (à basse température)[85] :

$$\Delta E_V = (0.75 \pm 0.01)\,\mathrm{eV} \tag{3.20}$$

Cette valeur est un peu supérieure aux deux trouvées dans la littérature auparavant, celle de Yu et al[3] qui annoncent $\Delta E_V = (0.64 \pm 0.07)\,\mathrm{eV}$ (à température ambiante, déterminée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) ou encore celle de Gleim et al.[68] qui donnent $\Delta E_V = (0.6 \pm 0.1)\,\mathrm{eV}$, par une technique de spectrométrie de photoélectrons de cœur et de valence. Une autre différence concerne la précision des mesures : notre méthode permet un gain d'un facteur 5 à 10 par rapport aux techniques auxquelles nous nous comparons.

D'un autre coté, il semblerait que nous ayons sous-estimé un autre effet, électrostatique, provoqué par l'alignement des niveaux de Fermi de deux matériaux non-intentionnellement dopés. Comme illustré dans la figure 3.9, une légère courbure

de bandes apparait dans ce cas de figure, malgré l'absence d'excitation externe. Or dans la détermination précédente nous avons considéré des bandes plates, mais des mesures plus récentes de cette transition de type II dans le cas d'un superréseau grande période de ZnTe / CdSe indiquent une énergie plus basse que celle extrapolée ici à excitation nulle (voir la section 3.3.1). Cela montre que le décalage des bandes valence pourrait être en réalité un peu supérieur à la valeur déterminée.

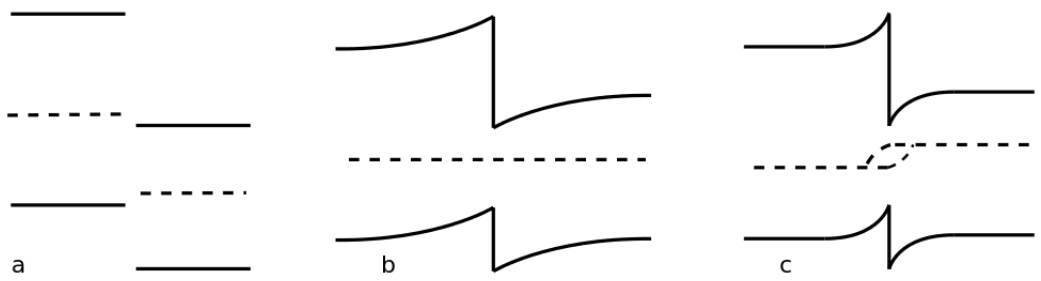


FIGURE 3.9 – Diagrammes de bandes au voisinage d'une interface de type II, dans le cas présent entre du ZnTe (à gauche) et du CdSe (à droite), tous deux non-intentionnellement dopés. Le cas (a) se situe juste avant la mise en contact des semiconducteurs, ainsi les niveaux de Fermi ne se sont pas alignés. Le cas (b) représente la structure à l'équilibre thermodynamique. Du coup il n'y a que peu de courbure de bandes, et l'effet de l'interface se propage très loin. Dans le troisième cas (c), l'échantillon est sous éclairement, du coup les porteurs de charges ainsi créés tendent à s'accumuler près de l'interface et augmentent de ce fait la courbure des bandes, et par conséquent la pente du puits triangulaire, tout en en diminuant sa portée, conformément à la loi observée en puissance 2/9 de la puissance d'excitation.

La démarche de détermination du décalage de bandes de valence entre semiconducteurs est *a priori* applicable à d'autres couples de matériaux, en prenant en compte les éventuels différences de paramètres de maille, ou la présence éventuelle d'un champ électrique interne. Ceci peut amener à un accroissement de l'énergie de liaison des excitons à l'interface de type II, et du coup changer le traitement des dépendances attendues avec la puissance d'excitation. La détermination expérimentale d'un décalage de bandes de valence entre semiconducteurs de type II constitue de ce fait une application concrète intéressante du modèle mathématique que nous avons développé.

3.3 Spectroscopie de superréseaux de type II : ZnTe et CdSe

Nous voici arrivés à l'étude d'un autre type d'échantillons, qui joue un rôle central dans mon travail : l'étude des superréseaux de type II. Cette étude porte uniquement sur les matériaux ZnTe et CdSe, encore une fois parce qu'ils sont particulièrement adaptés à de tels échantillons, car en quasi-accord de paramètre de maille. De cette manière il est possible de faire varier les épaisseurs des différentes couches en présence, sans craindre un éventuel effet d'épaisseur critique au delà de laquelle les contraintes se relaxent plastiquement, ce qui dégrade la qualité des matériaux et des interfaces.

Nous allons explorer comme précédemment deux principaux types de phénomènes. Le premier concerne les évolutions de l'énergie de la transition de type II en fonction de paramètres inhérents aux échantillons, typiquement la période, ou en fonction des conditions extérieures, comme la puissance d'excitation. Le deuxième type d'analyses concerne l'évolution temporelle des recombinaisons radiatives sur cette transition. A chaque fois nous faisons la distinction entre des superréseaux courte période, et grande période.

Cette distinction est motivée par différents aspects : pour les superréseaux grande période, l'énergie de confinement est négligeable pour la détermination de l'énergie d'émission (PL), alors que pour ceux courte période la position du pic de PL est directement fonction des épaisseurs des couches en présence. Exprimé autrement, les premiers sont en réalité des échantillons "multi-interfaces simples", où le fait de rajouter plus de couches est surtout une manière d'avoir plus de signal provenant de ces interfaces, alors que les seconds se comportent véritablement comme des superréseaux, avec l'apparition de mini-bandes : la détermination théorique de l'énergie de la transition correspondant à une mini-bande est introduite dans la section Simulations atomistiques sur des interfaces de type II (1.5). On s'attend dans ce cas à ce que les porteurs de charges soient délocalisés dans tout le superréseau, dès que leurs fonctions d'ondes sont significativement plus étendues qu'une période de superréseau.

La limite entre les deux cas extrêmes n'est d'ailleurs pas abrupte et il n'y a pas de changement brusque de comportement en passant de l'un à l'autre. On observe des temps de déclin de l'excitation du système qui deviennent de plus en plus long au fur et à mesure que la période augmente, de même que l'énergie de la transition diminue progressivement jusqu'à sa valeur limite donnée par le "gap" E_0 de type II à l'interface. Une illustration de ce décalage d'énergie de la transition, qui couvre

une bonne partie du visible est présentée dans la figure 3.10.

En plus de la différence conceptuelle entre ces deux séries de superréseaux, il se trouve que cela correspond aussi pour nous à deux gammes spectrales que nous sommes amenés à étudier malheureusement sur deux montages optiques différents. Ainsi, dès que l'énergie de la transition arrive au dessus d'environ 1.1 eV, il devient possible de mesurer les déclins dans notre laboratoire avec des APD silicium, qui sont très sensibles, et ainsi de faire des pseudo-images Streak (comme expliqué dans la figure 3.5). Nous avons donc la possibilité de suivre le maximum dans le temps à longueur d'onde variable, ce qui *a priori* donne plus de pertinence à la mesure faite. En dessous d'1 eV ce traitement n'est plus possible car nous devons utiliser un détecteur infrarouge InGaAs du laboratoire SiNaPS [3], et l'acquisition d'un déclin temporel prend plusieurs heures, ce qui exclut de fait d'en faire à chaque pas de longueur d'onde, sans dérive de l'état du système qui risque de biaiser le résultat.

3.3.1 Énergie de la transition du superréseau en fonction des épaisseurs des couches, et/ou de la puissance d'excitation

Dans cette section nous allons étudier l'évolution de l'énergie de la transition de superréseaux de type II en fonction des épaisseurs des couches, en partant des très courtes périodes, typiquement deux monocouches (0.6 nm) par matériau jusqu'aux grandes périodes. Nous allons procéder en comparant la détermination expérimentale grâce aux spectres de PL aux calculs de Soline Boyer-Richard, présentés dans la section 1.5.

Superréseaux courte période

Les comparaisons entre spectres d'émission mesurés et spectres d'absorption calculés pour deux superréseaux courte période sont présentés dans la figure 3.11. On voit une très bonne concordance entre théorie et expérience. Il apparaît notamment, comme montré au chapitre précédant, que plus la période est faible plus forte va être la dépendance avec la nature des interfaces. Ainsi dans le cas du superréseau du haut figure 3.11 les calculs donnent une variation de l'énergie d'absorption en fonction de la nature des interfaces de quasiment 400 meV.

3. Laboratoire du Service de Physique des Matériaux et Microstructures, au sein de l'INAC, CEA Grenoble

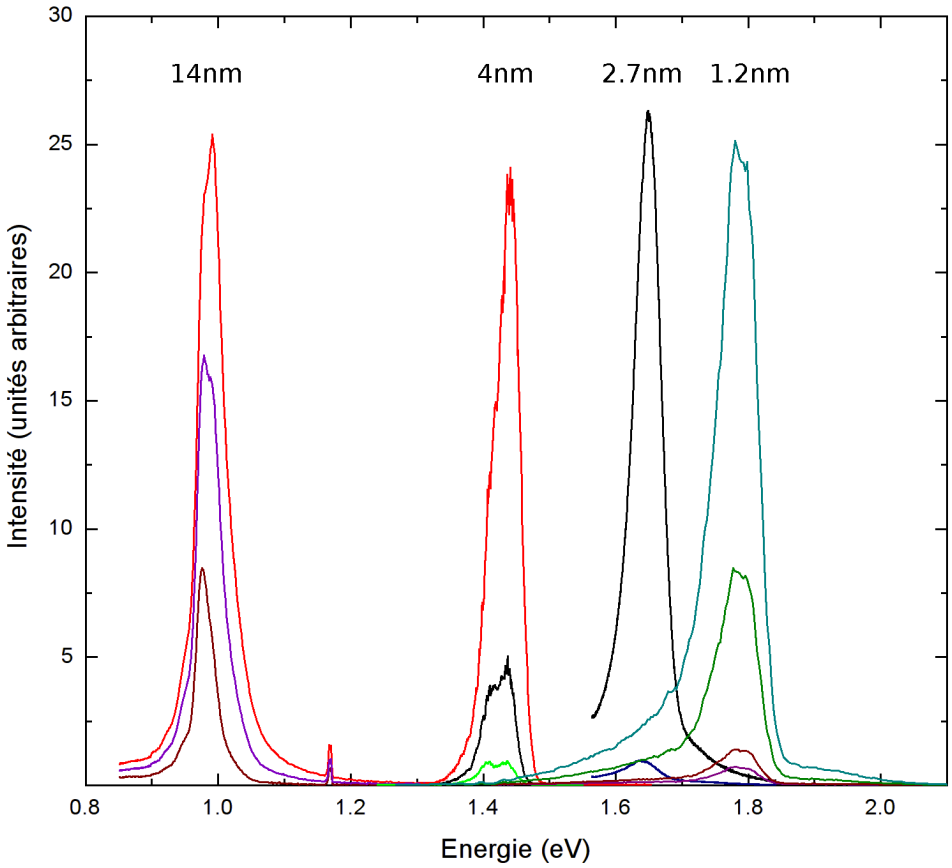


FIGURE 3.10 – Comparaison de l'énergie de la transition de quatre superréseaux de type II de différentes périodes, tous composés uniquement de CdSe et ZnTe. Les épaisseurs des périodes sont indiquées au dessus des raies. Le pic de gauche correspond à un superréseau "grande période", où l'énergie de confinement est négligeable. Les autres pics proviennent d'échantillons avec une période de plus en plus petite en allant vers les hautes énergies.

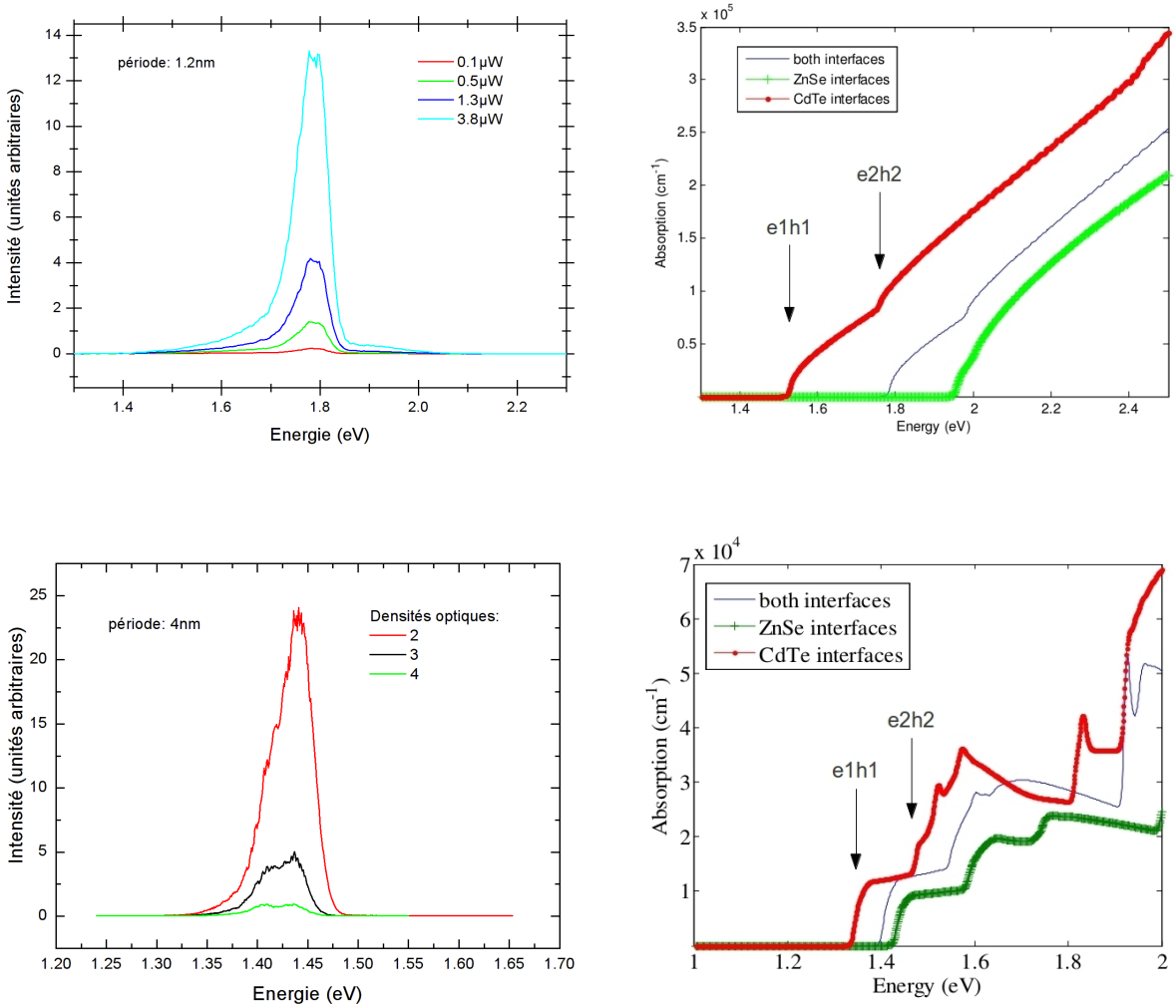


FIGURE 3.11 – En haut : Comparaison de l'énergie de la transtion d'un superréseau de période 1.2 nm, à gauche, tel qu'observé par PL (à différentes puissances d'excitation), et à droite tel que calculé pour l'absorption dans l'approche des liaisons fortes, pour différentes hypothèses de natures chimiques d'interfaces, toujours de la même épaisseur (ZnSe aux deux interfaces, CdTe aux deux interfaces, ou interfaces mixtes, ici dans le sens une interface ZnSe et une CdTe, alternées). En bas : même chose pour un superréseau de période 4 nm

Il semblerait ainsi que les calculs tendent vers une interface plutôt mixte ou ZnSe, en accord avec nos interprétations issues des caractérisations structurales. Attention cette considération ne s'appuie que sur le superréseau du bas figure 3.11, celui du haut étant réalisé en ALE il est exclus de l'étude structurale des interfaces présentée section 2.4 qui ne concerne que la croissance MBE. Ce dernier superréseau n'a pas été caractérisé structurellement mais la concordance de son énergie de luminescence avec le calcul de son énergie d'absorption en interfaces mixtes nous donne une indication forte pour sa qualité structurale.

Un autre point à noter est la nette augmentation de l'absorption globale, lorsque l'on diminue la période des superréseaux. Cela s'explique bien du fait que l'absorption optique est régie par les mêmes équations que les recombinaisons radiatives (comme montré dans la section 1.2.2), la grandeur centrale dans les deux cas étant la force d'oscillateur d'une transition, qui est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous. Qualitativement on comprend que celui-ci diminue si les électrons et trous sont bien localisés dans des puits séparés (grande période), et qu'au contraire il sera de plus en plus grand dans le cas de superréseaux de plus en plus courtes périodes, augmentant la force d'oscillateur de la transition.

Concrètement les calculs donnent une absorption qui augmente d'un facteur 5 au niveau du seuil d'absorption en passant de 4 à 1.2 nm, comme on peut le voir dans les spectres figure 3.11. Et les marches que forment les spectres d'absorption peuvent être attribuées au différentes transitions de mini-bandes existant dans le superréseau : électrons et trous sur le niveau 1 (e1h1), respectivement sur le niveau 2 (e2h2). Pour plus de clarté elles ont été représentées sur les graphes uniquement pour la courbe rouge, correspondant aux interfaces CdTe. Il serait ainsi très intéressant de confirmer plus finement ces calculs en effectuant des mesures de PLE sur ces superréseaux, de sorte que l'on observe expérimentalement les positions des niveaux e2h2 par exemple, et cela permettrait aussi de mieux appréhender les déplacements de Stokes entre l'absorption et l'émission.

Je ne présente pas ici le décalage de la raie de PL des superréseaux courte période en fonction de la puissance d'excitation. Ce type d'effet sera étudié dans le cadre du comportement temporel, qui donne au final les mêmes informations.

Superréseaux grande période

Si l'on passe maintenant au superréseaux grande période, on observe ainsi une raie vers 0.97 eV, comme illustré dans la figure 3.12. Celle-ci se situe donc en dessous de l'énergie déterminée dans le cas de l'interface simple (voir section 3.2) et

nous indique que l'extrapolation à excitation nulle n'a pas suffi à enlever tous les effets de confinement des porteurs et qu'il faut aussi composer avec la modification de la position relative des bandes attendue hors contact, dû à l'alignement des niveaux de Fermi dans la structure. Ceci est schématisé dans les figures 3.9 pour l'interface simple et 3.13 dans le cas de superréseaux. L'effet de l'alignement des niveaux de Fermi sera plus abrupt (avec un fort impact local) dans le cas d'une interface unique que dans le cas d'un superréseau, où cet alignement peut se faire progressivement sur toute son épaisseur, donc sur une centaine de nanomètres typiquement. C'est pourquoi même à puissance d'excitation non-nulle on trouve une valeur inférieure pour la transition dans le cas du superréseau.

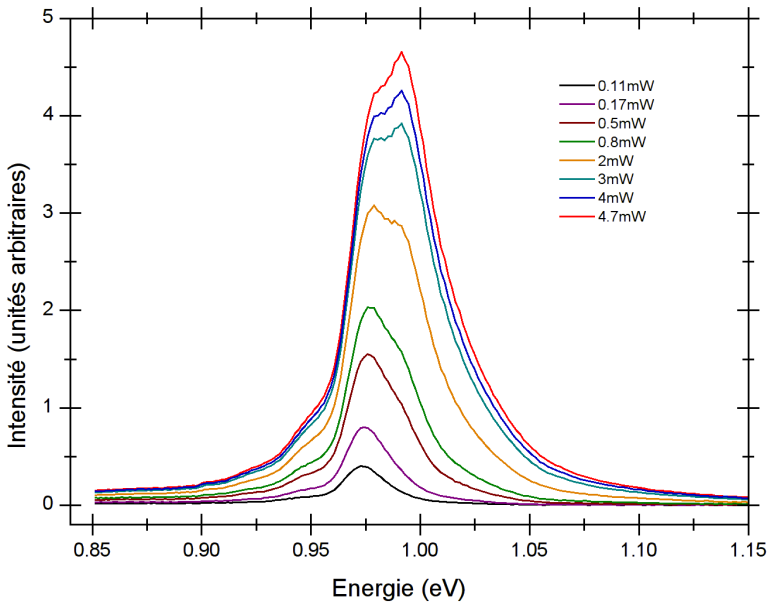


FIGURE 3.12 – Spectres de PL d'un superpréseau grande période (14 nm) de CdSe / ZnTe, à différentes énergies d'excitation.

Dans la figure 3.12 on voit que la raie de type II présente une double composante, à laquelle je n'ai pas d'interprétation. Par contre il est possible d'ajuster précisément l'ensemble de la raie avec une unique lorentzienne (caractéristique d'une largeur de raie homogène) pour chaque valeur d'excitation, ce qui plaide tout de même pour un unique phénomène, et on obtient ainsi à chaque fois avec précision une valeur expérimentale de l'énergie du maximum de la raie. Du coup

nous obtenons un graphique de cette évolution avec la puissance d'excitation, présenté en figure 3.14.

