

Hétérostructures de semiconducteurs II-VI à alignements de bandes de type II pour le photovoltaïque

Soutenance de thèse

Lionel GERARD

Groupe CEA-CNRS "Nanophysique et Semiconducteurs"

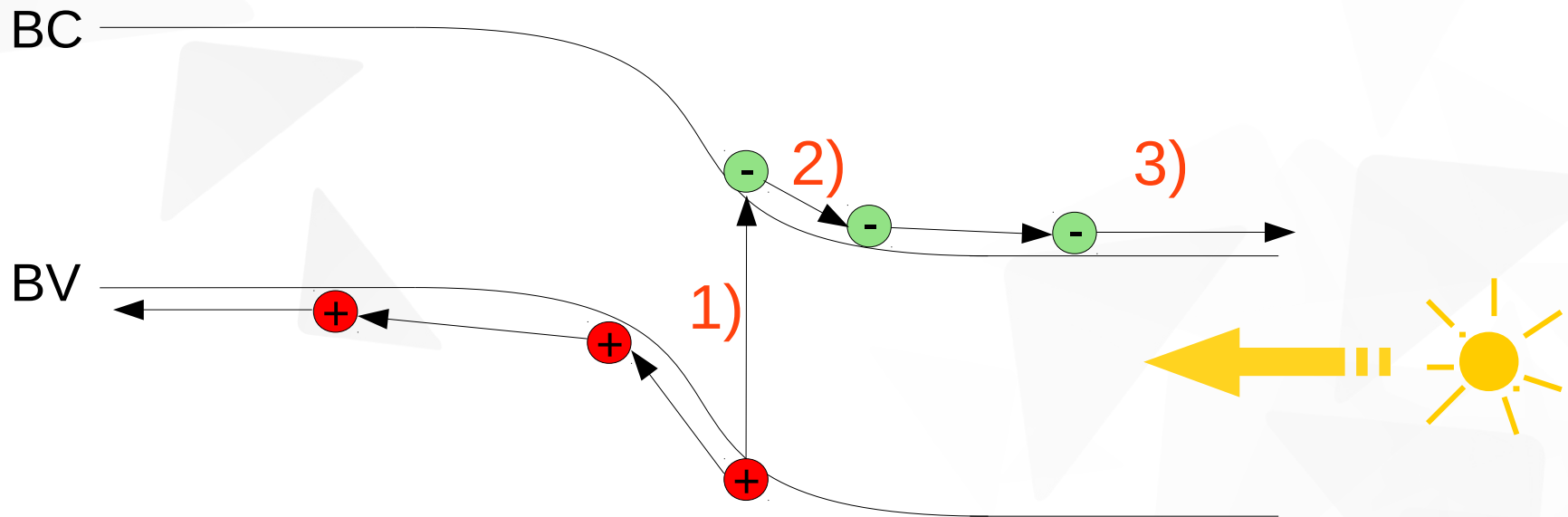
GRENOBLE, FRANCE



Introduction : Energie photovoltaïque

Les principales étapes de la conversion PV

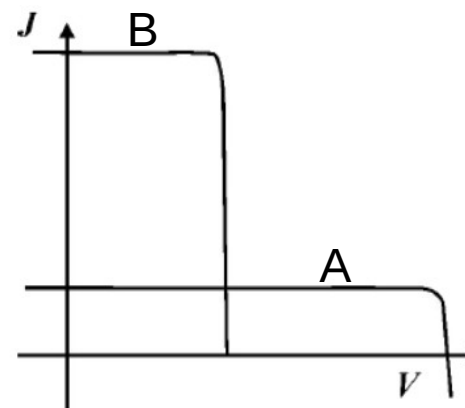
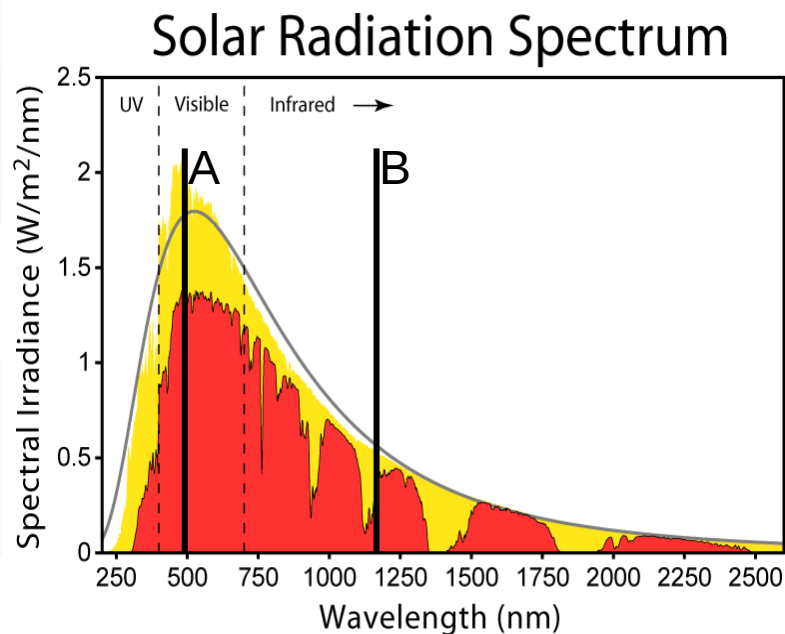
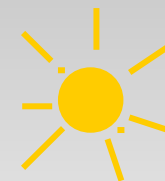
- 1) Absorption de la lumière
- 2) Séparation des charges créées
- 3) Transport des charges vers les contacts





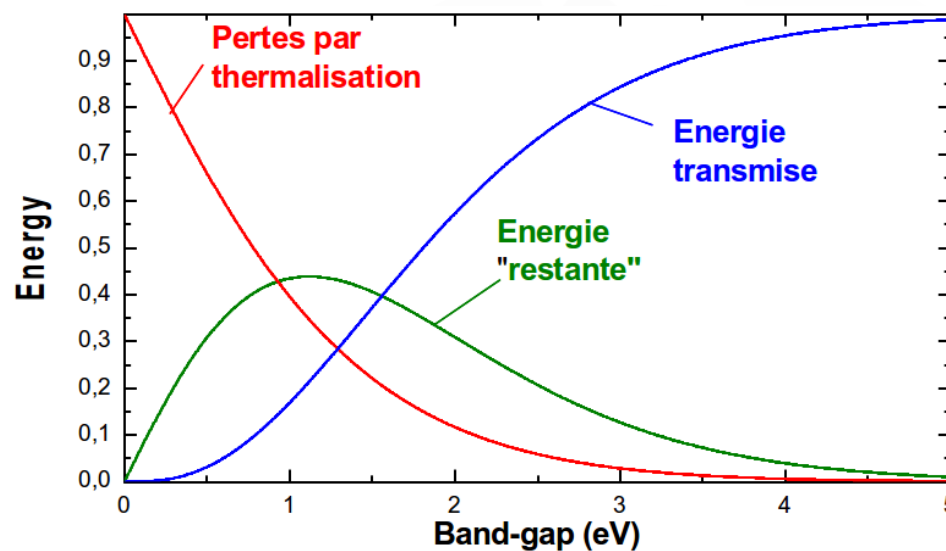
- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
 - Superréseaux de type II
 - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
 - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
 - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
 - Détermination du décalage de bandes de valence
 - Dynamique des porteurs de charges
- ▼ Perspectives

1) Absorption de la lumière



Absorbeur optimal (AM1.5) : 1.4 eV

Si	1.12 eV
GaAs	1.43 eV
CdTe	1.56 eV
CdSe	1.70 eV



1) Absorption de la lumière

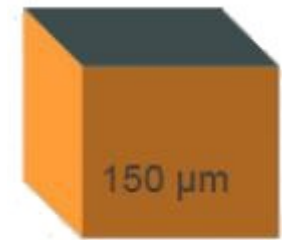
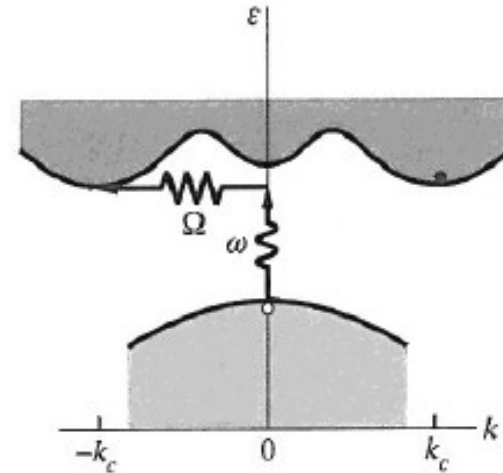