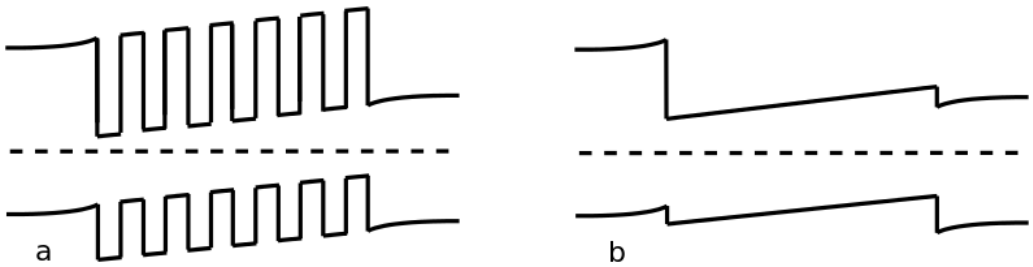


FIGURE 3.13 – Diagrammes de bandes attendus au voisinage d'un superréseau de type II, dans les deux cas à l'équilibre thermodynamique. L'effet de l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux aux bornes du superréseau est moins abrupt que dans le cas d'une interface simple, car tout le superréseau permet d'ajuster progressivement la hauteur relative des bandes. Le cas (a) représente un superréseau grande période, où le système se comporte comme une multitude d'interfaces simples de type II. Ainsi l'effet électrostatique de l'alignement des niveaux de Fermi se répartit ici sur de multiples interfaces plutôt qu'une seule comme dans la figure 3.9. Dans le cas (b) il s'agit d'un superréseau courte période (je n'ai représenté que les extrema des mini-bandes), où l'influence des puits individuels s'estompe et on a affaire à un "véritable" superréseau, se comportant comme un matériau effectif.

Dans cette figure nous avons ajusté le décalage de l'énergie attendu avec la puissance d'excitation dû à l'apparition de puits triangulaires aux interfaces, qui vont augmenter l'énergie de la transition plus la densité de porteurs est grande. Or, comme nous avons déterminé au début du chapitre, la dépendance attendue pour ce décalage n'est pas la même si nous avons affaire à des porteurs libres (puissance 2/9) ou à des excitons (puissance 1/3). On peut voir dans ce graphique que le décalage en puissance 2/9, donc du cas bimoléculaire, est en meilleur accord avec les données, ce qui nous permet de différencier ces deux comportements.

Si l'on extrapole maintenant ces fonctions jusqu'à excitation nulle, on trouve dans le cas de porteurs libres $E_0 = 0.96\,\text{eV}$. Dans le cas excitonique on obtient $0.97\,\text{eV}$, une valeur légèrement supérieure à laquelle il faudra dans ce cas ajouter l'énergie de liaison entre électrons et trous, pour obtenir le décalage bande à bande (de l'ordre de, ou inférieur à $17\,\text{meV}$, d'après la section 3.2). Or nous savons maintenant que cette énergie de liaison coulombienne est très faible dans le cas d'interfaces de type II, son principal effet étant avant tout sur la statistique des

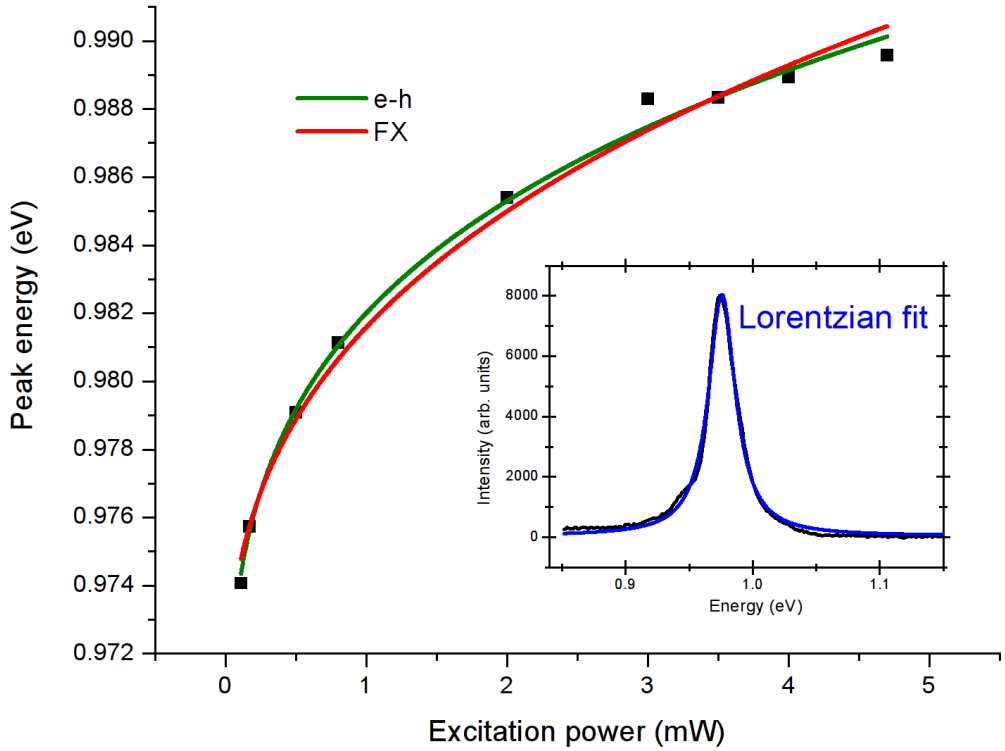


FIGURE 3.14 – Evolution de l'énergie de la transition de type II dans un superréseau grande période en fonction de la puissance d'excitation. Comme nous n'avons pas d'*a priori* sur le comportement excitonique ou bimoléculaire des porteurs de charges dans cette structure nous avons représenté les deux ajustements, en rouge le cas excitonique et en vert le cas des porteurs libres. Dans l'insert à droite est illustré un ajustement d'une des courbes de la figure 3.12 avec une fonction lorentzienne.

porteurs, et qu'elle tend à s'annuler à excitation nulle : on peut donc sans problème négliger sa contribution pour notre calcul de l'énergie de la transition bande à bande de type II. On voit ainsi que l'on obtient sensiblement la même valeur que le cas bimoléculaire.

En appliquant ici les mêmes analyses que celles présentées pour l'interface simple (section 3.2) nous obtenons une nouvelle valeur de détermination du décalage de bandes de valence entre ZnTe et CdSe, mais où cette fois-ci on peut raisonnablement penser que l'on s'affranchit des effets électrostatiques dus à la différence de niveaux de Fermi des semiconducteurs avant contact.

On pose de nouveau $\Delta E_V = E_g(CdSe) - E_0$ et la nouvelle valeur obtenue est :

$$\Delta E_V = 0.80\,\text{eV} \tag{3.21}$$

C'est une valeur un peu plus grande que celle déterminée auparavant, et qui s'éloigne encore un peu des valeurs obtenues pas d'autres techniques dans la littérature, comme discuté à la section 3.2. Mais si on utilisait cette nouvelle valeur dans les calculs d'absorption en théorie k-p, notamment sur des grandes périodes tels que présentés sur la figure 3.15, nous obtiendrions un meilleur accord avec l'expérience.

Les résultats des calculs en théorie k-p présentés dans la figure 3.15 sur les superréseaux grande période traduisent bien le fait qu'à des épaisseur de couches de l'ordre de la dizaine de nanomètres on n'est quasiment plus sensible à la nature chimique des liaisons d'interfaces au niveau du seuil d'absorption. Au delà il semblerait que cela prenne de nouveau de l'importance, dans le calcul de la structure de bandes en dehors du point Γ.

Le plus frappant est le décalage en énergie qui apparaît ici entre les valeurs calculées et l'expérience. Or cela vient en grande partie du fait que les calculs sont basés sur un paramètre fixe, qui est la valeur de la transition de type II déterminée sur l'interface simple à excitation nulle. Or nous avons vu que celle-ci semble sur-estimée, ce qui empêche donc clairement le seuil de passer en dessous de 1 eV.

Un autre point intéressant qui ressort de ces spectres est que l'absorption calculée est effectivement bien plus faible que dans le cas des superréseaux courtes périodes, conformément aux attentes. On voit qu'ici la variation est encore beaucoup plus marquée : au niveau du seuil d'absorption on a désormais une absorption de l'ordre de $10^{-2}\,\text{cm}^{-1}$ pour un superréseau de période 14 nm, soit cent fois moins que l'absorption au seuil dans le cas du superréseau 4 nm.

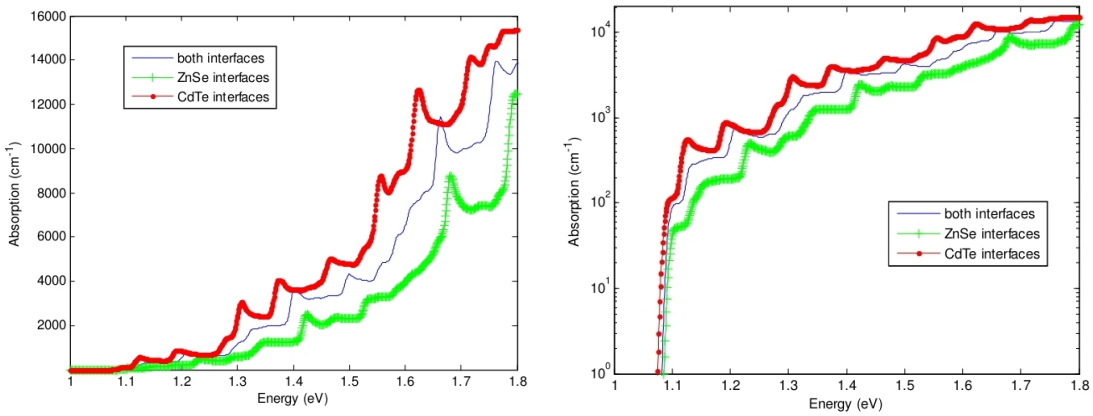


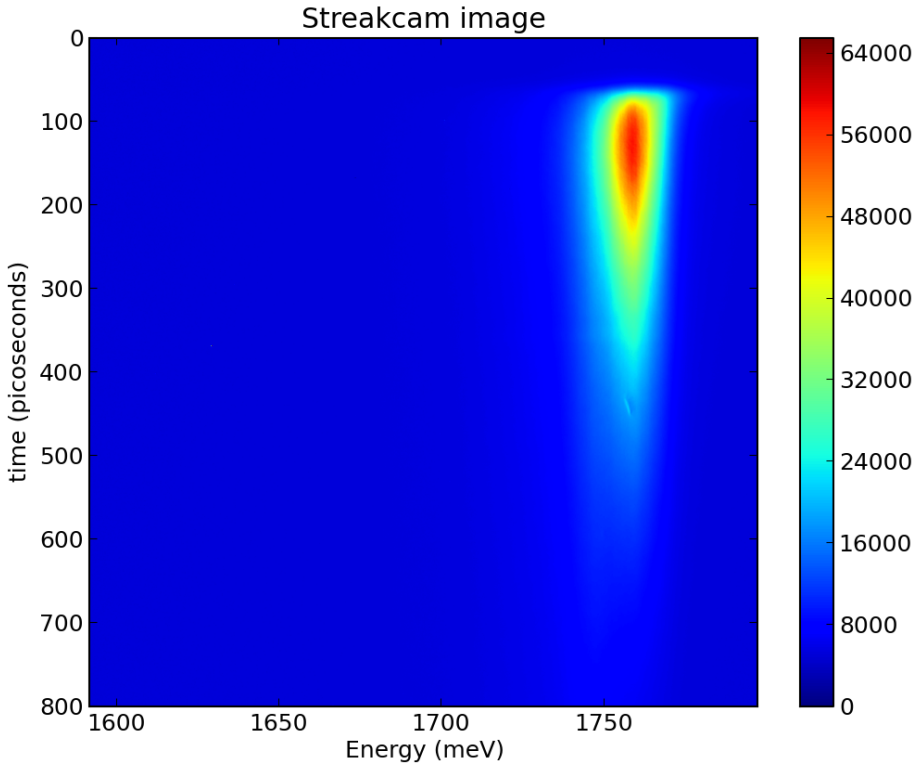
FIGURE 3.15 – Calcul de l'énergie de la transition (à gauche en échelle linéaire et à droite en échelle log) telle qu'attendue pour un superréseau grande période, donc où l'énergie de confinement peut être négligée. On voit que la valeur attendue est plus grande que celle mesurée expérimentalement, et cela vient sûrement du fait que l'énergie de base (sans confinement) pour ce calcul provient de notre détermination expérimentale de ΔE_V dans le cas de l'interface simple, valeur qui semble un peu sous-estimée.

Pour conclure cette partie il est important de souligner que nous pouvons ainsi à notre gré ajuster l'énergie d'émission et d'absorption d'un superréseau en faisant varier sa période, et ainsi couvrir une bonne partie du spectre visible et proche infra-rouge, entre 1 et 1.8 eV typiquement. Nous verrons au chapitre 4 qu'il est ainsi possible de s'approcher du gap idéal pour un absorbeur du spectre solaire, tout en jouant avec l'absorption. Nous avons également une très bonne concordance entre les calculs théoriques et l'expérience, avec une variation d'énergie calculée de 700 meV pour 800 meV mesurés, correspondant à une évolution de la période du superréseau d'un facteur 10 (de 4 à 40 nm).

3.3.2 Comportement temporel de la PL

Intéressons nous maintenant aux évolutions temporelles de la PL sur des superréseaux. Comme nous l'avons déjà indiqué, nous nous attendons à ce que la cinétique globale de ces déclins change et devienne de plus en plus lente au fur et à mesure que les épaisseurs des couches augmentent, car les fonctions d'ondes des électrons et des trous se "voient" de moins en moins. Pour illustrer cela, je présente dans la figure 3.16 une référence de cinétique rapide, un déclin de luminescence d'un semiconducteur à gap direct, le CdSe, sans aucune autre influence.

Ces types de déclins de la luminescence sont bien mono-exponentiels, et pré-



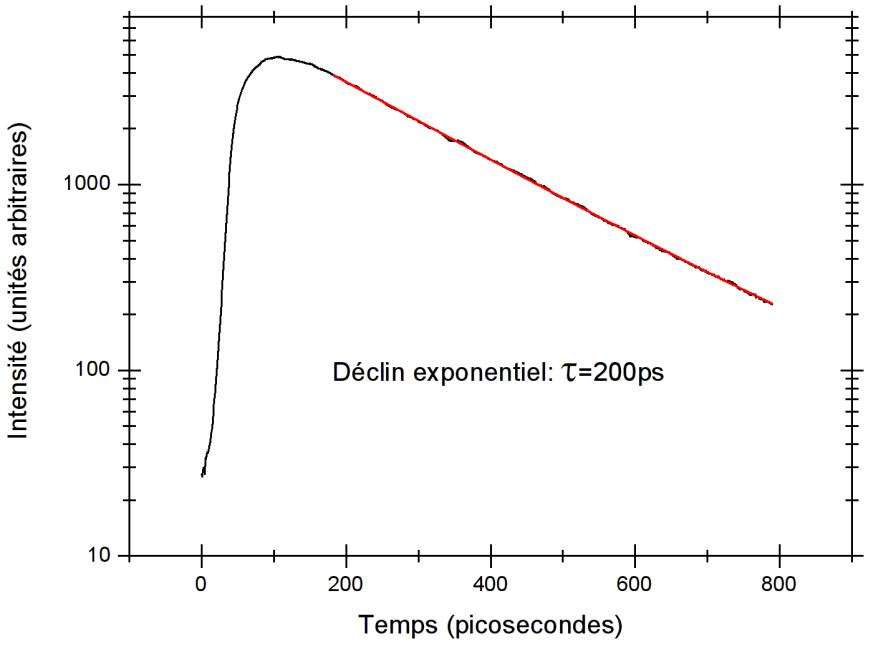


FIGURE 3.16 – Image du haut : Image Streak de PL d'une couche de CdSe, à 5K. Elle a été enregistrée grâce à une camera Streak (présenté succintement en annexe 4.5), et représente l'énergie en abscisse et le temps en ordonnée, les couleurs représentant l'intensité du signal. Dans ce cas l'utilisation d'une caméra Streak est nécessaire car les APD n'ont pas une résolution temporelle suffisante pour résoudre des déclins aussi rapides, et il n'y a pas de problème de sensibilité, car le signal près du bord de bande est très intense. Image du bas : (en noir) Déclin temporel de la PL, correspondant à une coupe verticale d'une image Streak au maximum de l'intensité. (en rouge) Ajustement exponentiel du déclin expérimental extrait.

sentent un temps de déclin de l'ordre de la centaine de picosecondes. Une valeur précise et universelle n'existe pas pour ces déclins dans les matériaux massifs, car on n'observe jamais le phénomène au premier ordre. On est ainsi soit dans un cas dominé par les impuretés ou un dopage résiduel, soit dans un régime de polaritons avec des absorption et ré-émission multiples de photons en résonance avec la transition[86]. Et tous ces phénomènes vont empêcher une détermination unique d'un temps de déclin.

Ceci est à comparer avec les déclins que nous allons observer dans cette section, qui vont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanosecondes. Ils présentent ainsi une variation de la cinétique du déclin sur trois ordres de grandeurs, par rapport à une recombinaison intrinsèque dans un semiconducteur à gap direct.

Un tout autre aspect de tels déclins de la PL de transitions de type II est qu'ils se trouvent par construction forcément à une énergie plus faible que la bande interdite de chacun des matériaux qui la constituent pris séparément. Or à de telles énergies on trouve souvent aussi de la luminescence provenant de défauts dans ces matériaux, qui risque donc de se superposer au signal collecté nominalement à l'interface de type II. On observe ainsi souvent un fond exponentiel, superposé au déclin hyperbolique. Sa prise en compte s'avère nécessaire pour bien ajuster les données expérimentales. Dans le cas des transitions de superréseaux "courtes périodes" ZnTe-CdSe, nous avons même pu identifier cette raie de défauts, attribuée à une bande caractéristique de la présence d'oxygène dans le ZnTe, comme illustré dans la figure 3.17.

Superréseaux courte période

Dans cette section tous les déclins sont extraits de matrices 2D pseudo-Streak, ce qui permet d'observer le décalage spectral au cours du temps (c'est à dire lorsque la population électrons-trous diminue). Ainsi on peut toujours collecter l'intensité là ou se trouve le maximum de la raie, comme montré dans la figure 3.5.

Il suffit de regarder la figure 3.18 pour se rendre compte de la différence entre un déclin extrait d'une matrice 2D pseudo-Streak et des déclins monochromatiques pris à des énergies qui semblent donner du sens. Cela dit, on a tendance à commettre moins d'erreur en choisissant un déclin monochromatique à l'énergie du maximum d'un spectre non-résolu en temps (comme la courbe rouge dans la figure 3.18). La raison pour cela est que c'est en général la queue du déclin à décroissance lente qui domine le spectre intégré en temps, et du coup la position du maximum ainsi déterminée est proche de celle dont la raie s'approche asymptotiquement avec

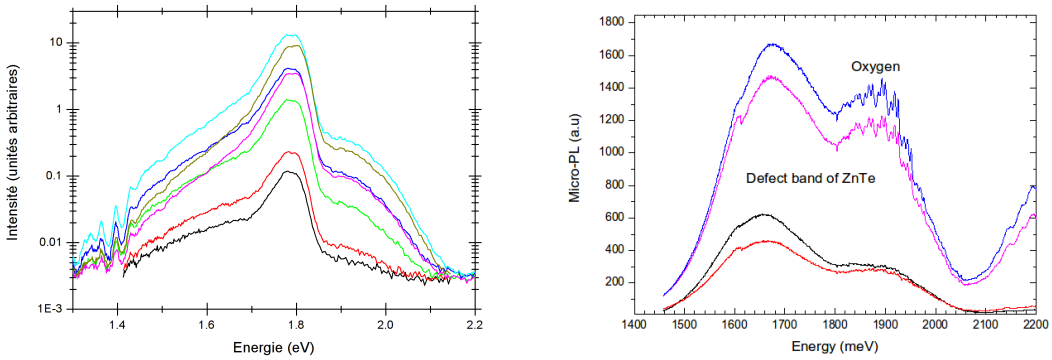


FIGURE 3.17 – Dans la figure de gauche, on voit un spectre de PL d'un superréseau courte période en échelle logarithmique, avec la présence d'une bande plus large de défauts en dessous. Dans la figure de droite, la même bande de défauts est observée dans un échantillon de ZnTe pur, et identifiée comme provenant au moins partiellement de la présence d'oxygène dans ce matériau[87].

les temps longs. Il n'y a qu'au départ où l'on passe à coté du maximum initial. Malheureusement dans le cas de la présence d'une raie de défauts aux mêmes énergies, on est aussi plus fortement impacté, car ceux-ci présentent aussi des temps longs.

Le comportement temporel des superréseaux courte période nous apprend beaucoup de choses, même qualitativement. Une idée dans nos motivations initiales était que plus la période de superréseau décroit, plus celui-ci se comporte comme un alliage ordonné, un nouveau matériau avec des propriétés moyennes de ses constituants. Et qu'ainsi à partir d'un certain seuil, les fonctions d'ondes des électrons et trous étant tellement étendues sur plusieurs périodes, on ne sente plus l'effet des interfaces de type II.

Le temps de déclin de la PL évolue effectivement avec la période, devenant de plus en plus rapide lorsque la période diminue. Mais on reste très loin des centaines de picosecondes d'un semiconducteur à gap direct. Dans les figures de cette section on voit des déclins de luminescence qui ont lieu sur des dizaines de nanosecondes typiquement, à comparer avec des déclins de l'ordre de la microseconde pour des superréseaux grande période (voir le déclin figure 3.21). Ici aussi nous nous contenterons d'ordres de grandeurs car les déclin hyperboliques n'ont pas de temps caractéristiques.

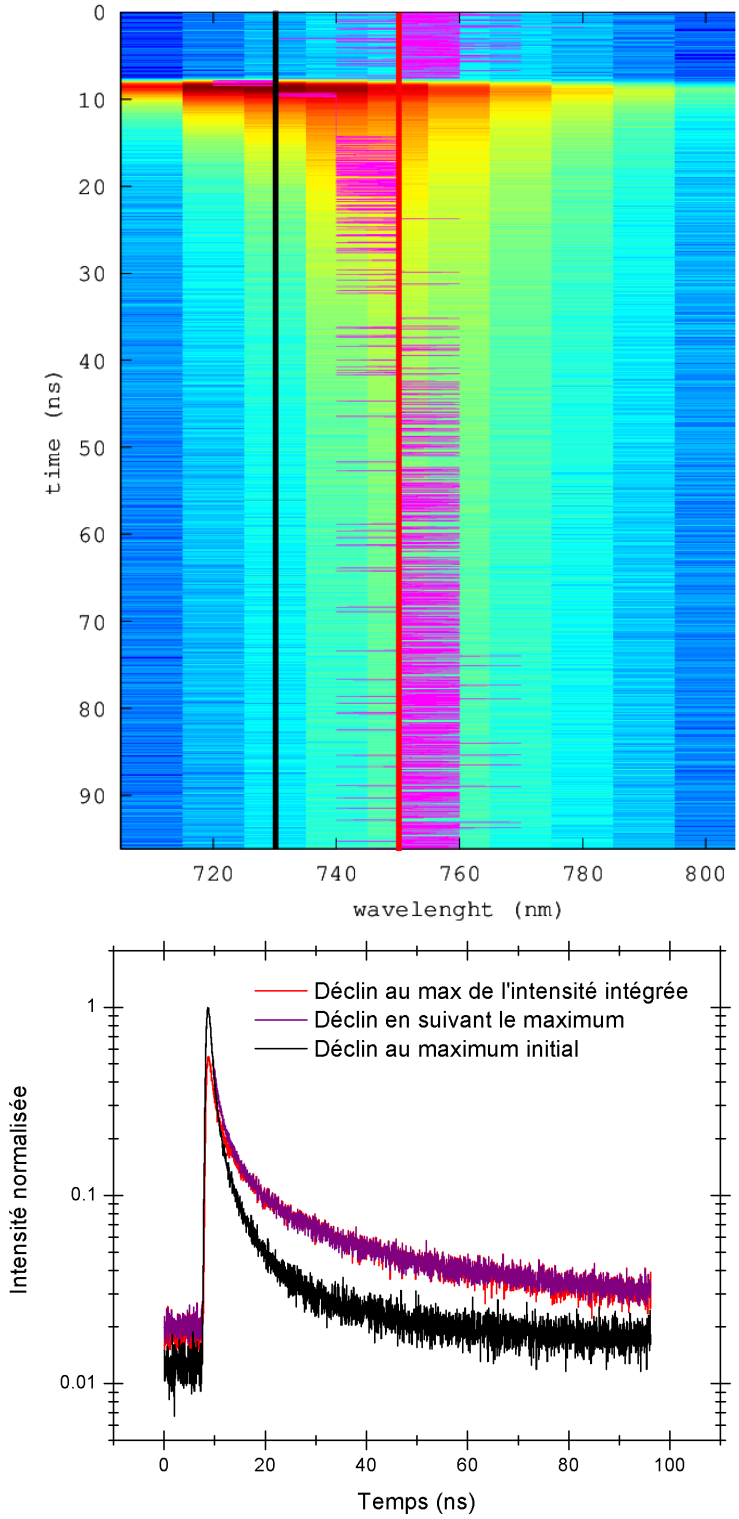


FIGURE 3.18 – Figure du haut : image pseudo-Streak d'un déclin de PL de superréseau courte période, avec l'intensité de la luminescence en échelle de couleurs, la longueur d'onde en abscisse et le temps en ordonnée. La position du maximum en fonction du temps est superposée en violet sur l'image, ainsi qu'en rouge et noir l'énergie à laquelle sont enregistrés les déclins monochromatiques de la figure du bas. Figure du bas : Différence entre un déclin de PL à énergie fixe à la position initiale du maximum (noir), le même déclin encore à énergie fixe mais à la position du maximum tel qu'il apparait dans un spectre sans résolution temporelle (rouge), et le même déclin où l'on suit le maximum dans le temps, à énergie variable (violet).

Par contre on ne va pas jusqu'à passer à une forme de déclin exponentielle, comme on aurait pu s'y attendre. Ainsi même dans les échantillons très courte période, on trouve un déclin fortement hyperbolique, comme représenté dans la figure 3.19, et qui implique que l'effet des interfaces de type II ne soit pas complètement oublié.

Pour ce qui est de faire la différence entre un comportement excitonique ou de porteurs libres, là encore la question reste épineuse. Bien souvent il manque de la dynamique ou de la résolution pour vraiment différencier les deux comportements, qui donnent généralement des ajustements très proches, comme par exemple dans le cas de la figure 3.21. Le déclin que je vous présente dans la figure 3.19 est en ce sens un cas extrême où l'on peut clairement distinguer les deux comportements, et où il semblerait qu'une courbe ajuste bien mieux les données expérimentales que l'autre, mais ce n'est pas toujours le cas.

Cet échantillon fait en quelque sorte figure d'exception, car contrairement à la majorité des superréseaux courtes périodes, il ne nécessite pas de fond exponentiel pour ajuster proprement le déclin de la PL, preuve qu'il n'y a pas de raies de défauts à cette énergie là. Or c'est aussi le seul que j'ai réalisé avec une couche de CdSe autour, là où d'habitude la couche tampon et la couche d'encapsulation sont en ZnTe. Il s'agit ainsi d'une indication supplémentaire que les raies de défauts proviennent surtout du ZnTe, à l'énergie où elles ont déjà été mesurées dans du ZnTe pur (voir figure 3.17).

D'autre part, c'est aussi un des rares cas où l'on voit une vraie différence de comportement entre un déclin hyperbolique carré ou puissance 3/2, ce qui est peut être lié, car le phénomène observé est ainsi plus "pur". Il est ainsi facile d'attribuer le déclin à un phénomène en hyperbole carrée, mais beaucoup moins d'interpréter les causes de cette dépendance.

Jusqu'à maintenant nous avons considéré qu'un déclin en hyperbole carrée était directement relié à un comportement excitonique, et que la non-linéarité de l'équation différentielle provient exclusivement de la variation du taux de recombinaison radiative Γ avec la densité de porteurs. Cette dépendance a été comprise et expliquée par l'apparition de puits triangulaires de part et d'autre d'une interface simple. Mais dans le cas d'un superréseau courte période tel que nous le considérons ici, les porteurs devraient être bien délocalisés dans toute la couche, empêchant ce mécanisme de déformation de la structure de bandes près de chaque interface.

Nous avons mentionné une autre possibilité d'obtenir ce résultat : que nous

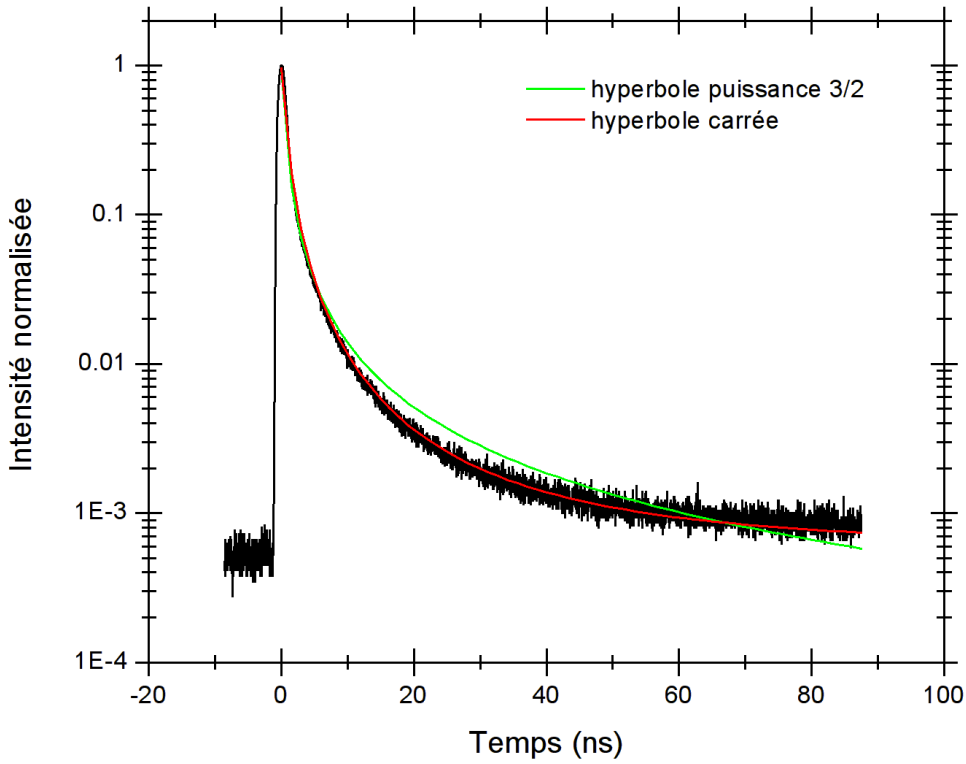


FIGURE 3.19 – Déclin de la luminescence d'un superréseau courte période (de période 3 nm), extrait d'une matrice 2D pseudo-Streak. L'ajustement est composé d'une hyperbole plus une ordonnée à l'origine y0. La courbe rouge est ainsi une hyperbole carrée (comportement excitonique) et la verte une hyperbole puissance 3/2, attendue pour un comportement bimoléculaire.

ayons affaire à une statistique bimoléculaire dans une couche épaisse ou un puits de type I. Mais cette interprétation n'est pas satisfaisante non plus dans le cas présent : il n'y a en effet pas de mécanisme évident pour séparer les électrons et les trous, à part aux bornes du superréseau. Mais comme la luminescence est relativement intense et ne semble pas dépendre de l'épaisseur de celui-ci, cette explication ne convainc pas bien.

Par ailleurs nous observons aussi le décalage en énergie du maximum de la PL avec le temps, qui est souvent très bruité et avec une faible résolution car dépendant de nos pas entre acquisitions pour former la matrice 2D pseudo-Streak. On retrouve néanmoins le comportement attendu, qui est illustré dans la figure 3.20, avec un départ à haute énergie au moment où la densité de porteurs est la plus grande (juste après l'excitation laser) et qui se décale vers l'énergie à excitation nulle en suivant un loi hyperbolique soit en puissance 2/3 (excitons) soit en puissance 1/3 (porteurs libres). Si la dynamique ne suffit pas à déterminer une différence claire entre ces deux ajustements, elle exclut néanmoins clairement le cas envisagé juste avant : le déclin bimoléculaire sur une couche épaisse (ou puits de type I). Dans ce cas il n'y aurait aucune raison à voir se décaler en énergie le maximum de la PL, vu qu'il n'y a plus d'interfaces de type II.

Il est ainsi surprenant à quel point ce modèle de déclin hyperbolique est robuste, même au delà de nos attentes. Là où l'on pourrait attendre un déclin exponentiel, on ne voit aucune trace de déviance, à part des cinétiques de déclins qui deviennent plus rapides. Il en ressort que globalement Γ dépend de n, et qu'au premier ordre cette dépendance est linéaire dans les cas considérés. Notre modèle simple de puits triangulaires donne la même tendance mais n'est peut être pas exclusif. Peut être que l'on peut trouver une autre origine à la dépendance en densité de porteurs de Γ, qui permettrait d'expliquer ainsi les expériences avec une approche de comportement excitonique. Globalement les différents indicateurs concordent cependant : on observe un (léger) décalage vers le bleu de la PL avec la puissance d'excitation, et le décalage temporel de cette émission suit globalement la même évolution attendue, comme nous venons de le voir et les déclins sont invariablement hyperboliques.

Superréseaux grande période

Comme annoncé en début de section, les déclins de PL présentés dans ce paragraphe sont directement enregistrés tels quels à une longueur d'onde fixe, celle du maximum du spectre intégré en temps. De ce fait il est possible qu'il nous manque de l'information sur le tout début de la courbe du déclin, là où le décalage en énergie évolue le plus rapidement dû à la variation de la densité de porteurs qui

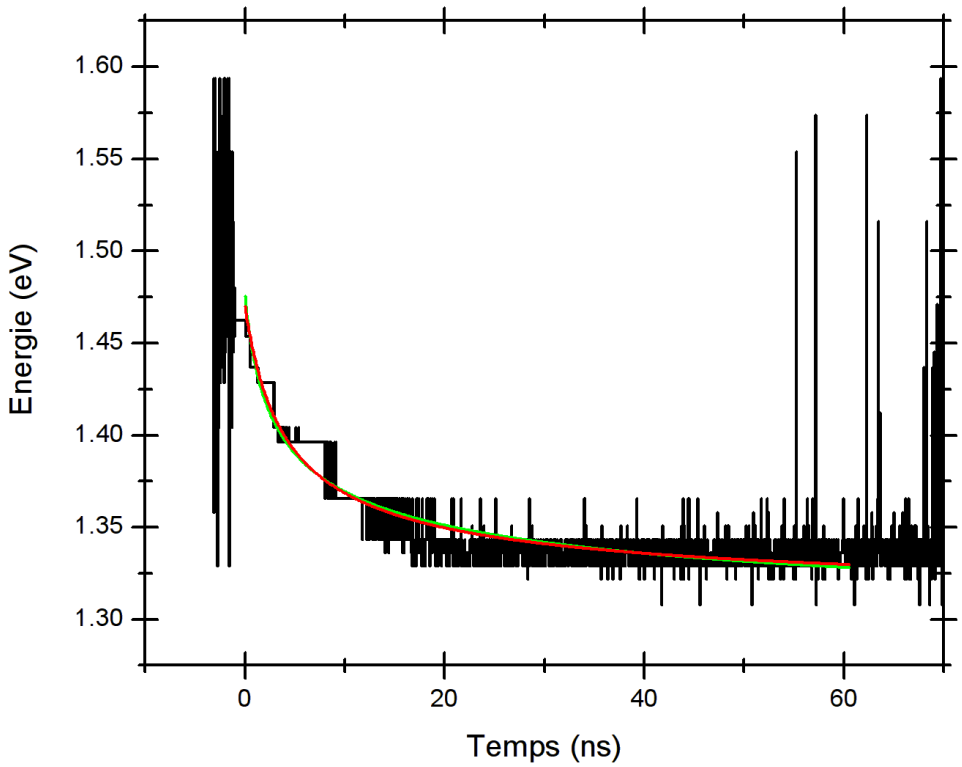


FIGURE 3.20 – Décalage spectral de la transition avec le temps (qui accompagne le déclin de la population de porteurs), ajusté avec en rouge la fonction déterminée avec $\beta = 1$ et en vert le cas bimoléculaire ($\beta = 2$).

est maximale aux premiers instants. Une analyse complète en matrice 2D pseudo-Streak n'est pas envisageable dans l'immédiat, car chaque enregistrement de déclin prend trop de temps pour ne pas s'exposer à une dérive importante des paramètres de l'expérience qui viendrait trop impacter les résultats.

Le déclin enregistré et présenté dans la figure 3.21 présente néanmoins une dynamique intéressante et un comportement hyperbolique marqué, ce qui permet de lui appliquer la même analyse que celle introduite pour les superréseau courte période. Nous avons donc ajusté séparément un déclin exponentiel sur la toute fin de l'acquisition, et superposé notre modèle d'hyperbole carré (en rouge) ou puissance 3/2 (en vert) sur l'ensemble du déclin, auparavant normalisé et fixé à t=0. De cette manière il n'y a plus qu'un seul paramètre libre dans l'ajustement qui reste ainsi très robuste.

Cette figure est un cas de figure typique où l'on ne peut pas vraiment faire la différence entre un comportement excitonique et un comportement bimoléculaire, représentés par les courbes rouge et verte respectivement, qui sont quasiment superposées. Les deux semblent suivre aussi bien l'une que l'autre la courbe expérimentale du déclin de la luminescence.

Une différence notable apparaît en comparant ce déclin avec ceux des superréseaux courtes périodes. Dans le cas présent, le "temps de déclin" est beaucoup plus lent que pour les superréseaux courtes périodes, ce qui est logique si l'on considère que le recouvrement entre les fonctions d'ondes d'électrons et de trous est diminué par le fait que les puits comme les barrières sont plus épais.

Il est ainsi intéressant de souligner la grande dynamique du changement d'échelle temporelle entre les déclins de PL d'un semiconducteur à gap direct, comme le CdSe (figure 3.16), avec quelques centaines de picosecondes, en passant par un superréseau courte période (figure 3.19), avec quelques dizaines de nanosecondes, pour arriver au superréseau grande période (figure 3.21) avec plusieurs centaines de nanosecondes de temps de déclin. On a ainsi ralenti la désexcitation d'un système composé de semiconducteurs à gap direct de trois ordres de grandeurs.

Additifs concernant les ajustements J'ai aussi remarqué que le même déclin peut être parfaitement ajusté avec une unique hyperbole de puissance 0.78, sans fond exponentiel (représenté dans la figure 3.22). Un tel ajustement est purement mathématique et conduit à une solution non-physique (ou du moins que nous ne savons pas justifier), car il implique un β négatif.

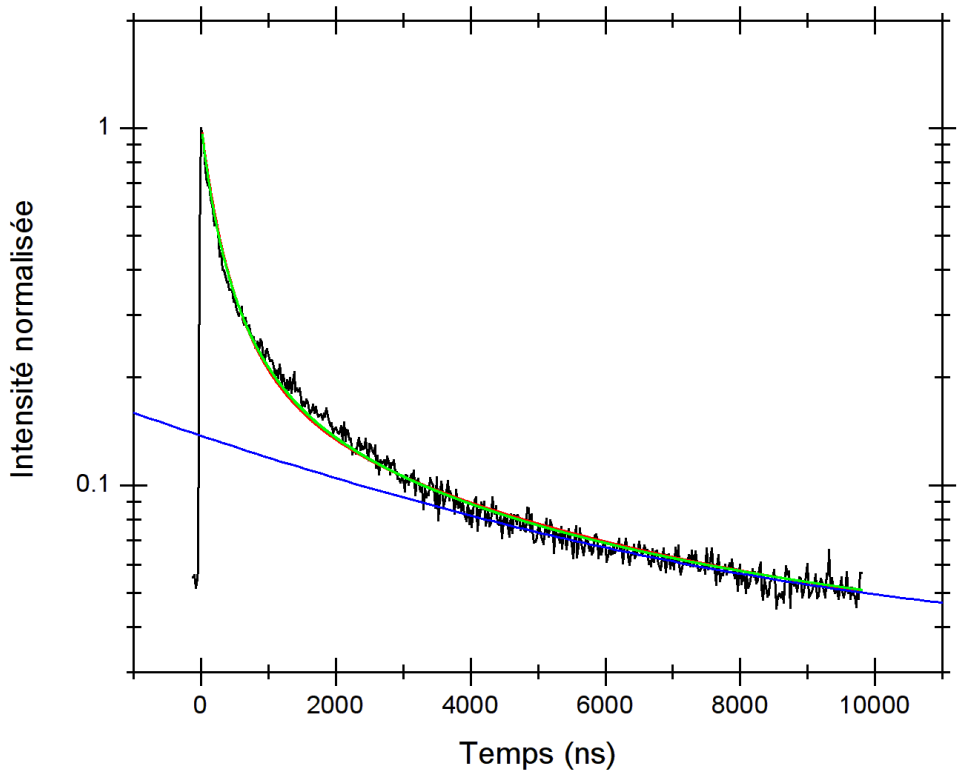


FIGURE 3.21 – En noir : déclin temporel normalisé de l'intensité de la PL à la transition d'interface dans un superréseau grande période. Pour pouvoir ajuster proprement la forme de ce déclin hyperbolique il est nécessaire d'ajouter une exponentielle, ajustée séparément sur la fin de la courbe (en bleu). En rouge et en vert : hyperboles puissance 2 (excitonique) et 3/2 (bimoléculaire) respectivement auxquelles on a a ajouté l'exponentielle bleue.