▼ **Marché du PV dominé par le Si**
gap indirect: couches épaisses

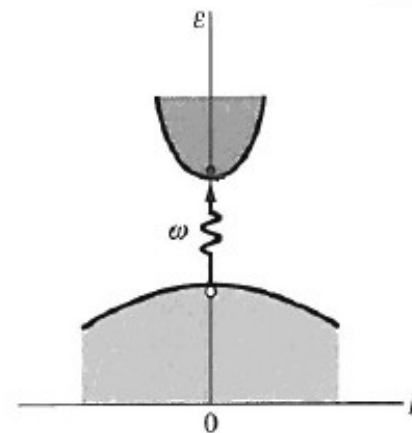
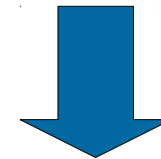
▼ **Semiconducteurs à gap direct**

Couches minces !

- taux de recombinaison plus grand
- nécessaire de séparer rapidement les électrons et trous !



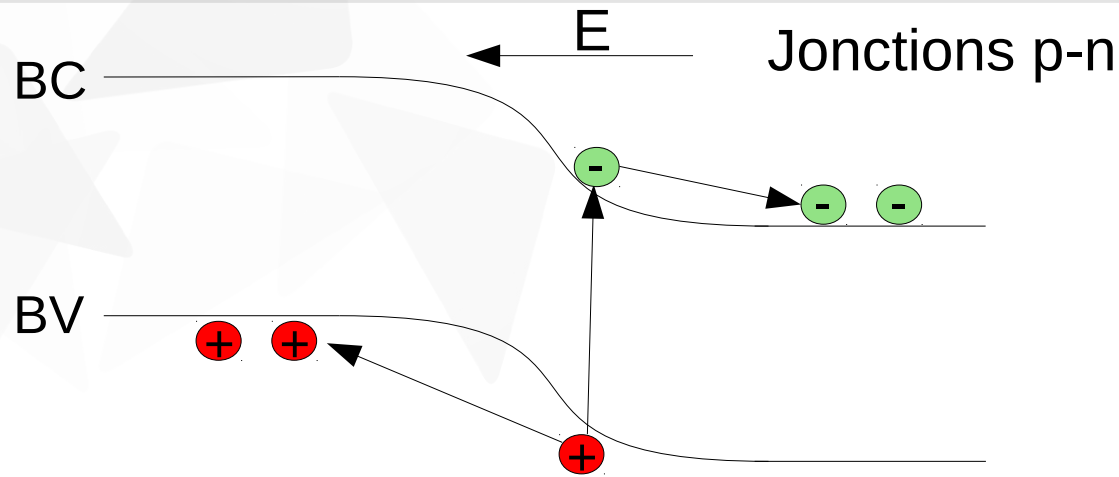
~ **0.5 kg/m²**
 $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}$