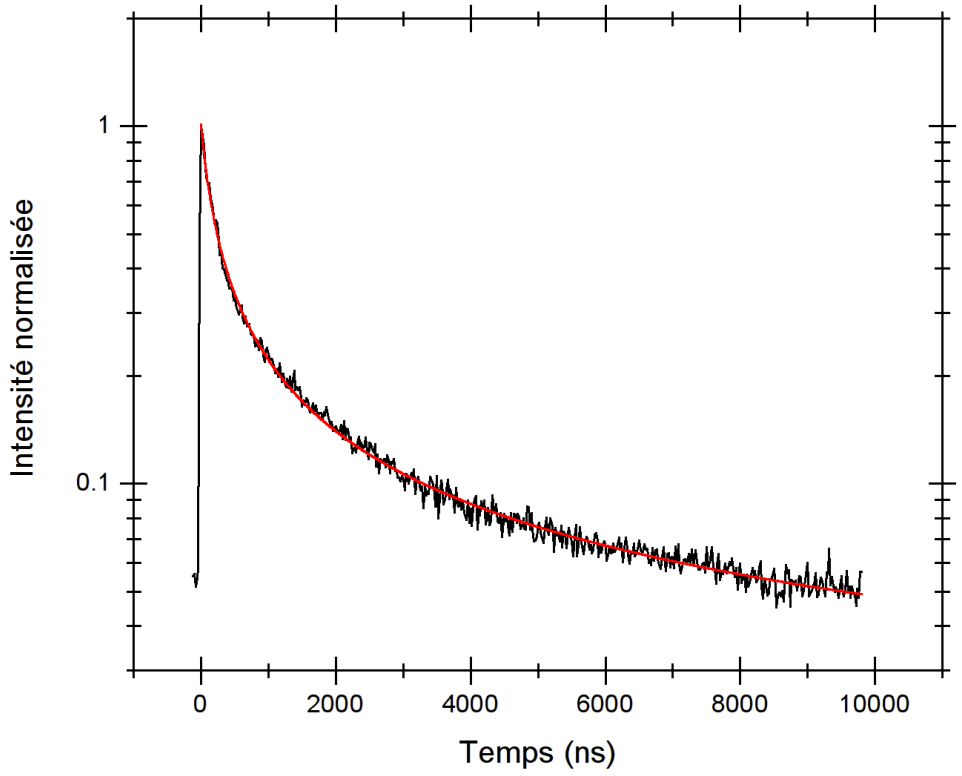


FIGURE 3.22 – En noir : déclin temporel normalisé de l'intensité de la PL à la transition d'interface dans un superréseau grande période. En rouge ajustement réalisé avec une fonction hyperbolique puissance 0.78. Dans cet ajustement il n'y a que deux paramètres libres (et qu'une seule fonction !) : la puissance de l'hyperbole et sa courbure.

En effet, en introduisant cela dans l'équation générale déterminée au début du chapitre :

$$I(t) \propto \frac{1}{(1+\lambda t)^{\frac{\beta+1}{\beta}}} \tag{3.22}$$

on obtient $\frac{\beta+1}{\beta} = 0.78$, d'où $\beta = -4.55$, et l'équation de continuité devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\gamma}{n^{3.55}} \tag{3.23}$$

Le problème de cette équation est qu'elle sous-entend un comportement totalement irréaliste : le nombre d'évènements de recombinaison, par seconde, serait d'autant

plus grand que la densité de porteurs est petite, ce qui parait absurde. Du coup il parait nettement plus pertinent de s'en tenir à l'interprétation première, qui est d'un déclin hyperbolique superposé à une raie de défauts émettant à la même énergie.

Nous avons également envisagé une tout autre possibilité : que les deux phénomènes du déclin hyperbolique et du déclin exponentiel soient en fait couplés, c'est à dire que la même densité de population n puisse se recombiner par deux canaux simultanés, soit sur l'interface de type II soit sur les défauts présents à cette énergie. Cela reviendrait à poser l'équation différentielle suivante (traité uniquement dans le cas excitonique) :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\Gamma_1 N - \gamma_2 N^2 \tag{3.24}$$

où maintenant le premier terme de recombinaisons excitoniques correspond aux défauts et le deuxième à la transition de type II (où l'on a observé cette dépendance de $\Gamma_2 = \gamma_2 \cdot N$, voir section 3.1.1). Cette équation a pour solution :

$$N(t) = \frac{\Gamma_1}{2\gamma_2}\left[\coth\left(\frac{\Gamma_1}{2}(t-t_0)\right) - 1\right] \tag{3.25}$$

et finalement on obtient (en remplaçant aussi $N(t_0) = N_0$) :

$$I(t) \propto -\frac{dN}{dt} = N_0(\Gamma_1 + \gamma_2 N_0)\frac{\Gamma_1^2 e^{\Gamma_1 t}}{\left[e^{\Gamma_1 t}(\Gamma_1 + \gamma_2 N_0) - \gamma_2 N_0\right]^2} \tag{3.26}$$

Ce formalisme est relativement lourd, et ne semble pas bien représenter les résultats expérimentaux comme on peut voir sur la figure 3.23. Ainsi il apparaît plus probable que les deux phénomènes soient bien indépendants les uns des autres, qu'il y a une densité de porteurs piégée sur des défauts qui luminescent à la même énergie que la recombinaison d'une autre densité de porteurs qui subit l'effet des interfaces de type II.

3.4 Application à d'autres matériaux et structures de type II

3.4.1 Spectroscopie de puits quantiques de type II : ZnSe et ZnTe

Il est intéressant de confronter notre modèle à un autre cas d'interfaces de type II : il s'agit d'échantillons présentant un puits quantique de ZnTe de 2 monocouches (soit environ 0.6 nm) dans une matrice de ZnSe. Or le ZnSe ne semble pas

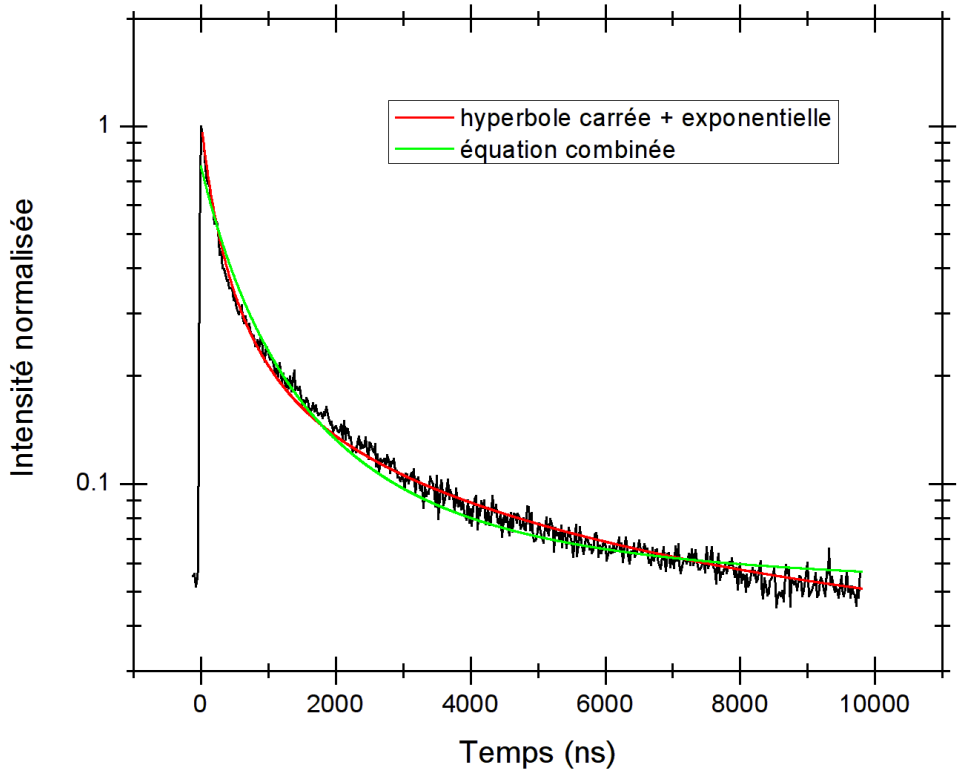


FIGURE 3.23 – En noir : déclin temporel normalisé de l'intensité de la PL à la transition d'interface dans un superréseau grande période. L'ajustement rouge correspond à la courbe hyperbole carrée + exponentielle présenté dans la figure 3.21. La courbe verte par contre est un ajustement des données expérimentales selon la formule 3.26, résultant de l'hypothèse que les déclins exponentiels et hyperboliques soient couplés.

présenter de raies de défauts à des énergies proches de cette raie de type II qui se trouve vers 2.1 eV, et le ZnTe n'est pas assez épais pour avoir une influence notable ici. Du coup les déclins de la PL ne sont pas perturbés par d'autres phénomènes et suivent particulièrement bien les ajustements de fonctions hyperboliques, comme illustré avec la figure 3.24, malgré le fait qu'ils soient mesurés à longueur d'onde fixe.

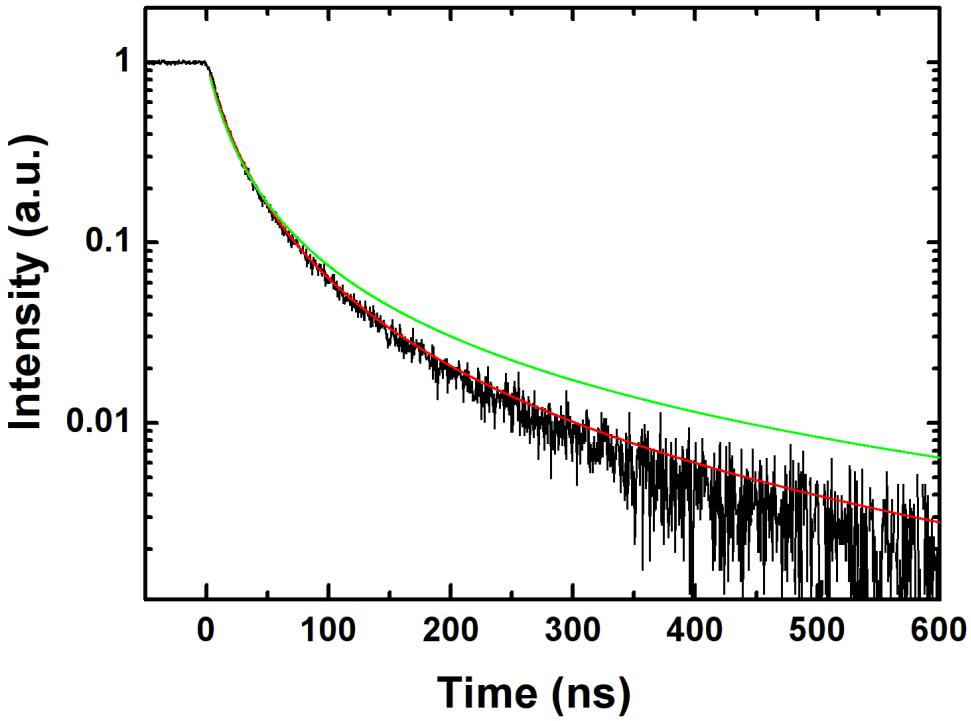


FIGURE 3.24 – Déclin de la PL d'un échantillon de ZnSe avec un puits mince de ZnTe. En rouge un ajustement de courbe en hyperbole carrée, correspondant au cas excitonique, et en vert un ajustement en hyperbole puissance 3/2, conformément au cas bimoléculaire.

Dans cette figure on voit le déclin de la PL d'un tel puits de type II, dont l'intensité est normalisée et le temps initial fixé à zéro. De cette manière les ajustements réalisés n'ont plus qu'un seul paramètre libre (qui est représenté par λ dans l'équation 3.17. Il est extrêmement clair que dans ce cas de figure le modèle en hyperbole carré suit beaucoup mieux les données que celui en hyperbole

puissance 3/2, et donc que nous avons affaire à un déclin excitonique (selon notre interprétation).

Ces échantillons ont été réalisés et étudiés lors de la thèse de Rita Najjar [59] dans ce laboratoire. Dans le cadre de ce travail, les notions de décalages d'énergies des transitions en fonction de la puissance d'excitation (que je ne reprendrais pas ici mais qui semblent bien aussi suivre une loi en $P^{1/3}$) et de déclins hyperboliques avaient déjà été abordés, mais avec une interprétation bimoléculaire, de la même manière que Ledentsov *et al*[74]. Je reprends ces résultats expérimentaux pour les analyser à la lumière du calcul qui montre que $\Gamma = \gamma \cdot n$.

Ainsi les résultats d'ajustements en hyperbole carrée avaient bien été ramenés à l'équation différentielle en $-\gamma n^2$, mais interprétés avec Γ constant et du coup vus comme issus d'une statistique de porteurs bimoléculaire, avec des électrons et des trous indépendants. Cette interprétation semble même très réaliste si l'on accorde beaucoup d'importance à la barrière de potentiel pour les électrons qui fait pourtant moins d'un nanomètre d'épaisseur. De fait cette situation correspond exactement à celle présentée dans la figure 3.1, où le calcul montre que la fonction d'onde électronique ne s'annule pas dans le puits, mais forme plutôt une unique fonction de part et d'autre du puits, modulée par celui-ci. Et la situation peut quasiment être vue comme un puits de type I : les trous confinés au centre dans le ZnTe et les électrons avant tout poussés vers le ZnTe par les puits triangulaires de part et d'autre.

Avec cette information il semble néanmoins probable que le comportement des électrons et trous soit dominé par l'énergie de liaison qui les lie ensemble et que l'on ait affaire surtout à des excitons. On peut même aller un peu plus loin grâce à la variable libre λ de l'ajustement hyperbolique carré dans la figure 3.24. Pour rappel voici l'équation utilisée pour l'ajustement :

$$I(t) \propto \frac{1}{(1+\lambda t)^{\frac{\beta+1}{\beta}}}$$

D'après notre théorie, dans le cas $\beta = 1$, λ est directement proportionnel à n_0 qui représente la densité de porteurs initiale. Si l'on multiplie les déclins normalisés par ce paramètre λ, et que l'on décale aussi le temps initial (grâce à l'équation t(n) et n_0), on peut superposer tous les déclins de luminescence de manière plus propre encore qu'avec l'utilisation des paramètres de puissance d'excitation expérimentaux. Le résultat obtenu est présenté dans la figure 3.25, et illustre clairement la qualité des ajustements réalisés.

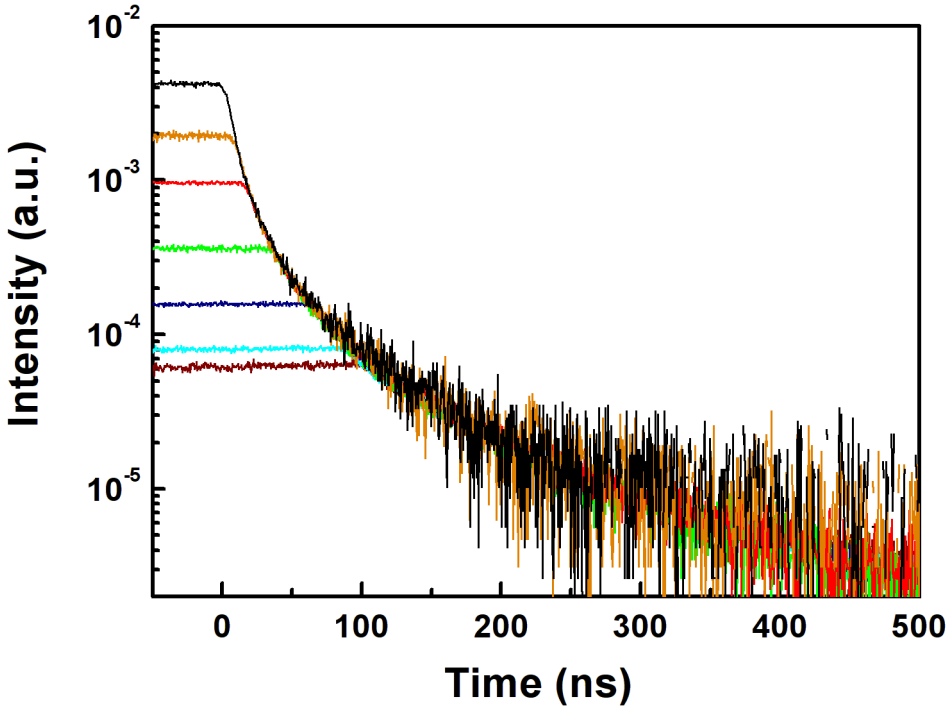


FIGURE 3.25 – Superposition des déclin temporels à différentes puissances d'excitation de la PL d'un puits quantique de type II de ZnTe dans du ZnSe. Les données ont été normalisées puis multipliées par le paramètre obtenu par ajustement hyperbolique carré, ainsi que décalés dans le temps.[59]

J'ai aussi retrouvé des résultats similaires basés sur les matériaux de cette thèse, en réalisant des puits mince de ZnTe dans du CdSe.

3.4.2 Spectroscopie d'interfaces simples et de nanofils cœur-coquille de type II : ZnO et CdTe

Nous arrivons maintenant à des résultats récents qui viennent compléter le tableau de la luminescence de type II, en changeant à la fois les matériaux et la géométrie. Ces expériences ont été menées en collaboration avec Vincent Consonni, chercheur au LMGP [4]. En appliquant avec succès les mêmes analyses qu'au reste des échantillons, une sorte d'universalité des comportements aux interfaces de type II apparaît clairement.

Comme l'énergie de ces transitions est compatible avec la détection par les APD silicium, nous avons pu appliquer le formalisme des matrices 2D pseudo-Streak dans ce cas aussi, même si l'intensité du signal est relativement faible. Dans ces échantillons il est aussi nécessaire d'ajouter une ligne de base exponentielle aux déclins hyperboliques pour pouvoir ajuster les données expérimentales, nous renseignant au passage sur la présence d'une bande profonde à cet endroit du spectre de PL. Pour les échantillons plans la PL de l'interface de type II se situe vers 1.4 eV, et la raie exponentielle vient probablement du CdTe, car on est proche d'une raie de paires donneurs-accepteurs connue dans ce matériau[79].

Au contraire, dans l'étude réalisée sur les données de la publication de Shuvayev *et al.*[77] dans la section 3.1.4 et qui montre une hétérostructure similaire à symétrie cylindrique et interfaces de type II, le déclin de la PL se laisse ajuster simplement en hyperbole carrée. La différence vient des matériaux constituants cette structure : le ZnSe et ZnTe, que nous avons déjà vu ne présentant pas de raies de défauts dans la section 3.4.1, lorsque la quantité de ZnTe est faible (trop faible pour présenter une densité d'états de défauts suffisante à influencer toute la PL).

Dans notre cas présent, ayant affaire à du ZnO, la structure cristalline est ainsi hexagonale et non cubique. Nous avons donc fait porter l'étude sur différentes orientation de couches de ZnO afin de voir une éventuelle dépendance avec des paramètres comme le champ électrique interne. Nous avons ainsi déposé du CdTe par MBE sur du ZnO plan c et plan m. Puis dans un second temps nous avons tenté le même procédé sur des nanofils de ZnO (orientés plan c) crus par bain chimique.

4. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble-INP

Les deux graphiques de la figure 3.26 montrent ainsi les résultats des ajustements temporels sur les déclins de PL sur la transition de type II entre le ZnO et le CdTe dans le cas 2D, se situant vers 1.4 eV. Or les mesures optiques ont été faites dans la foulée et donc dans des conditions très similaires. Cela permet de conclure que la plus grande dynamique visible sur le graphique du haut vient certainement d'une bien meilleure qualité cristalline de l'échantillon, ce qui a été confirmé par des études complémentaires.

Les pics de luminescence attribués à la transition de type II dans l'orientation plan c et plan m étant grossièrement à la même énergie, on a tendance à penser que les effet de l'orientation des substrats n'ont pas trop d'impact sur la transition de type II. Et dans les deux cas on a de la même manière quasiment pas de différence entre les ajustements en hyperbole carrée ou puissance 3/2, ce qui ne permet pas de favoriser l'un ou l'autre des comportements dans notre interprétation. Mais si on reprend les raisonnements de la section 3.2 où l'on traitait les interfaces simples de ZnTe / CdSe, on s'attendrait plutôt à un comportement bimoléculaire, l'énergie de liaison des excitons étant nulle à faible excitation.

Dans la figure 3.27, on voit maintenant le déclin de la PL à l'interface de type II sur des nanofils cœur-coquille ZnO / CdTe. L'énergie globale de la transition n'est plus du tout la même, vu qu'elle est passée à 1.9 eV, ce qui peut venir d'un effet de confinement, à cause de la faible épaisseur de CdTe déposée ($5 - 10$ nm, d'après des images TEM). Notre identification de la raie est supportée par le fait qu'elle soit présente dans les spectres même lorsque l'on excite sous le gap du ZnO, excluant ainsi une origine purement extrinsèque dans le ZnO. De plus avec 1.9 eV elle est au dessus du gap du CdTe, ce qui empêche ce matériau aussi d'être à l'origine du signal. Par contre pour l'enregistrement de cette figure l'excitation s'est faite bien au dessus du gap du ZnO, ce qui laisse la possibilité que la composante exponentielle observée provienne d'une bande profonde dans le ZnO.

On reconnaît tout de même un comportement de type II grâce à son déclin hyperbolique, comportement confirmé par un décalage spectral avec la densité de porteurs (faible). Or on pourrait s'attendre à ce que ces caractéristiques soient aussi quasiment absentes, car la faible taille des structures, ainsi que la plus faible densité d'états en 1D ne laisse pas beaucoup de marge pour des puits triangulaires, ou même une statistique séparée des électrons et trous.

On peut d'autre part noter que les modèles ajustent moins bien les données expérimentales sur cet échantillon que dans les autres cas de figure, mais la ten-

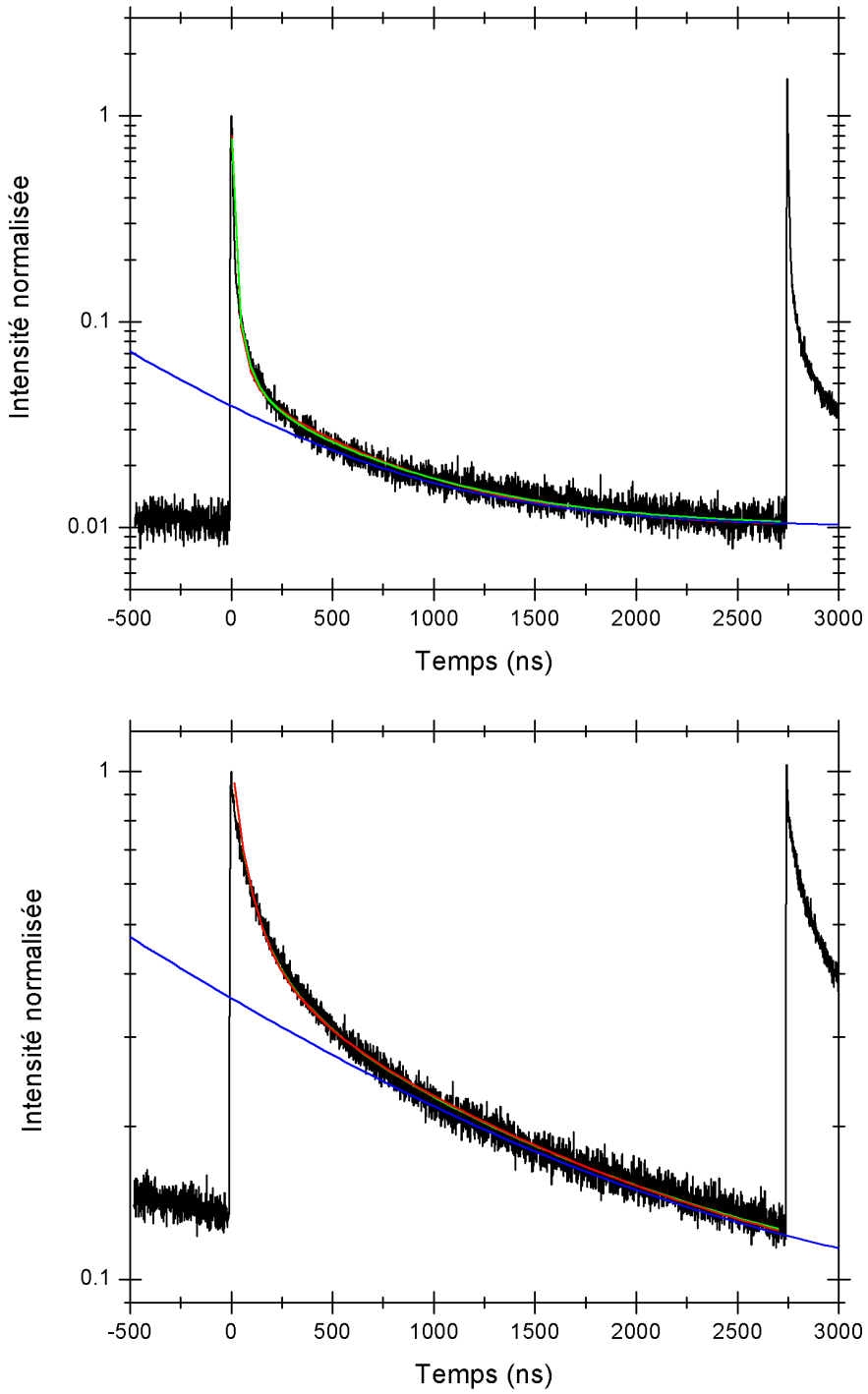


FIGURE 3.26 – Déclins de la PL à la transition de type II dans des échantillons planaires de ZnO avec une couche de CdTe déposée dessus, donc présentant une interface simple de type II. Le graphique du haut correspond à du ZnO orienté selon l'axe c [001] alors que celui du bas correspond à du ZnO orienté m [110]. L'ajustement est composé d'une hyperbole plus une exponentielle, ajustées séparément. Ainsi les courbes rouge et verte partagent le même fond exponentiel (en bleu), et je ne change que l'exposant de l'hyperbole. La courbe rouge correspond à une hyperbole carrée (comportement excitonique) et la verte à une hyperbole puissance 3/2, attendu pour un comportement bimoléculaire.

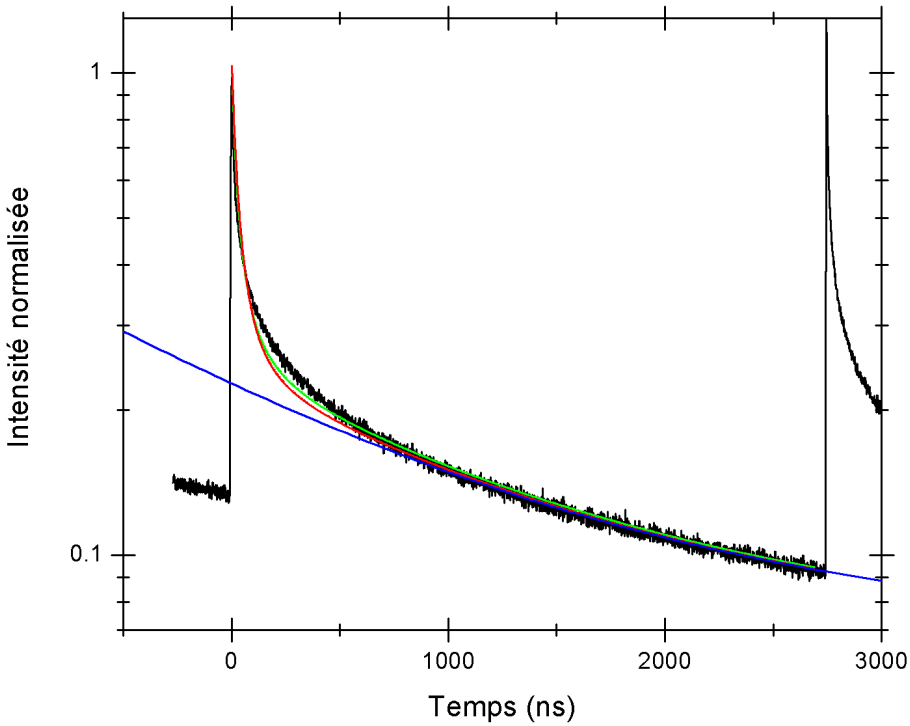


FIGURE 3.27 – Déclin de la PL à la transition de type II dans un échantillon de nanofils coeur-coquille de ZnO-CdTe, présentant logiquement une interface de type II de forme cyclindrique. L'ajustement est composé d'une hyperbole plus une exponentielle, ajustées séparément. Ainsi les courbes rouge et verte partagent le même fond exponentiel (en bleu), et je ne change que l'exposant de l'hyperbole. La courbe rouge correspond à une hyperbole carrée (comportement excitonique) et la verte à une hyperbole puissance 3/2, attendu pour un comportement bimoléculaire.

dance reste et le signal est avant tout hyperbolique. Il ne se laisse d'ailleurs pas bien ajuster avec une double exponentielle, qui n'aurait en plus pas de fondements théoriques.

Ainsi de la même manière que dans les superréseaux courte période il semblerait que le déclin caractéristique hyperbolique des interfaces de type II reste dominant peu importe l'environnement. Le formalisme que nous avons développé semble donc très robuste, car il persiste même en géométrie cylindrique alors qu'il a été établi en géométrie planaire.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'explorer en détail les comportements des porteurs de charges à proximité d'interfaces de type II, grâce à leurs propriétés de luminescence. Comme les recombinaisons ont lieu directement sur l'interface, nous avons de cette manière un sonde très sensible pour déterminer leurs caractéristiques précises.

Il en ressort tout d'abord une certaine universalité de ces interfaces de type II. Ainsi le modèle que nous avons développé semble s'appliquer dans toutes sortes de cas très différents les uns des autres, et indépendamment des matériaux et structures dans lesquelles on rencontre ces interfaces. Cela nous permet de décrire avec un même formalisme les dynamiques de porteurs sur une unique interface comme sur une multitude, devenant un superréseau, ou passer d'une géométrie 2D à 1D, planaire à cylindrique sans que cela n'affecte en soi le modèle.

Sur l'aspect de l'énergie de la transition, nous prédisons avec succès son évolution en fonction de la densité de porteurs, dans le temps ou avec la puissance d'excitation, donnant au passage un fondement théorique à une dépendance observée par d'autres groupes auparavant. Nous observons également une très bonne concordance entre les calculs théoriques et les mesures de l'énergie de la transition dans des superréseaux en fonction de la période, nous renseignant même sur la nature chimique des liaisons à l'interface. Dans le cas d'interfaces simples notre modèle permet aussi la détermination précise du décalage de bandes entre semiconducteurs, un paramètre clé lorsqu'il s'agit de réaliser des hétérostructures de semiconducteurs.

L'étude de la dynamique temporelle des porteurs de charges nous renseigne qualitativement sur la force d'oscillateur des transitions étudiées. Ainsi plus un

déclin est rapide meilleure sera l'absorption sur la transition correspondante. Or on observe une variation de la cinétique d'un déclin de quatre ordres de grandeur, entre le semiconducteur à gap direct et le superréseau grande période, faisant office d'une multitude d'interfaces simples. On voit ainsi qu'un superréseau courte période peut s'approcher d'un alliage ordonné et ainsi se comporter presque comme un matériau unique, et de l'autre coté une interface simple de type II être extrêmement efficace pour séparer les électrons et trous.

La forme hyperbolique des déclins temporels parait aussi être invariablement une caractéristique fiable d'interfaces de type II, peu importe leur environnement. Et elle s'ajuste remarquablement bien avec le modèle que nous avons développé, permettant de conclure sur la présence de défauts qui viennent se superposer au signal et même parfois de différentier un comportement excitonique ou bimoléculaire.

Chapitre 4

Application : vers la conception d'une cellule solaire

La réalisation d'une cellule solaire demande plus d'étapes de fabrication et de procédés que lorsque l'on se contente d'analyser les caractéristiques de ce qui se passe en son cœur, par des mesures optiques ou structurales sans contacts. De plus si une seule de ces étapes n'est pas maîtrisée, tout le reste en pâtit et il est de plus souvent difficile de déterminer l'origine du dysfonctionnement. Ainsi la fabrication d'un dispositif abouti, à base des briques sur lesquelles j'ai travaillé pendant cette thèse, serait un travail complet en soit, nécessitant l'optimisation de chaque étape séparément.

A travers les quelques tentatives très préliminaires que nous avons pu réaliser, je peux néanmoins apporter quelques indications qui pourraient faciliter les commencements de celui qui pourrait être amené à prendre la suite de mon travail. Ainsi le lecteur trouvera ici les structures de dispositifs qui paraissent pertinentes pour réaliser une cellule solaire à base de superréseaux de type II. Puis dans la suite de ce chapitre des indications sur le dopage des couches, l'optimisation de l'absorbeur, la prise de contacts, et finalement quelques résultats préliminaires que nous avons déjà obtenus.

Sommaire

4.1 Structures de cellules solaires à base de superréseaux de type II 138

4.2 Dopage des couches 140

4.3 Optimisation du superréseau de type II comme absorbeur solaire 140

4.4 Contacts métalliques 142

4.5 Premiers résultats photovoltaïques 145

4.1 Structures de cellules solaires à base de superréseaux de type II

Nous avons envisagé deux structures possibles de dispositifs à base de superréseaux de type II pour appliquer nos absorbeurs optimisés pour le rayonnement solaire dans des cellules photovoltaïques. Ces deux architectures de cellules sont présentées dans la figure 4.1.

Dans les deux cas le superréseau est entouré d'une couche plus épaisse de ses matériaux constituants, mais dopés, afin de former une hétérojonction p-i-n à interfaces de type II, propice à séparer les porteurs de charges. La différence entre les deux structures se situe dans le sens de fonctionnement.

Dans la figure du haut le substrat est dopé p et la structure envisagée est de type p-i-n, il faut donc une couche de TCO [1] classique à la surface, comme de l'ITO [2] ou du ZnO, de manière à pouvoir prendre un bon contact ohmique dessus. L'avantage réside dans cette bonne prise de contact, et dans le fait que le démarrage de croissance de ZnTe sur InAs est bien maîtrisé. Mais il y a aussi un désavantage, qui est qu'une partie du rayonnement peut être absorbée dans le CdSe et ainsi avoir peu de chances de contribuer au courant, si les trous n'atteignent pas l'interface de type II.

Dans la figure du bas c'est le contraire, les électrons sont collectés à travers le substrat dopé n donc, la structure est de type n-i-p, et les trous sont collectés après avoir traversé le ZnTe en face avant. Le ZnTe est alors utilisé comme matériau transparent conducteur. Comme le gap du ZnTe (2.27 eV à la température ambiante[32]) est relativement grand cela fait perdre uniquement une petite partie du spectre solaire, mais il devient peut-être intéressant de changer dans ce cas aussi la valeur du gap du superréseau absorbeur, comme nous allons voir dans la section 4.3. Dans ce choix de structure, il faut par contre faire un démarrage de croissance de CdSe sur InAs, ce qui peut être problématique (discuté dans la section 2.2.2).

1. Oxyde transparent conducteur, matériau à grand gap dégénéré, en général de type n qui permet de prendre un bon contact sur la structure et conduire les électrons tout en étant transparent à la lumière.
2. Oxyde d'indium dopé à l'étain

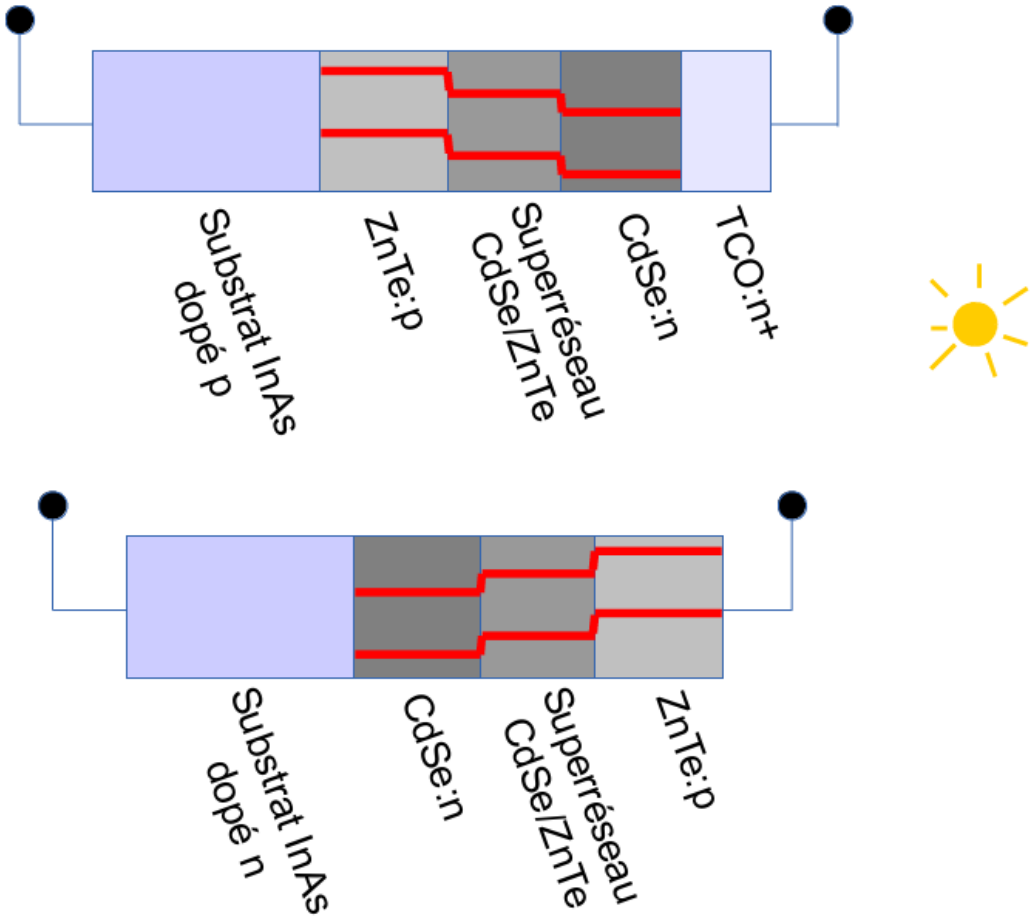


FIGURE 4.1 – Structures de dispositifs proposées pour réaliser des cellules photovoltaïques à base de superréseau de type II comme absorbeur solaire. Dans les deux cas le substrat est à gauche et la face éclairée par le soleil à droite. Les traits rouges représentent schématiquement la structure de bande entre les matériaux.

4.2 Dopage des couches

Le dopage des couches est indispensable au bon fonctionnement d'un dispositif à base d'interfaces de type II, non seulement pour augmenter la durée de vie des porteurs majoritaires dans les couches, mais aussi pour éviter une localisation à l'interface. Ainsi à la différence de ce qui a été présenté dans la figure 3.9 (et rappelé ici), nous envisageons un comportement très différent des porteurs de charges à l'interface lorsque les couches qui la forment sont dopées, comme montré dans la figure 4.2.

On voit sur la figure que l'alignement des niveaux de Fermi entre les deux semiconducteurs qui présentent un alignement de type II ne favorise pas un transfert de charges dans le même sens dans le cas de semiconducteurs intrinsèques que dans le cas de semiconducteurs dopés. Dans le premier cas la faible densité de porteurs de charges présente à l'équilibre thermodynamique va avoir tendance à s'accumuler près de l'interface et créer des puits de potentiel triangulaires, qui vont devenir de plus en plus profonds et étroits si la structure est sous éclairement, comme montré dans la section 3.3.1. Dans le deuxième cas, on s'attend à ce que au moins à excitation nulle il y ait moins de localisation à l'interface, le plus petit décalage entre les niveaux de Fermi impliquant moins de courbure de bandes pour s'aligner.

Dans le cas d'une structure telle que nous l'envisageons, avec un superréseau de type II entouré des matériaux ZnTe et CdSe, il faut que ces couches soient dopées afin que l'on collecte efficacement les porteurs de charges. Le dopage de ces matériaux est connu et il n'est *a priori* pas trop difficile de doper p le ZnTe avec de l'azote en MBE, grâce à une source d'azote plasma radio-fréquence. Et de la même manière il est possible de doper n le CdSe avec de l'Al, disponible en cellules d'effusion dans ce cas. Wang *et al.*[88] ont dopé ces deux matériaux à $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ justement pour des application photovoltaïques.

4.3 Optimisation du superréseau de type II comme absorbeur solaire

L'apport du travail de simulation atomistique de Soline Boyer-Richard sur les superréseaux de type II CdSe/ZnTe (introduit dans la section 1.5) prend une toute autre dimension avec la figure 4.3. Celle-ci permet ainsi d'ajouter une notion systématique et prédictive, extrêmement utile pour optimiser la croissance du superréseau en tant que matériau absorbeur. En effet cette figure résume l'impact du choix des différentes épaisseurs de couches et interfaces possibles sur le gap du

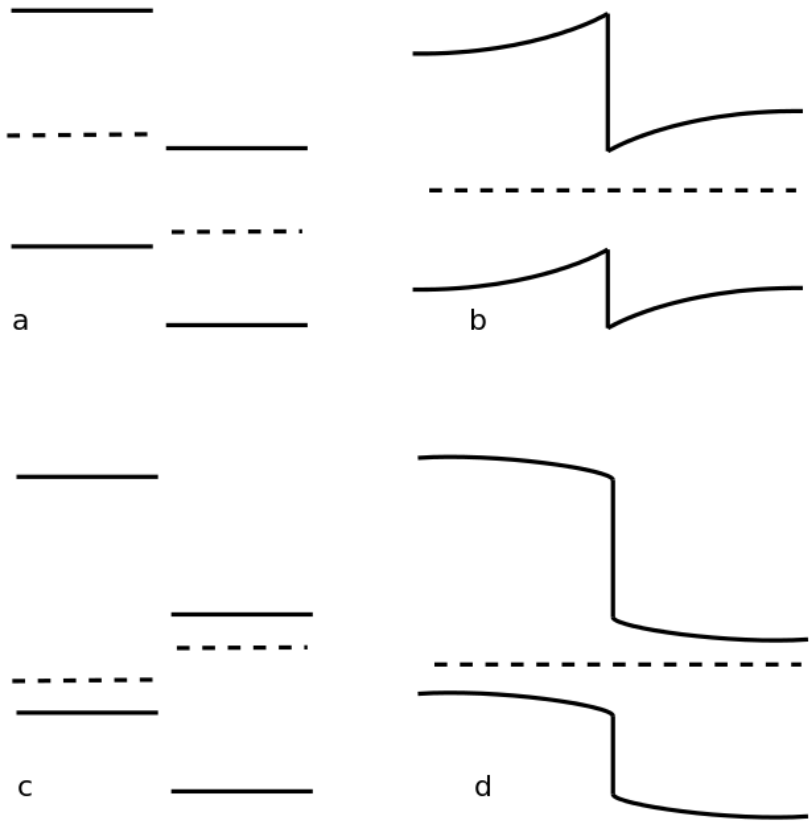


FIGURE 4.2 – Diagrammes de bandes au voisinage d'une interface de type II, ici entre du ZnTe (à gauche) et du CdSe (à droite), non-intentionnellement dopés dans les cas (a) et (b) ; dopés respectivement p et n dans les cas (c) et (d). Les cas (a) et (c) se situent juste avant la mise en contact des semiconducteurs, ainsi les niveaux de Fermi ne se sont pas alignés. Les cas (b) et (d) représentent respectivement les structures initiales après le contact entre les semiconducteurs et à l'équilibre thermodynamique.

superréseau et le coefficient d'absorption (l'ordonnée utilisée pour ce graphique, l'élément dipolaire, correspond à la notion introduite dans la section 1.2.2 d'élément de matrice de la transition, et qui est directement proportionnel au coefficient d'absorption au niveau du gap).