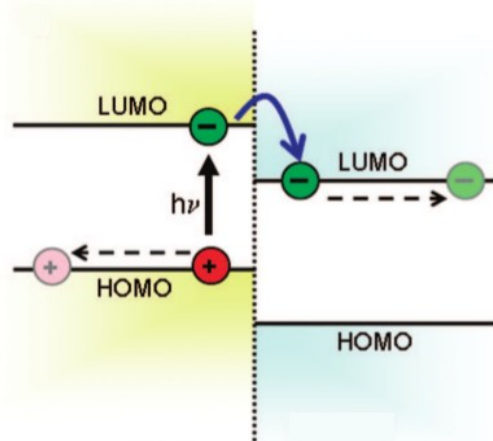
300 nm
~ **2 g/m²**

$\alpha \approx 8\,000 \text{ cm}^{-1}$

2) Séparation des charges photo-crées

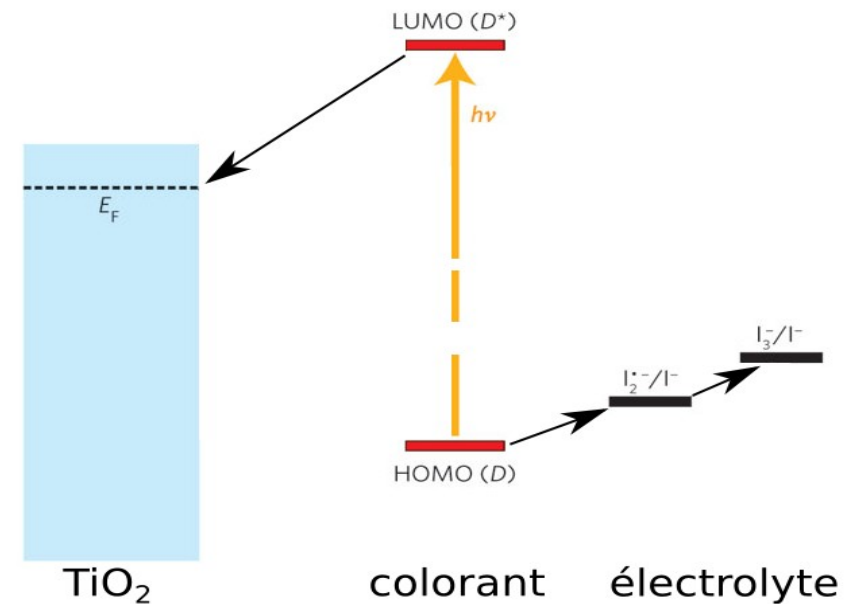


Cellules organiques



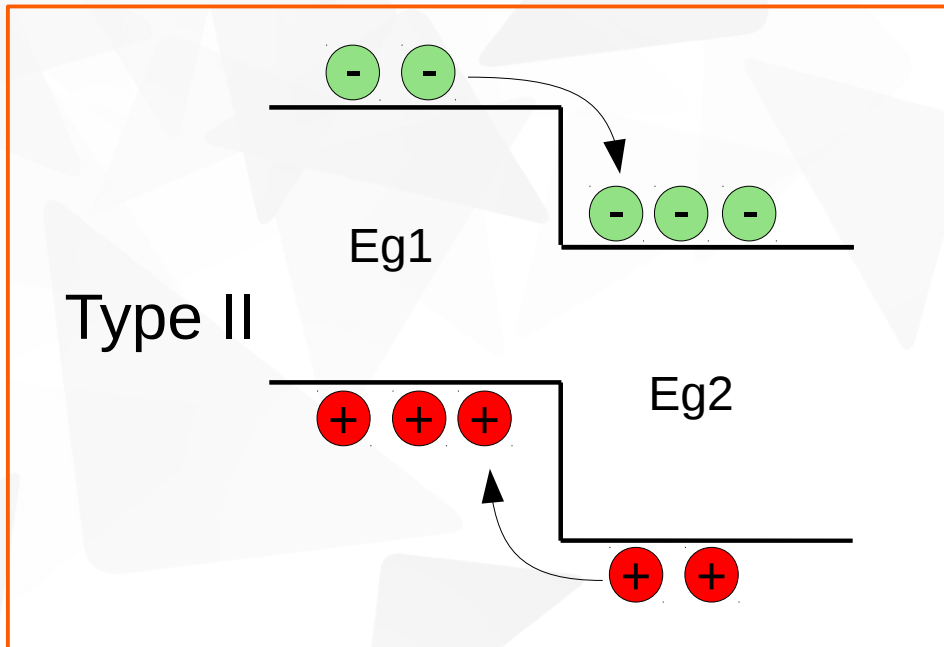
Clarke et Durrant, Chem. Rev. 110, 6736 (2010)

Cellules à colorant (*Grätzel*)