Le nuage de points que forme cette figure couvre toute la gamme des superréseaux que l'on pourrait réaliser, et donne des indications tangibles lorsque l'on veut optimiser cette structure en fonction de paramètres optiques donnés. Ainsi dans notre cas, si l'on veut maximiser l'absorption tout en gardant un seuil d'absorption près de 1.4 eV, car cela correspond au gap optimal pour un absorbeur de cellule solaire basé sur une seule jonction (voir section 1.2.2), nous devrions privilégier un superréseau asymétrique composé de périodes de 2 monocouches de ZnTe et entre 2 et 6 monocouches de CdSe, avec des interfaces CdTe.

Il est intéressant de noter qu'augmenter la période du superréseau ne diminue pas forcément son seuil d'absorption, comme on pourrait s'y attendre. Ainsi on voit qu'en rendant les couches de ZnTe un peu plus épaisses, surtout dans les périodes très courtes (en haut à droite de la figure) l'effet principal est d'augmenter le gap effectif, et dans un moindre mesure diminuer l'absorption. Cet effet est toujours présent dans le cas des interfaces alternées, mais disparait complètement dans le cas d'interfaces ZnSe, qui ont un comportement très différent. Il est d'ailleurs clair que pour une application photovoltaïque il est primordial de privilégier les interfaces CdTe, car pour une période de superréseau la plus petite possible (afin de localiser les porteurs au minimum) elles permettent de maximiser l'absorption et minimiser le gap.

Pour aller encore plus loin il serait intéressant d'ajouter une troisième dimension au graphique dans laquelle apparaîtrait la mobilité des porteurs, car celle-ci va aussi beaucoup varier en fonction des épaisseurs relatives des couches formant le superréseau.

4.4 Contacts métalliques

Une autre point important pour un fonctionnement efficace de ces structures en tant que cellules solaires réside dans la prise de contacts. Comme la densité de porteurs est beaucoup plus grande dans un métal que dans un semiconducteur, les effets d'alignements des niveaux de Fermi ne se font ressentir quasiment que dans le semiconducteur. Le but est donc d'éviter que se forme une barrière de potentiel trop grande au contact entre les semiconducteurs et les métaux utilisés

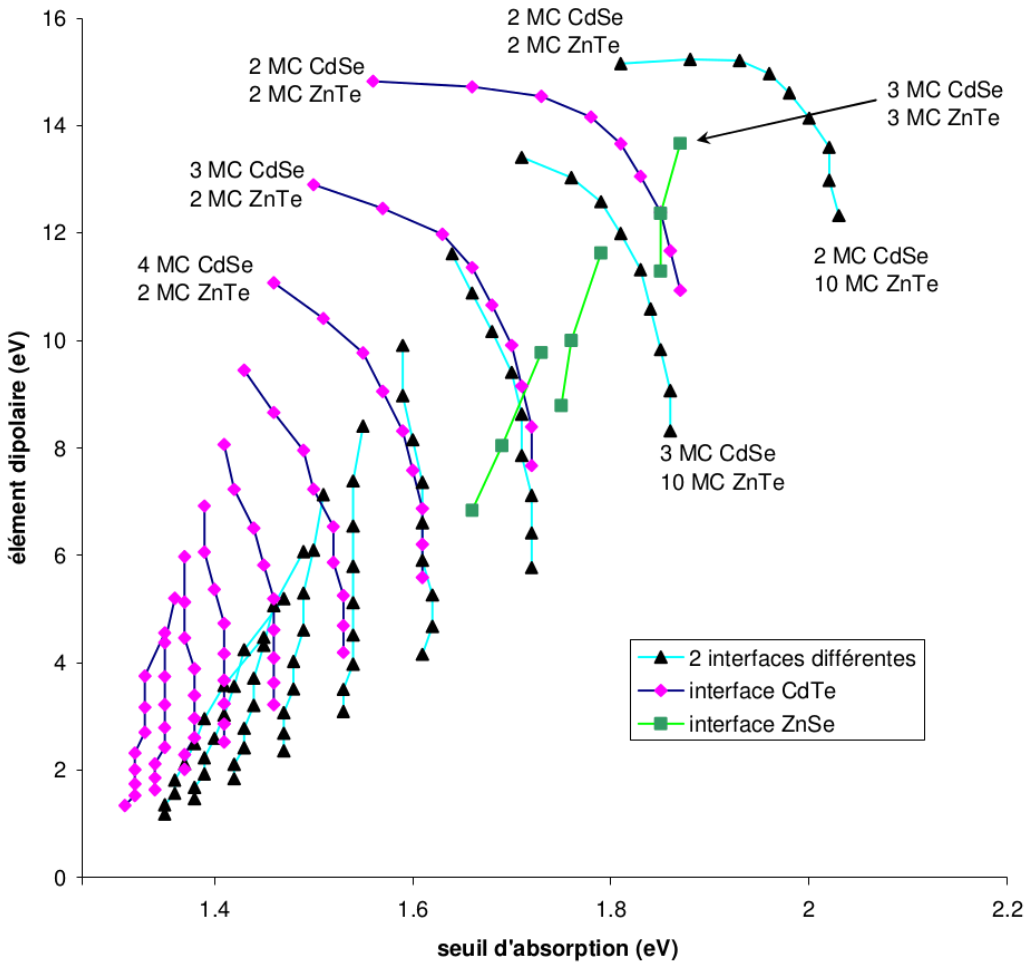


FIGURE 4.3 – Bilan récapitulatif des résultats des calculs de Soline Boyer-Richard sur les propriétés d'absorption des superréseaux de type II ZnTe/CdSe. Il représente les effets sur l'énergie du seuil d'absorption (l'abscisse) ainsi que sur l'élément dipolaire (l'ordonnée), proportionnel au coefficient d'absorption près du gap des différentes épaisseurs de couches formant un superréseau, ainsi que de la nature des interfaces de ce superréseau. Celles-ci sont considérées comme parfaitement abruptes, donc d'une épaisseur d'une demi-monocouche chacune (voir figure 2.19). Les losanges violets représentent ainsi des superréseaux où les deux interfaces sont des liaisons Cd-Te, les carrés verts au contraire des liaisons Zn-Se et les triangles noirs des interfaces alternées, une fois Zn-Se et une fois Cd-Te. La lecture du graphique commence en haut à droite, et les caractéristiques du premier point sont précisées à coté de celui-ci. En suivant la ligne reliée à ce point on ajoute à chaque pas une monocouche de ZnTe par période de superréseau, et en passant à la ligne suivante de même couleur (vers la gauche) on ajoute une monocouche de CdSe.

pour collecter les charges aux bornes de la cellule solaire. L'idéal est de ne pas former de barrière du tout, et dans ce cas on parle de contact ohmique. Or les conditions pour former un tel contact ne sont pas les mêmes s'il s'agit de collecter efficacement les électrons ou les trous. Ces notions sont illustrées dans la figure 4.4 pour plus de clarté.

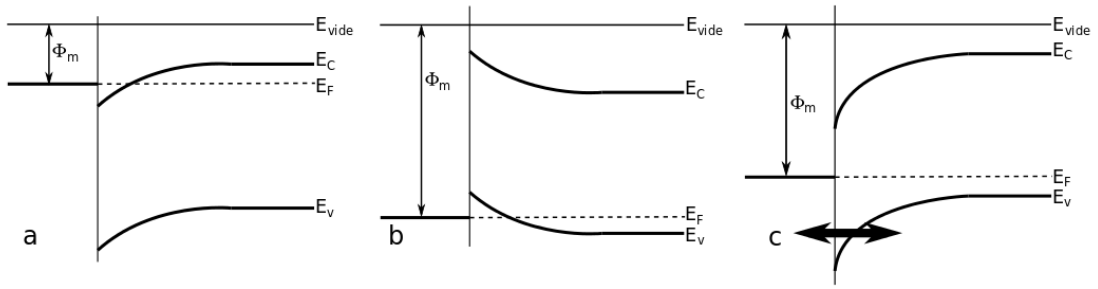


FIGURE 4.4 – Alignements de bandes attendus près d'une jonction semiconducteur dopé - métal. Les cas (a) et (b) décrivent des conditions de contacts ohmiques dans les cas de semiconducteurs dopés n et p respectivement, et le cas (c) une situation de contact Schottky avec un semiconducteur dopé p. La flèche noire épaisse indique la barrière qui est franchie par effet tunnel à ce contact.

Pour obtenir un bon contact ohmique à électrons, il faut choisir un métal dont le travail de sortie soit inférieur à celui du semiconducteur avec lequel il est en contact. Mais nous avons vu dans la section 1.1.1 que dans le cas de semiconducteurs il était plus adapté de considérer les affinités électroniques, et comme en général ce semiconducteur est dopé n, le niveau de Fermi s'approche de toute manière du bord de la bande de conduction, et de ce fait les deux notions ne sont plus très différentes.

Si l'on considère les cas de nos structures, l'affinité électronique du CdSe est de 4.53 eV selon Buch *et al.*[89] ou 4.95 eV selon Swank *et al.*[90], ou encore celle de l'InAs est de 4.9 eV selon Melitz et al.[91]. Dans les deux cas il est aisé de trouver un métal adapté pour un bon contact ohmique, car la plupart des métaux ont un travail de sortie qui se trouve entre 4 et 5 eV, comme l'a montré Michaelson en 1977[92]. Ainsi des métaux à petits travaux de sortie comme l'Indium (4.12 eV), le Gallium (4.2 eV), l'Argent (4.26 eV) ou l'Aluminium (4.28 eV) feront parfaitement l'affaire. Wang *et al.*[88] ont même publié avoir mesuré un comportement ohmique du contact Or sur CdSe dopé n, malgré le travail de sortie relativement élevé de l'Or (5.1 eV).

Dans le cas d'un contact pour les trous la situation est différente. En théorie il faudrait de manière similaire un travail de sortie du métal plus grand que le travail de sortie (ou l'affinité électronique + l'énergie du gap en l'occurrence) du semiconducteur qui doit être contacté, mais en pratique il n'existe souvent pas de métaux ayant un travail de sortie suffisamment grand. Du coup on est souvent obligé de se contenter d'un contact Schottky, et dans ce cas il est d'autant plus important de doper fortement la couche près du contact métallique pour que la barrière soit la plus mince possible, afin que les charges puissent la traverser par effet tunnel.

Pour ramener cela à nos structures, l'affinité électronique du ZnTe est donnée à 3.73 eV par Buch *et al.*[89] ou 3.53 eV selon Swank *et al.*[90]. En ajoutant l'énergie du gap de ZnTe on trouve un résultat supérieur à la valeur du travail de sortie de tous les métaux usuels, à part peut être le Platine (5.65 eV), ce qu'il faudrait tester. Ainsi Wang *et al.*[88] gardent même l'Indium utilisé pour coller leurs substrats ZnTe sur le porte-échantillons lors de la croissance, ce qui pourrait être une option intéressante dans notre cas aussi.

4.5 Premiers résultats photovoltaïques

Une toute première mesure de caractéristique a été obtenue au début de ma thèse, en collaboration avec Yong Zhang, chercheur au NREL [3], aux États-Unis. Ainsi l'échantillon a été réalisé dans notre laboratoire et envoyé au NREL pour la préparation du dispositif (dépôt du TCO, prise de contacts). C'est là bas qu'a été réalisée la mesure présentée dans la figure 4.5. La structure testée est composée d'un substrat ZnTe dopé p sur lequel ont été épitaxié 420 nm de ZnTe puis 85 nm de CdSe le tout non dopé. Cet échantillon était initialement un test des conditions de croissance MBE de CdSe. Il a été retenu pour un premier essai de mesure PV mais n'avait pas été optimisé dans ce but. Les contacts utilisés sont de l'Or en face arrière et de l'ITO en face avant.

On voit sur la figure 4.5 que malgré le fait que l'échantillon n'était pas vraiment optimisé pour le photovoltaïque, on observe néanmoins un comportement de diode marqué, et un rendement faible de 0.6%. Les valeurs du facteur de remplissage (FF) et de la tension circuit ouvert (V_{OC}) et de l'intensité de court-circuit (J_{SC}) sont similaires à celles observées par d'autres groupes ayant travaillé sur cette hétérojonction auparavant, même si en général une des caractéristiques est mieux dans

3. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado

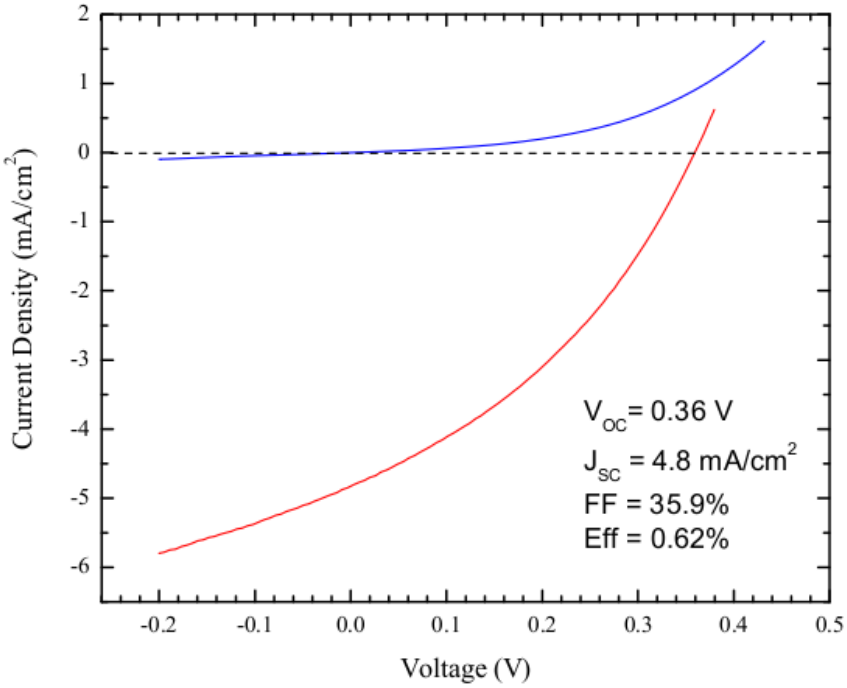


FIGURE 4.5 – Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire basée sur interface simple de ZnTe/CdSe sans aucun dopage intentionnel des couches. La courbe bleue est dans l'obscurité, la rouge sous illumination AM1.5.

chaque travail publié. Ainsi on observe un effet photovoltaïque même en l'absence de dopage dans les couches, ce qui augmente le taux de recombinaison et diminue probablement l'efficacité de collecte des porteurs.

Les résultats publiés par les autres groupes qui ont travaillé par le passé sur l'hétérojonction ZnTe/CdSe pour le photovoltaïque, avec différentes techniques de croissance et différents degrés d'aboutissement, ne dépassent jamais les 1-2% de rendement. Ainsi Buch *et al.*[93] ont réalisé en 1976 de telles structures en "close space vapor transport" en atteignent 0.8% de rendement, avec pourtant un meilleur V_{OC} (d'environ 0.6 eV) et un meilleur FF (40-50%). En 1994 Patel *et al.*[94] atteignent 1.86% sur un dispositif réalisé par évaporation thermique, avec notablement une J_{SC} de 11.6 mA/cm^2. Et finalement Wang *et al.*[88] ont réalisé en MBE sur substrat GaSb une cellule similaire, avec un rendement d'environ 1.5%. Dans leur cas le FF atteint 53%, mais le rendement semble limité par la faible J_{SC} d'environ 7.5 mA/cm^2.

À la différence de ce qui a été publié sur cette hétérojonction simple, nous sommes optimistes quant aux résultats que pourraient donner nos structures basées sur un superréseau absorbeur de type II. De cette manière il est possible de tirer parti au mieux et de manière maîtrisée des interfaces de type II. L'application photovoltaïque des superréseaux présentés dans cette thèse reste à faire, car une panne du bâti MBE m'a empêché de faire les premiers essais de cellules basées sur cette structure.

Je présente maintenant des résultats préliminaires de récentes simulations réalisées par Giovanni Altamura, doctorant du CEA Grenoble, grâce au logiciel SCAPS [4]. Ces simulations indiquent une très nette amélioration des rendements photovoltaïques avec l'ajout d'un superréseau de ZnTe/CdSe comme absorbeur par rapport à la même cellule solaire, sans superréseau. Ainsi en passant d'une structure d'hétérojonction comparable à celles présentées ci-dessus à la structure complète avec un superréseau absorbeur, on passe d'environ 6% à 18%. Cette amélioration est due en particulier à une forte augmentation du J_{SC} qui passe de 6 à 22 mA/cm^2, les autres grandeurs restant comparables, un facteur de remplissage d'environ 88% et un V_{OC} d'environ 1 eV. Dans les deux cas la structure est celle que l'on envisage avec un substrat dopé n, et le ZnTe dopé p comme matériaux transparent conducteur (à la place d'un TCO), côté soleil. Dans la simulation le superréseau est remplacé par une couche de matériau effectif ayant un gap d'1.4eV et une mobilité réduite de moitié par rapport au ZnTe et CdSe.

4. Solar Cell Capacitance Simulator, logiciel développé par le département d'électronique et de systèmes d'information (ELIS) de l'université de Gent en Belgique.[95]

On voit que beaucoup d'éléments sont ainsi réunis et qu'il devrait être possible de réaliser une cellules solaire fonctionnelle en assez peu de temps, en rassemblant les différents ingrédients qui ont été étudiés et analysés séparément. D'autant que d'autres activités photovoltaïques se développent dans le laboratoire, et que donc les compétences de prises de contact ou de mise en dispositif pourraient en bénéficier.

Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit m'a permis de présenter les différentes composantes de ma thèse, qui s'est répartie entre les axes suivants : (i) la réflexion conceptuelle sur l'apport des interfaces de type II aux structures semiconductrices pour le photovoltaïque, (ii) la croissance d'échantillons et leurs caractérisations structurales et optiques, et (iii) l'étude des interfaces de type II et de leurs effets sur la dynamique des porteurs de charges. Bien que reliée aux échantillons que j'ai réalisés, cette dernière étude a une dimension plus générale et fondamentale, qui va au-delà des expériences pour optimiser les conditions de croissance des échantillons, ou la maîtrise des interfaces. Concernant le photovoltaïque proprement dit le dernier chapitre précise les concepts de dispositifs envisagés grâce à ce travail, en écho aux concepts présentés en introduction.

Concernant la croissance par épitaxie par jets moléculaires, la particularité de ce travail est qu'il porte sur des hétérostructures composées de matériaux qui n'ont aucun atome en commun. Ils mélangent ainsi les familles des tellurures et des séléniures, et demandent pour cela une attention particulière à l'interface. Car si le ZnTe et le CdSe sont en quasi-accord de maille, les autres binaires ou ternaires qui pourraient se former résultants de croissances non-optimales auraient de graves conséquences sur la qualité des échantillons, avec des paramètres de maille qui varient très rapidement. Nous avons donc travaillé sur la caractérisation structurale fine des interfaces, ainsi que les conditions de croissance qui donnent les meilleurs résultats en optique. Cela nous a permis de conclure sur les arrangements d'atomes près des interfaces, qui semblent invariablement favoriser des liaisons Zn-Se, probablement suite à un mécanisme de substitution du Zn par le Cd.

Pour aller plus loin sur cet aspect, une perspective peut être de persister sur la recherche de conditions de croissance favorables à la réalisation d'interfaces Cd-Te, au vu des bénéfices que cela pourrait apporter pour adapter le gap du superréseau au spectre solaire (voir la section 4.3). Pour y arriver, on pourrait chercher à créer

une monocouche entière de ce matériau plutôt que juste une liaison d'interface, par exemple en réalisant plusieurs cycles d'ALE de CdTe à cet endroit.

Un autre point important à retenir de ce travail est le modèle analytique simple que nous avons développé. À travers un nombre réduit d'hypothèses de départ, ce modèle permet de rendre compte avec un bon accord du comportement des porteurs de charges au voisinage des interfaces de type II, à travers leurs propriétés de luminescence. Ce modèle est d'abord appliqué avec succès aux interfaces dans les hétérostructures CdSe/ZnTe, allant d'une interface simple jusqu'au superréseau. Il permet ainsi d'expliquer l'évolution d'un système avec le temps suite à une excitation pulsée, à la fois en termes d'intensité et d'énergie de luminescence. Pour arriver à une confirmation expérimentale de ce phénomène, nous avons dû développer une technique de d'analyse qui suit la désexcitation du système simultanément en énergie et en temps. Et cela permet de justifier un comportement de désexcitation hyperbolique, forme qui diffère des descriptions classiques, souvent exponentielles ou même biexponentielles. Par la suite, afin d'illustrer l'universalité de notre description des interfaces de type II, on montre que ce modèle ajuste aussi bien d'autres couples de matériaux ainsi que d'autres structures avec les exemples du ZnSe/ZnTe ou encore des nanofils cœur-coquille ZnO/CdTe.

Une application immédiate que permet ce modèle dans le cas d'interfaces simples (ou superréseaux grande période) entre matériaux qui présentent un alignement de type II, est d'extrapoler le décalage de bandes entre ces semiconducteurs, un paramètre fondamental lorsqu'on considère des hétérostructures. Cette détermination pourrait être généralisée à d'autres couples de matériaux présentant un alignement de type II. Voir même, en considérant que le ZnO présente un alignement en type II avec la totalité des autres II-VI, il devrait être possible de déterminer des alignements relatifs entre différents matériaux II-VI par transitivité avec le ZnO, tant que la luminescence à l'énergie de la transition n'est pas dominé par les raies de défauts.

La dernière partie du manuscrit est quant à elle plus prospective et présente les enseignements issus de cette travail en vue de réaliser un dispositif complet de cellule solaire à partir du concept développé. Elle présente ainsi en particulier les structures envisagées pour une telle cellule, et des résultats de calculs numériques permettant d'optimiser l'absorption et le gap du superréseau absorbeur. Un autre point concerne les informations sur la prise de contacts ainsi que le dopage des couches nécessaires au bon fonctionnement de ce dispositif, qui devrait être réalisable prochainement.

Mis à part la réalisation de cellules, un aspect qu'il est intéressant d'approfondir consiste en la réalisation d'expériences d'absorption ou de transmission sur des échantillons de superréseaux suffisamment épais, afin de confirmer les résultats des calculs d'absorption en liaisons fortes et de valider le concept comme absorbeur solaire. La confrontation des modulations d'absorption visibles dans les spectres calculés (voir la figure 3.11) pourrait permettre d'affiner les paramètres des simulations.

Il est aussi important de souligner que tout ce qui a été envisagé dans le cadre de cette thèse n'est pas la seule manière de tirer profit des interfaces de type II pour le photovoltaïque. Une autre approche qui parait tout aussi prometteuse serait d'adopter une structure de nanofils cœur-coquille qui présente un tel alignement de bandes. C'est une autre façon de contourner le dilemme entre épaisseur de l'absorbeur et distance jusqu'à l'interface de type II la plus proche pour dissocier les paires électron-trou créées. Or il y a une activité en cours dans notre laboratoire pour étudier la croissance de nanofils de ZnTe. Ceux-ci offriraient la possibilité, avec la croissance d'une coquille de CdSe, d'adapter le couple de matériaux étudiés ici à une nouvelle structure pour en étudier les propriétés, tout en gardant un système quasiment sans défauts. Et à plus court terme une étude de cette structuration avec d'autres couples de matériaux est envisagée. Des essais préliminaires avec ZnO/CdTe et ZnO/CdSe sont en cours.

Glossaire

- **ALE** : *Atomic layer epitaxy*, épitaxie par couches atomiques
- **APD** : *Avalanche photodiode*, photodiode à avalanche
- **CCD** : *Charge-coupled device*, dispositif à transfert de charge (capteur photosensible)
- **eV** : Électron-volt
- **FF** : *Fill factor*, facteur de remplissage
- $\mathbf{J}_{SC}$: Densité de courant de court-circuit
- **MBE** : *Molecular beam epitaxy*, épitaxie par jets moléculaires
- **PL** : Photoluminescence
- **PLE** : *Photoluminescence excitation*, excitation de la photoluminescence
- **Rheed** : *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Diffraction d'électrons haute énergie en réflexion
- **STM** : *Scanning tunneling microscopy*, microscopie à effet tunnel
- **STEM** : *Scanning transmission electron microscopy*, technique alternative utilisée sur un TEM
- **TCO** : *Transparent conducting oxyde*, oxyde transparent conducteur
- **TEM** : *Transmission electron microscopy*, microscopie électronique à transmission

— $\mathbf{V}_{OC}$: Tension de circuit ouvert

— **XAFS** : *X-ray absorption fine structure*, spectrométrie d'absorption de rayons X

— **XRD** : *X-ray diffraction*, diffraction de rayons X

Annexes - Techniques expérimentales

Épitaxie par jets moléculaires

Principe de fonctionnement

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance cristalline qui consiste à exposer un substrat aux flux moléculaires ou atomiques des différentes sources afin de les incorporer par adsorption à la surface du cristal. En chauffant le substrat à une température adaptée, les éléments adsorbées peuvent diffuser sur sa surface et être intégrés à l'échantillon dans les bons endroits pour continuer sa structure cristalline. Pour cela, la chambre de croissance doit être en ultra-vide, afin que les flux atteignent la surface de l'échantillon de façon balistique, en évitant au maximum des collisions avec d'autres particules, qui pourraient donner lieu à de l'incorporation de contaminants. Les parois de la chambre de croissance sont également refroidis à l'azote liquide, de sorte qu'ils piègent efficacement toutes les particules qui ne sont pas directement incorporés dans le cristal.

Quelques avantages de cette technique de croissance sont évidents : une vitesse de croissance lente, entre 0.1 et 0.5 nm par seconde, ce qui permet un contrôle très précis des épaisseurs déposées. La croissance est réalisée à température relativement basse (pour les matériaux II-VI), ce qui limite l'interdiffusion aux interfaces et la diffusion d'impuretés. Et enfin, le fait de travailler en ultra-vide permet l'utilisation de techniques d'analyse structurale comme le Rheed, *in situ* et pendant la croissance.

Les flux proviennent de cellules indépendantes, appelées *cellules de Knudsen*, réparties sur une demi-sphère en face de l'échantillon. Chaque cellule est constituée d'un creuset en nitrure de bore qui contient un élément pur ou un composé binaire (formé dans des conditions stœchiométriques), et également un filament de chauffage, un thermocouple et système d'obturation de l'orifice. La proximité des

cellules aux parois refroidies de la chambre ainsi qu'un système de chauffage permettent un contrôle précis de la température du matériau à sublimer, et de cette façon de la pression partielle du flux sortant de chaque cellule. Les flux peuvent être calibrés grâce à une jauge Bayard-Alpert, qui mesure une pression de flux ("Beam equivalent pressure") déterminée grâce au courant que créent les molécules ionisées qui passent entre les électrodes de la jauge.

Ces flux suivent la loi d'Arrhénius, une loi empirique très générale, qui relie dans ce cas la température du creuset à la pression partielle de l'élément sublimé comme ceci :

$$P \propto e^{-E_a/k_B T}$$

où E_a est une énergie d'activation spécifique à chaque matériau, k_B la constante de Bolzmann et T la température du creuset.

Un autre paramètre très important à contrôler en MBE est la température du substrat. Celui-ci détermine la probabilité des particules incidentes soit à être désorbées de la surface et ainsi perdues pour la croissance, soit d'être intégrées au cristal, ou encore de rester piégé sur la surface sans suffisamment d'énergie thermique pour atteindre les sites de nucléation. À une température d'échantillon trop élevée, la croissance ralentit, signe qu'une partie significative du flux est désorbé, et il y a un risque de former des lacunes, ou autres défauts dus à un manque d'éléments plus volatils. Si au contraire, la température est trop basse, on pourrait former des agrégats ou défauts d'empilement sur l'échantillon et perturber sa cristallinité. Il est donc nécessaire d'adapter la température de croissance de sorte de trouver un compromis entre ces deux situations extrêmes, jouer entre une certaine mobilité des atomes à la surface et trop de désorption. Mais on peut aussi s'en servir volontairement : une très basse température peut conduire à des dépôts amorphes, et à l'inverse une température plus élevée de croissance peut être utilisée pour lisser la surface, ou même désorber une couche déposée.

Diffraction d'électrons haute énergie en réflexion (RHEED)

La diffraction d'électrons haute énergie en réflexion (appelé Rheed dans le manuscrit, pour Reflection High Energy Electron Diffraction), est une technique qui permet de contrôler *in situ* et au cours de la croissance d'un échantillon l'état de sa surface et la vitesse de croissance. Le principe consiste à envoyer un faisceau collimaté d'électrons de haute énergie en incidence rasante sur l'échantillon. Ils sont ensuite diffractés en réflexion vers un écran (en verre contenant du plomb de façon à arrêter les électrons) recouvert d'une pellicule de phosphore. Le phosphore

luminesce lorsqu'il est excité par des électrons et de cette façon, nous pouvons voir de manière non destructive ce qui se passe à la surface de l'échantillon à l'échelle atomique. La longueur d'onde des électrons accélérés à 30 keV est d'environ

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = 0.07\text{Å}$$

Les électrons sont donc sensibles aux petits détails de la surface, comme une couche atomique qui n'est pas terminée, mais pas aux marches ou rugosités à plus grande échelle. Et en raison de l'incidence rasante, les électrons pénètrent aussi seulement le matériau sur les quelques premières monocouches atomiques, donnant des informations très localisées sur cette zone de l'échantillon.

En interprétant la figure de diffraction, nous pouvons obtenir des informations sur la morphologie de la surface. En effet, la figure de diffraction d'une surface complètement plane et donc bidimensionnelle est composé de tiges 1D qui sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Une figure composée de tiges fines est donc signe d'une bonne préparation de surface, tandis que l'apparition de modulations le long des tiges ou même le passage à une figure de diffraction tachetée sont le signe de petites irrégularités ou d'une croissance 3D, avec formation d'îlots par exemple. La distance entre les tiges est inversement proportionnelle à la distance entre les plans atomiques orthogonaux à la surface de l'échantillon. Ainsi, suivre l'évolution de cette distance nous permet théoriquement de connaître l'état de relaxation ou de déformation d'un matériau sur un autre (comme ce qui est présenté dans la figure 2.10).

Une autre possibilité que nous avons utilisé, consiste à suivre les variations périodiques d'intensité du faisceau diffracté pour surveiller la vitesse de croissance. L'idée est que l'intensité du faisceau réfléchi dépend du taux de remplissage de la couche atomique qui est en cours de construction à la surface, comme illustré par le schéma 6. Ainsi un couche entièrement remplie réfléchira mieux les électrons qu'une couche à demi-remplie, qui correspond au maximum de rugosité, donc au minimum d'intensité réfléchie. A noter une caractéristique importante, ces oscillations ne sont pas périodiques avec le paramètre de maille mais avec les monocouches atomiques. Dans le cas d'un cristal de zinc-blende, un paramètre de maille correspond à deux monocouches atomiques, car après la moitié d'un maillage, les atomes dans le plan sont les mêmes qu'au début, seulement décalés d'un demi axe le long de [100] ou [010] (voir figure 7).

Dans notre installation, que nous avons une caméra braquée sur l'écran de phosphore qui envoie les images à un ordinateur, où ils peuvent être analysées grâce au logiciel Anarheed, développé dans l'équipe par Yoann Curé. Ceci nous

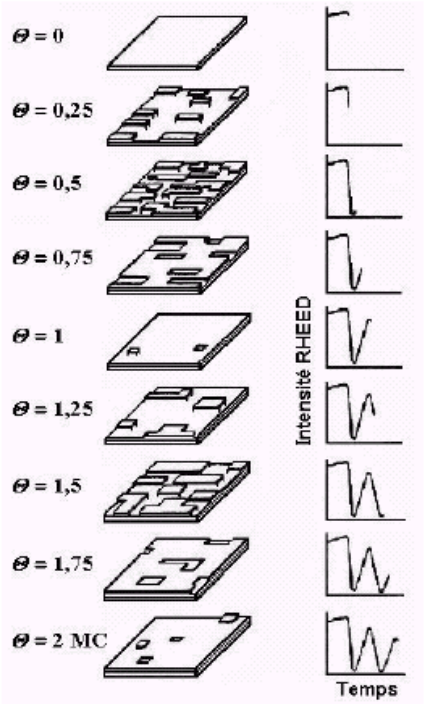


FIGURE 6 – Variations de l'intensité du diagramme Rheed en fonction de l'état de la surface pendant la croissance. Θ représente le taux de remplissage d'une monocouche et aussi le numéro de cette monocouche.[96]

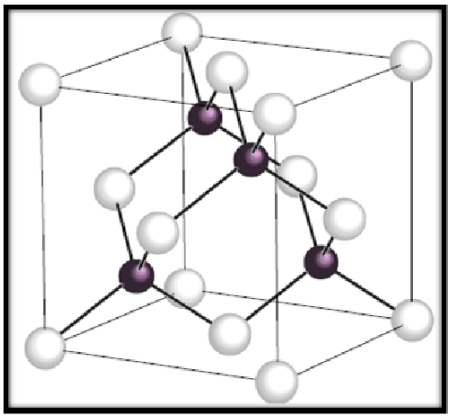


FIGURE 7 – Structure blende de zinc d'un composé binaire, comme par exemple ZnTe ou CdSe dans cette thèse. Le plan d'atomes blanc centrés sur les faces est identique aux aux plans d'atomes sur les sommets, seulement décalés d'une demi axe selon [100] ou [010].[59]

aide grandement lorsqu'il s'agit d'extraire la vitesse de croissance et les variations relatives du paramètre de maille hors du plan.

Il existe aussi un tout autre type d'informations que l'on obtient grâce au Rheed. Il s'agit des reconstructions de surface, dont on peut voir des exemples dans les figures 2.2 et 2.5. Un plan d'atomes à la surface d'un cristal n'aura pas le même environnement symétrique qu'à l'intérieur de celui-ci. Les atomes dont toutes les liaisons ne sont pas satisfaites vont avoir tendance à se réorganiser de manière à minimiser leur énergie en formant un nouvel arrangement, de nouveau périodique mais ne respectant pas la même périodicité que les atomes dans le cristal, mais plutôt un multiple entier de celle-ci. Et comme l'espace réciproque inverse les distances on observe au contraire des tiges nouvelles moins espacées apparaître entre les tiges qui correspondent au paramètre de maille du matériau.

En considérant l'exemple du CdSe terminé Se qui présente une reconstruction (2x1) comme c'est le cas dans la figure 2.5, cela signifie que l'on observe l'apparition d'une raie supplémentaire entre les tiges déjà présentes dans une des directions principales. Cela correspond ainsi à un réarrangement des liaisons pendantes à la surface de sorte qu'il n'y qu'un atome de Se toutes les deux mailles selon cette direction.

Plus d'informations sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires ainsi que les techniques qui l'accompagnent, vous pouvez consulter le livre de Herman et Sitter intitulé Molecular Beam Epitaxy : Fundamentals and Current Status[97].

Photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation de matériaux semiconducteurs ou isolants par excitation laser, où l'on analyse la luminescence émise par l'échantillon pour revenir à l'équilibre. L'excitation se fait par l'absorption de photons qui ont une énergie plus grande que la bande interdite du matériau à étudier, de sorte d'amener des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction, et ainsi de créer des paires électron-trou, liés ou non dépendant des cas de figure. Ceux-ci vont ensuite se recombiner en fonction des propriétés du matériau, de sorte qu'une analyse du spectre émis nous renseigne sur sa qualité et ses propriétés.

Il s'agit ainsi d'une signature du matériau et des phénomènes physiques qui y prennent place. La principale difficulté étant d'être en mesure d'interpréter les

différentes contributions sur un spectre et de déterminer leur origine. Pour obtenir le signal le plus clair et intense possible, et éviter des effets négatifs tels que l'élargissement thermique des raies, les mesures de PL sont généralement effectués à très basse température, dans un cryostat à hélium liquide. À basse température, la PL est particulièrement sensible aux défauts dans le matériau, ce qui en fait une bonne sonde pour étudier la qualité d'une croissance.

Pour identifier les raies obtenues sur un spectre on procède généralement à une étude de cette luminescence en fonction de la puissance d'excitation ou de la température, ce qui permet de comparer les comportements aux modèles attendus. Une autre information que l'on peut obtenir vient de l'aspect cinétique des recombinaisons. On parle dans ce cas de PL résolue en temps, et l'excitation se fait alors par des impulsions laser extrêmement brèves (environ 200 fs), suites auxquelles il est possible d'enregistrer l'évolution temporelle de cette désexcitation, sur des échelles de temps de quelques picosecondes à des centaines de nanosecondes.

Un outil de choix pour obtenir à la fois les informations spectrales et temporelles d'une désexcitation radiative est la *Streak camera*. Dans celle-ci le spectre lumineux à enregistrer est converti en flux d'électrons grâce à une photocathode, qui à sont tour passe dans un champ électrique variable ce qui permet de différencier les temps d'arrivée des photons initiaux. Ces électrons arrivent ensuite sur un écran phosphorescent, et provoquent à cet endroit de l'émission de lumière qui sera enregistrée par des détecteurs type CCD. La Streak camera permet ainsi d'obtenir une image 2D du signal, avec sur un axe l'énergie et l'autre axe le temps, et en échelle de couleurs l'intensité du signal (voir la figure 3.16 pour un exemple).

L'avantage de cette caméra est bien sûr de traiter ensemble et simultanément les aspects temporels et spectraux d'un signal de luminescence. Elle présente aussi une excellente résolution temporelle, qui permet de d'aller bien au delà des possibilités des APD, au détriment par contre de sa sensibilité, qui est assez faible. C'est pour cette dernière raison que nous avons néanmoins en général privilégié l'utilisation des APD, même si la technique que nous avons développée (voir la section 3.1.4) pour avoir à la fois les informations temporelle et spectrale et beaucoup plus lourde à mettre en œuvre.

Pour une description détaillée de la physique derrière l'optique des semiconducteurs, ainsi que les principes de fonctionnement des différentes méthodes, un ouvrage de référence en la matière est Semiconductor Optics de Klingshirn[98].

Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (haute résolution) est un puissant moyen d'obtenir des informations structurales sur un échantillon, à travers des analyses de paramètres de maille. Un ouvrage qui regroupe les informations pour approfondir les caractérisations de matériaux cristallins par diffraction de rayons X est le suivant : High Resolution X-Ray Diffractometry And Topography de Bowen et Tanner[99].

Publications

Daniel Mourad, Jan-Peter Richters, Lionel Gérard, Régis André, Joël Bleuse and Henri Mariette *Determination of valence-band offset at cubic CdSe/ZnTe type-II heterojunctions : A combined experimental and theoretical approach* Physical Review B 86, 195308 (2012)

Soline Boyer-Richard, Cédric Robert, Lionel Gérard, Jan-Peter Richters, Régis André, Joël Bleuse, Henri Mariette, Jacky Even and Jean-Marc Jancu *Atomistic simulations of the optical absorption of type-II CdSe/ZnTe superlattices* Nanoscale Research Letters 7, 543 (2012)

H. Benallali, K. Hoummada, M. Descoins, P. Rueda-Fonseca, L. Gerard, E. Bellet-Amalric, S. Tatarenko, K. Kheng, D. Mangelinck *Nature of the ZnSe/GaAs interface investigated by atom probe tomography* Scripta Materialia 69, 7, 505 (2013)

L. Gérard, J. Bocquel, J.P. Richters, P.M. Koenraad, J. Bleuse, R. André, H. Mariette *Structural and optical properties of CdSe/ZnTe multiple quantum wells* à publier

Abstract

This work focuses on the study of II-VI semiconductor heterostructures with type II band alignments, especially in the form of superlattices. This is a system that can be promising for photovoltaic applications, and my work is presented in this perspective. Thus the first part deals with a conceptual reflection on the contribution of type II interfaces for photovoltaics.

In a second step I present a study on the growth of CdSe and ZnTe by molecular beam epitaxy on various substrates. These materials are particularly interesting and suitable for this application because they have a direct bandgap, are almost lattice-matched, present a type II band alignment, and CdSe shows a bandgap compatible with the solar spectrum. In addition, a structure based on a very short-period superlattice of these materials allows to create a solar absorber with adjustable properties which can approach the ideal absorber, and with intrinsically fitted contacts. But in return we have to deal with binary semiconductors which have no atoms in common, so that the growth of samples with specific thicknesses close to the monolayer is challenging. For this reason we conducted a detailed study at the interfaces through analysis of X-ray diffraction and transmission electron microscopy, which allows us to conclude on the chemical nature of the atoms near the interfaces.

This is followed by a detailed spectroscopy study on the effects of type II interfaces on the charge carriers through their energy and recombination dynamics. We have developed an analytical model that allows to precisely adjust all the features observed in relation to these interfaces, and shows a very efficient charge separation mechanism. We show later that these effects are inherent characteristics of all interfaces of type II, regardless of materials and structures, and that they allow us to accurately extract the values of band offsets between different materials with type II band alignments.

The last chapter finally deals with the development of photovoltaic cells based on the concepts studied in this thesis. It addresses in particular the device struc-

tures we thought of and our first results of efficiency measurements from solar cells formed by semiconductor heterostructures with this type of band alignment.

Bibliographie

[1] M. Direcção Geral de Energia e Geologia, "Energias renováveis - estatísticas rápidas, fevereiro de 2011," Feb. 2011.

[2] T. M. Clarke and J. R. Durrant, "Charge photogeneration in organic solar cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6736–6767, 2010.

[3] E. T. Yu, M. C. Phillips, J. O. McCaldin, and T. C. McGill, "Measurement of the CdSe/ZnTe valence band offset by x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 9, no. 4, pp. 2233–2237, 1991.

[4] D. Biswas, N. Debbar, P. Bhattacharya, M. Razeghi, M. Defour, and F. Omnes, "Conduction- and valence-band offsets in GaAs/Ga0.51In0.49P single quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 56, p. 833, Feb. 1990.

[5] D. V. Lang, M. B. Panish, F. Capasso, J. Allam, R. A. Hamm, A. M. Sergent, and W. T. Tsang, "Measurement of heterojunction band offsets by admittance spectroscopy : InP/Ga0.47In0.53As," *Applied Physics Letters*, vol. 50, p. 736, Mar. 1987.

[6] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions," *Nature*, vol. 423, p. 626–628, June 2003.

[7] S.-H. Wei and A. Zunger, "Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 16, pp. 2011–2013, 1998.