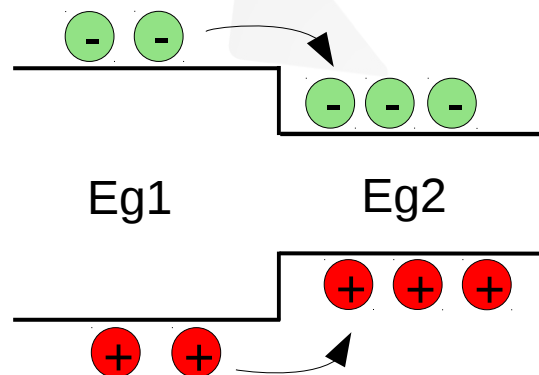


Hardin, Snaith and McGehee, Nature Photonics 6, 162 (2012)

Nouvelle approche développée dans cette thèse :



Type I



Séparation spatiale des porteurs de charges!

Exemples d'hétérostructures de type II :

- ▼ GaN / GaP, InAs / GaSb
- ▼ ZnO avec la plupart des semiconducteurs II-VI
- ▼ Tellurures / Séléniures

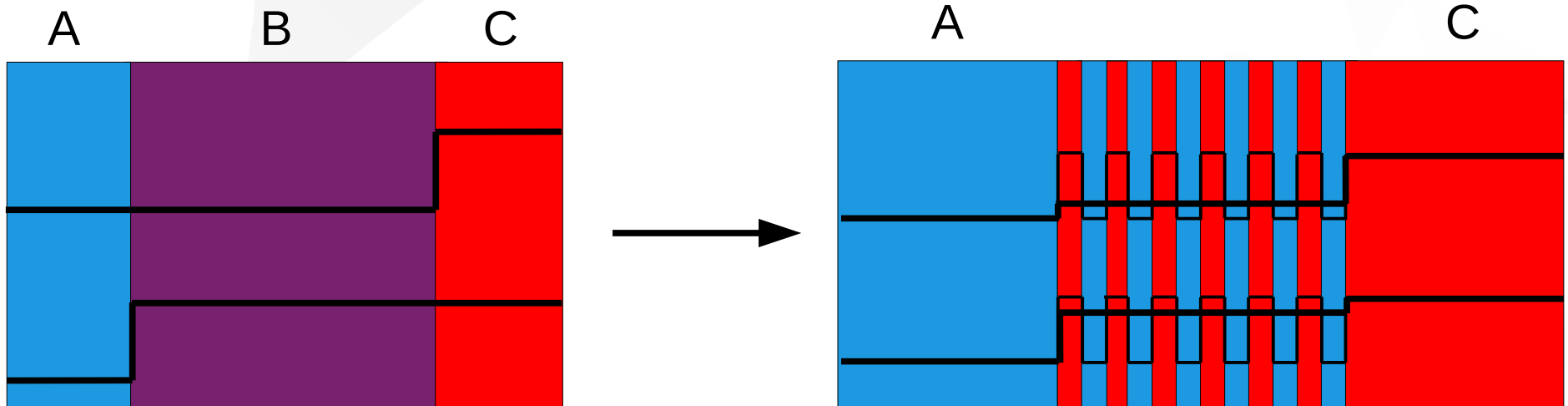
Concept : Superréseaux à interfaces de type II