[8] M. Yang and B. Bennett, "InAs/GaSb infrared photovoltaic detector at 77 k," *Electronics Letters*, vol. 30, no. 20, pp. 1710–1711, 1994.

[9] V. Khranovskyy, A. M. Glushenkov, Y. Chen, A. Khalid, H. Zhang, L. Hultman, B. Monemar, and R. Yakimova, "Crystal phase engineered quantum wells in ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 215202, May 2013.

[10] Z. Wu, Y. Zhang, J. Zheng, X. Lin, X. Chen, B. Huang, H. Wang, K. Huang, S. Li, and J. Kang, "An all-inorganic type-II heterojunction array with nearly

full solar spectral response based on ZnO/ZnSe core/shell nanowires," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 6020–6026, Apr. 2011.

[11] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, "Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures," *Physical Review B*, vol. 80, p. 245325, Dec. 2009.

[12] H. Tuffigo, N. Magnea, H. Mariette, A. Wasiela, and Y. Merle d'Aubigné, "Optical investigation of a strain-induced mixed type-i–type-II superlattice system : CdTe/Cd_{1-x}Zn_{x}Te," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 14629–14637, June 1991.

[13] E. Deleporte, J. M. Berroir, C. Delalande, N. Magnea, H. Mariette, J. Allegre, and J. Calatayud, "Excitonic effects in separate-confinement quantum-well heterostructures CdTe/(Cd,Zn)Te," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 6305–6308, Mar. 1992.

[14] B. Deveaud, F. Clerot, A. Regreny, R. Planel, and J. M. Gerard, "Ultrafast electron transfer in type II GaAs/AlAs superlattices by femtosecond luminescence," *Annales De Physique*, vol. 20, pp. 215–227, June 1995.

[15] P. Würfel, *Physics of Solar Cells : From Principles to New Concepts*. Dec. 2007.

[16] Miller, Yablonovitch, and Kurtz, "Intense internal and external fluorescence as solar cells approach the shockley queisser efficiency limit.".

[17] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.

[18] T. Zdanowicz, T. Rodziewicz, and M. Zabkowska-Waclawek, "Theoretical analysis of the optimum energy band gap of semiconductors for fabrication of solar cells for applications in higher latitudes locations," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 87, no. 1-4, pp. 757 – 769, 2005. International Conference on Physics, Chemistry and Engineering.

[19] A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. M. Millunchick, R. D. Twesten, and E. D. Jones, "Lateral superlattice solar cells," *AIP Conference Proceedings*, vol. 404, no. 1, pp. 303–308, 1997.

[20] A. Mascarenhas, ed., *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys*. Springer US, Jan. 2002.

[21] Y. Zhang, Wang, and A. Mascarenhas, ""Quantum coaxial cables" for solar energy harvesting," *Nano Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1264–1269, 2007. PMID : 17408302.

[22] R. André, J. Bleuse, and H. Mariette, "HETEROSTRUCTURE SEMICONDUCTRICE ET CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE COMPRENANT UNE TELLE HETEROSTRUCTURE."

[23] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics.* New York ; London : Harcourt College Publishers, 1976.

[24] R. Scholz, J.-M. Jancu, F. Beltram, and F. Bassani, "Calculation of electronic states in semiconductor heterostructures with an empirical spds* tight-binding model," *physica status solidi (b)*, vol. 217, no. 1, p. 449–460, 2000.

[25] F. Sacconi, A. Di Carlo, P. Lugli, M. Stadele, and J. Jancu, "Full band approach to tunneling in MOS structures," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 51, no. 5, pp. 741–748, 2004.

[26] J.-M. Jancu, J.-C. Girard, M. O. Nestoklon, A. Lemaître, F. Glas, Z. Z. Wang, and P. Voisin, "STM images of subsurface mn atoms in GaAs : evidence of hybridization of surface and impurity states," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 196801, Nov. 2008.

[27] J.-M. Jancu and P. Voisin, "Tetragonal and trigonal deformations in zinc-blende semiconductors : A tight-binding point of view," *Physical Review B*, vol. 76, p. 115202, Sept. 2007.

[28] T. B. Boykin and P. Vogl, "Dielectric response of molecules in empirical tight-binding theory," *Physical Review B*, vol. 65, p. 035202, Dec. 2001.

[29] S. Boyer-Richard, C. Robert, L. Gérard, J.-P. Richters, R. André, J. Bleuse, H. Mariette, J. Even, and J.-M. Jancu, "Atomistic simulations of the optical absorption of type-II CdSe/ZnTe superlattices," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, p. 543, Oct. 2012.

[30] L. Ouyang, J. Fan, S. Wang, X. Lu, Y.-H. Zhang, X. Liu, J. Furdyna, and D. J. Smith, "Microstructural characterization of thick ZnTe epilayers grown on GaSb, InAs, InP and GaAs (100) substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 330, pp. 30–34, Sept. 2011.

[31] I. P. Smorchkova and N. Samarth, "Observation of a two-dimensional electron gas in modulation-doped ZnTe/CdSe quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 24, pp. 3193–3195, 1998.

[32] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors.* Wiley, Apr. 2005.

[33] N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna, S. B. Qadri, Y. R. Lee, A. K. Ramdas, and N. Otsuka, "Growth of cubic (zinc blende) CdSe by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 54, no. 26, pp. 2680–2682, 1989.

[34] K. Lott, O. Volobujeva, A. Öpik, T. Nirk, L. Türn, and M. Nõges, "High temperature electrical conductivity in donor-doped II–VI compounds," *physica status solidi (c)*, vol. 0, no. 2, p. 618–621, 2003.

[35] F. Fuchs, K. Kheng, P. Koidl, and K. Schwarz, "Fermi-edge singularity in degenerate n-type bulk InAs," *Physical Review B*, vol. 48, no. 11, pp. 7884–7888, 1993.

[36] J. M. Moison, C. Guille, and M. Bensoussan, "Commensurate and incommensurate phase transitions of the (001) InAs surface under changes of bulk lattice constant, as chemical potential, and temperature," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, p. 2555–2558, June 1987.

[37] P. Grabs, G. Richter, R. Fiederling, C. R. Becker, W. Ossau, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, W. Weigand, E. Umbach, I. V. Sedova, and S. V. Ivanov, "Molecular-beam epitaxy of (Cd,Mn)Se on InAs, a promising material system for spintronics," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 20, pp. 3766–3768, 2002.

[38] V. Kaygorodov, I. Sedova, S. Sorokin, A. Sitnikova, O. Nekrutkina, T. Shubina, A. Toropov, V. Sorokin, and S. Ivanov, "Molecular beam epitaxy of low-strained CdSe/CdMgSe heterostructures on InAs(001) substrates," *physica status solidi (b)*, vol. 229, no. 1, p. 19–23, 2002.

[39] R. Najjar, R. André, H. Boukari, H. Mariette, and S. Tatarenko, "Intensity beats on RHEED oscillations during MBE growth of ZnTe," *Surface Science*, vol. 602, no. 3, pp. 744 – 746, 2008.

[40] S. Tatarenko, B. Daudin, and D. B.-L. Cunff, "Zn and te desorption from the (100) ZnTe surface," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 14, pp. 1773–1775, 1995.

[41] R. D. Feldman, R. F. Austin, P. M. Bridenbaugh, A. M. Johnson, W. M. Simpson, B. A. Wilson, and C. E. Bonner, "Effects of zn to te ratio on the molecular-beam epitaxial growth of ZnTe on GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 3, pp. 1191–1195, 1988.

[42] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, S. Koleśnik, T. Dietl, B. Barbara, and D. Dufeu, "Carrier-induced ferromagnetism in p-zn_{1-x}mn_{x}te," *Physical Review B*, vol. 63, p. 085201, Feb. 2001.

[43] H. Luo, N. Samarth, F. C. Zhang, A. Pareek, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, K. Mahalingam, N. Otsuka, W. C. Chou, A. Petrou, and S. B. Qadri, "Molecular beam epitaxy of a low strain II–VI heterostructure : ZnTe/CdSe," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 1783–1785, Apr. 1991.

[44] Y. M. Park, R. Andre, J. Kasprzak, L. S. Dang, and E. Bellet-Amalric, "Molecular beam epitaxy of CdSe epilayers and quantum wells on ZnTe substrate," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 16, pp. 6946 – 6950, 2007.

[45] I. C. Robin, R. André, H. Mariette, S. Tatarenko, L. S. Dang, J. Bleuse, E. Bellet-Amalric, and J. M. Gérard, "Control of the two-dimensional–three-

dimensional transition of self-organized CdSe/ZnSe quantum dots," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 1116–1118, Aug. 2005.

[46] C. Bodin, J. Cibert, W. Grieshaber, L. Si Dang, F. Marcenat, A. Wasiela, P. H. Jouneau, G. Feuillet, D. Hervé, and E. Molva, "Growth, structural, and optical properties of II–VI layers : (001) CdMnTe grown by molecular–beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, pp. 1069–1081, Feb. 1995.

[47] M. C. Tamargo, J. L. d. Miguel, D. M. Hwang, and H. H. Farrell, "Structural characterization of GaAs/ZnSe interfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 6, no. 2, pp. 784–787, 1988.

[48] J. M. Hartmann, G. Feuillet, M. Charleux, and H. Mariette, "Atomic layer epitaxy of CdTe and MnTe," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 6, pp. 3035–3041, 1996.

[49] O. de Melo, C. Vargas-Hernandez, and I. Hernandez-Calderon, "Strain relaxation during the layer by layer growth of cubic CdSe onto ZnSe," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 43–45, Jan. 2003.

[50] I.-C. Robin, *Croissance et contrôle de l'émission spontanée de boîtes quantiques semiconductrices CdSe/ZnSe placées en microcavités optiques.* PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Oct. 2005.

[51] K. Pinardi, U. Jain, S. C. Jain, H. E. Maes, R. Van Overstraeten, and M. Willander, "Critical thickness and strain relaxation in lattice mismatched II–VI semiconductor layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 4724–4733, May 1998.

[52] M. Averous, D. Bertho, D. Boiron, P. Boring, T. Cloitre, C. Jouanin, P. Lefebvre, and B. Ponga, "Hetero- and multi-quantum well structures in wide-gap II-VI semiconductors," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 6, p. A1, Sept. 1991.

[53] H. Mariette, F. Dal'bo, N. Magnea, G. Lentz, and H. Tuffigo, "Optical investigation of confinement and strain effects in CdTe/Cd_{1-x}Zn_{x}Te single quantum wells," *Physical Review B*, vol. 38, pp. 12443–12448, Dec. 1988.

[54] V. Glazov and A. Pashinkin, "Thermal expansion and heat capacity of GaAs and InAs," *Inorganic Materials*, vol. 36, no. 3, pp. 225–231, 2000.

[55] D. J. Dunstan, S. Young, and R. H. Dixon, "Geometrical theory of critical thickness and relaxation in strained-layer growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 6, pp. 3038–3045, 1991.

[56] V. H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Jedrecy, A. Waldhauer, S. Tatarenko, and P. H. Jouneau, "ZnTe/GaAs(001) : growth mode and strain evolution during the early stages of molecular-beam-epitaxy heteroepitaxial growth," *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 10607–10612, Apr. 1993.

[57] J. Eymery, B. Daudin, D. B.-L. Cunff, N. Boudet, and S. Tatarenko, "Anisotropic relaxation during the first stages of the growth of ZnTe/(001) CdTe strained layers studied by reflection high energy electron diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 25, pp. 3456–3458, 1995.

[58] F. Tinjod, *Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2003.

[59] R. Najjar, *Epitaxie de semiconducteurs II-VI : ZnTe/ZnSe et CdTe :Se Etude du confinement électronique de type-II et du dopage isoélectronique.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.

[60] R. J. Thomas, M. S. Boley, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, C. Parks, A. K. Ramdas, J. Han, M. Kobayashi, and R. L. Gunshor, "Raman and modulated-reflectivity spectra of a strained pseudomorphic ZnTe epilayer on InAs under pressure," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 2181–2184, Jan. 1994.

[61] J.-B. Rodriguez, *Superréseaux InAs/GaSb réalisés par épitaxie par jets moléculaires pour photodétection à 300 K dans le moyen-infrarouge.* PhD thesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, July 2005.

[62] A. C. Ugural and S. K. Fenster, *Advanced strength and applied elasticity.* Prentice Hall PTR, Jan. 2003.

[63] B. I. Miller, U. Koren, M. G. Young, and M. D. Chien, "Strain-compensated strained-layer superlattices for 1.5 μm wavelength lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 58, p. 1952, May 1991.

[64] H. Mariette, N. Magnea, and H. Tuffigo, "Optical investigation of CdTe/CdZnTe heterostructures," *Physica Scripta*, vol. 1991, p. 204, Jan. 1991.

[65] Y. Kotsar, B. Doisneau, E. Bellet-Amalric, A. Das, E. Sarigiannidou, and E. Monroy, "Strain relaxation in GaN/AlxGa1-xN superlattices grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 033501, Aug. 2011.

[66] K. M. Kemner, B. A. Bunker, A. J. Kropf, H. Luo, N. Samarth, J. K. Furdyna, M. R. Weidmann, and K. E. Newman, "Atomic rearrangement at ZnTe/CdSe interfaces," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 14327–14335, Nov. 1994.

[67] S. Tatarenko, P. H. Jouneau, K. Saminadayar, and J. Eymery, "Investigation of the epitaxial growth mechanism of ZnTe on (001) CdTe," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, p. 3104, Apr. 1995.

[68] T. Gleim, L. Weinhardt, T. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, P. Grabs, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, B. Richter, A. Fleszar, and H.-P. Steinrück, "Energy level alignment at zinc blende Cd(Mn)Se/ZnTe/InAs(100) interfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 20, pp. 3813–3815, 2002.

[69] J. Bocquel, *Atomic scale exploration of natural and self-assembled quantum structures*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2013.

[70] A. Maksimov, S. Zaitsev, I. Tartakovskii, V. Kulakovskii, N. Gippius, D. Yakovlev, W. Ossau, G. Reuscher, A. Waag, and G. Landwehr, "Kinetics of radiative recombination in strongly excited ZnSe/BeTe superlattices," *physica status solidi (b)*, vol. 221, no. 1, p. 523–527, 2000.

[71] F. Stern, "Self-consistent results for n-type si inversion layers," *Phys. Rev. B*, vol. 5, p. 4891–4899, June 1972.

[72] M. H. Degani and G. A. Farias, "Exciton binding energy in type-II heterojunctions," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 11701–11707, Dec. 1990.

[73] S. B. Nam, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. J. Almassy, T. C. Collins, and C. M. Wolfe, "Free-exciton energy spectrum in GaAs," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 761–767, Jan. 1976.

[74] N. N. Ledentsov, J. Böhrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, S. V. Ivanov, B. Y. Meltser, S. V. Shaposhnikov, I. N. Yassievich, N. N. Faleev, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, "Radiative states in type-II GaSb/GaAs quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 14058–14066, Nov. 1995.

[75] J. S. Blakemore, *Semiconductor Statistics*. Dover Publications, Incorporated, 2002.

[76] G. G. Zegrya and A. D. Andreev, "Mechanism of suppression of auger recombination processes in type-II heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 2681–2683, Oct. 1995.

[77] V. A. Shuvayev, I. L. Kuskovsky, L. I. Deych, Y. Gu, Y. Gong, G. F. Neumark, M. C. Tamargo, and A. A. Lisyansky, "Dynamics of the radiative recombination in cylindrical nanostructures with type-II band alignment," *Physical Review B*, vol. 79, p. 115307, Mar. 2009.

[78] D. Mourad, J.-P. Richters, L. Gérard, R. André, J. Bleuse, and H. Mariette, "Determination of valence-band offset at cubic CdSe/ZnTe type-II heterojunctions : A combined experimental and theoretical approach," *Physical Review B*, vol. 86, p. 195308, Nov. 2012.

[79] Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, vol. Group III, 17, subvolume b. Ed. Springer Verlag Berlin, 1982.

[80] "Landolt-bornstein : Numerical data and functional relationships in science and technology,"

[81] Collaboration : Authors and editors of the volumes III/17B-22A-41B, "Cadmium selenide (CdSe) exciton energies, hexagonal modification," in *II-VI and*

I-VII Compounds ; Semimagnetic Compounds (O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, eds.), vol. 41B, pp. 1–7, Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag.

[82] P. Dawson, B. A. Wilson, C. W. Tu, and R. C. Miller, "Staggered band alignments in AlGaAs heterojunctions and the determination of valence–band offsets," *Applied Physics Letters*, vol. 48, pp. 541–543, Feb. 1986.

[83] O. Ostinelli, G. Almuneau, and W. Bächtold, "Photoluminescence and band offset of type-II AlGaAsSb/InP heterostructures," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, p. 681, May 2006.

[84] J. P. Loehr, "Improved effective-bond-orbital model for superlattices," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 5429–5434, Aug. 1994.

[85] S. Adachi, "Cubic cadmium selenide," in *Handbook on Physical Properties of Semiconductors*, pp. 311–328, Springer US, 2004.

[86] C. Weisbuch, "Luminescence of excitons in semiconductors : Recent progress on exciton-polarizations and 2-d structures," *Journal of Luminescence*, vol. 24–25, Part 1, pp. 373–380, Nov. 1981.

[87] J. L. Merz, "Isoelectronic oxygen trap in ZnTe," *Physical Review*, vol. 176, pp. 961–968, Dec. 1968.

[88] S. Wang, D. Ding, R. Scott, J. Chen, M. DiNezza, X. Liu, J. Furdyna, and Y.-H. Zhang, "CdSe/ZnTe heterojunction solar cells grown on GaSb," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, pp. 001654 –001656, June 2009.

[89] F. Buch, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, "Photovoltaic properties of five II-VI heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 1596–1602, Apr. 1977.

[90] R. K. Swank, "Surface properties of II-VI compounds," *Phys. Rev.*, vol. 153, p. 844–849, Jan. 1967.

[91] W. Melitz, J. Shen, S. Lee, J. S. Lee, A. C. Kummel, R. Droopad, and E. T. Yu, "Scanning tunneling spectroscopy and kelvin probe force microscopy investigation of fermi energy level pinning mechanism on InAs and InGaAs clean surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 023711, July 2010.

[92] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 4729, Nov. 1977.

[93] F. Buch, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, "Photovoltaic properties of n-CdSe/p-ZnTe heterojunctions," *Applied Physics Letters*, vol. 28, pp. 593–595, May 1976.

[94] N. G. Patel, C. J. Panchal, K. K. Makhija, P. G. Patel, and S. S. Patel, "Fabrication and characterization of ZnTe/CdSe thin film solar cells," *Crystal Research and Technology*, vol. 29, no. 2, p. 247–252, 1994.

[95] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 527–532, Feb. 2000.

[96] B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen, and B. Bolger, "RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth – from multiple scattering to band offsets," *Surface Science*, vol. 168, no. 1-3, pp. 423 – 438, 1986.

[97] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy : Fundamentals and Current Status*. Springer London, Limited, Jan. 2012.

[98] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*. Springer, 2005.

[99] D. K. Bowen and B. K. Tanner, *High Resolution X-Ray Diffractometry And Topography*. CRC Press, Nov. 2005.

Ce travail porte sur l'étude d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI à alignement de bandes de type II, en particulier sous forme de superréseaux. Il s'agit d'un système prometteur pour une application photovoltaïque, et c'est dans cette optique qu'est orienté ce travail. Une première partie traite ainsi d'une réflexion conceptuelle sur l'apport des interfaces de type II au photovoltaïque.

La deuxième partie porte sur l'étude de la croissance de CdSe et ZnTe par épitaxie par jets moléculaires, sur différents substrats. Ces matériaux sont particulièrement intéressants et adaptés pour cette application car ils ont un gap direct, quasiment le même paramètre de maille, un alignement de bandes de type II, et le CdSe une bande interdite compatible avec le spectre solaire. De plus une structure basée sur un superréseau très courte période de ces matériaux permet de créer un absorbeur solaire aux propriétés modulables, qui peut s'approcher de l'absorbeur idéal, avec des contacts intrinsèquement adaptés. En contrepartie il s'agit de semiconducteurs binaires qui n'ont aucun atome en commun, de sorte que la croissance d'échantillons avec des épaisseurs précises à la monocouche près constitue un vrai défi. Pour cette raison nous avons procédé à une étude fine des interfaces grâce à des analyses de diffraction de rayons X et de microscopie en transmission, qui nous permet de conclure sur la nature chimique des atomes à proximité des interfaces.

Vient ensuite une étude poussée de spectroscopie sur les effets des interfaces de type II sur les porteurs de charges, à travers leur énergie et cinétique de recombinaison. Nous avons développé un modèle analytique qui permet d'ajuster précisément toutes les caractéristiques observées en relation avec ces interfaces, et qui témoigne d'un mécanisme de séparation des charges très efficace. Nous montrons par la suite que ces effets observés sont des caractéristiques intrinsèques de toutes les interfaces de type II, indépendamment des matériaux et des structures, et que ceux-ci nous permettent d'extraire avec précision les valeurs des décalages de bandes entre différents matériaux à alignement de type II.

Le dernier chapitre traite finalement du développement de cellules photovoltaïques basées sur les concepts étudiés dans cette thèse. Il aborde notamment les structures de dispositifs envisagées ainsi que nos premiers résultats de rendements de cellules basées sur des hétérostructures de semiconducteurs avec cet alignement de bandes.