Réalisation de la cellule « idéale » de P. Würfel

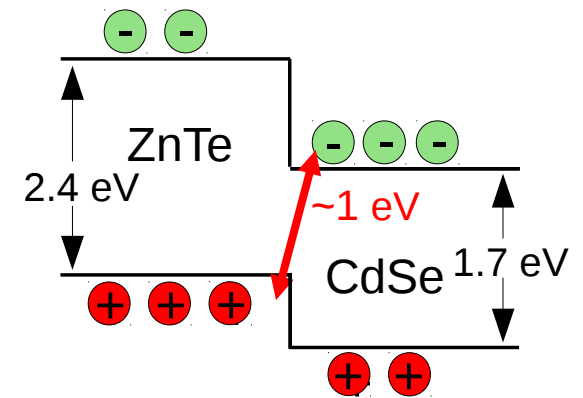
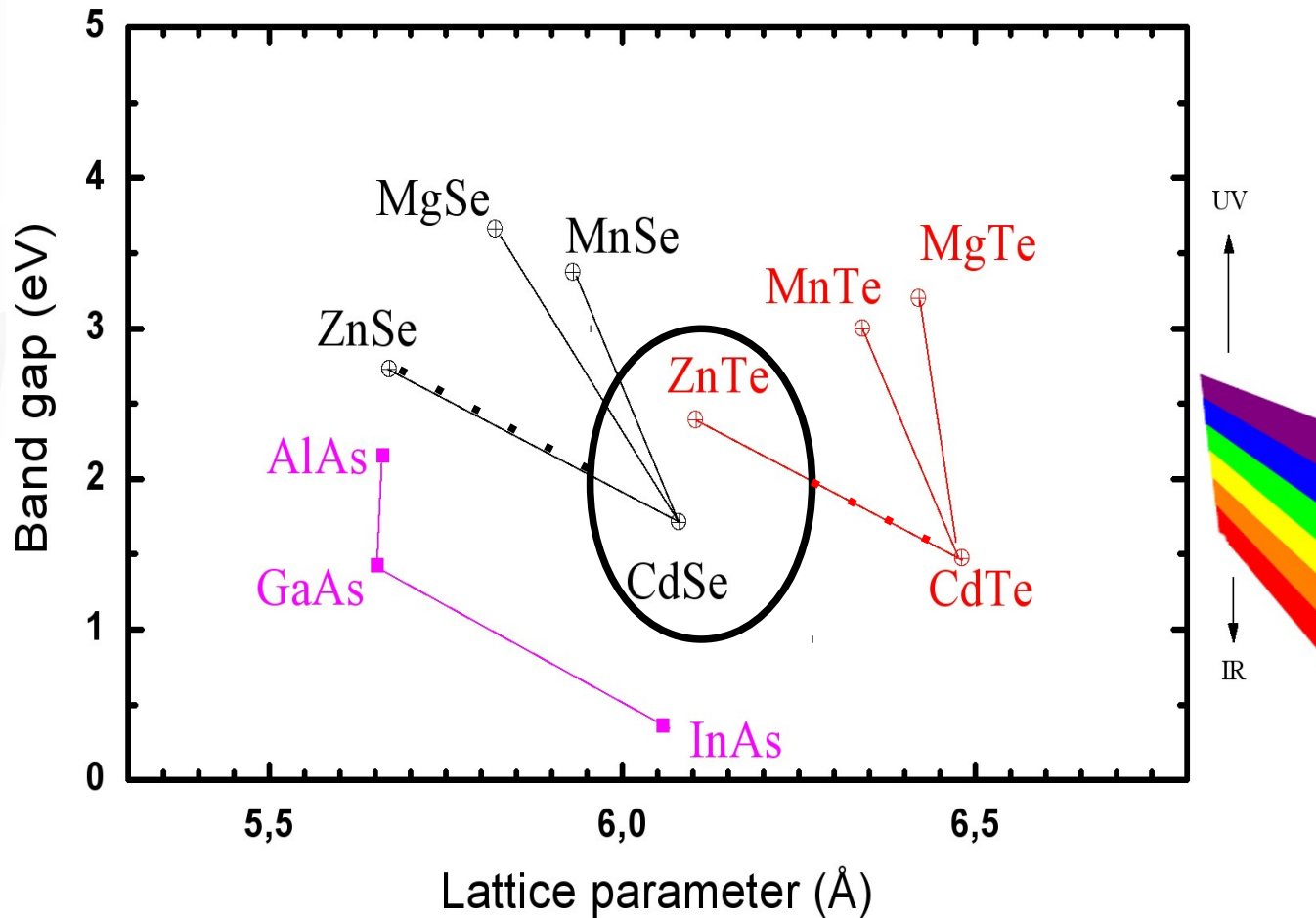
Superréseau de type II

- ▼ Ingénierie de structure de bandes
- ▼ Matériaux contacts intrinsèquement adaptés



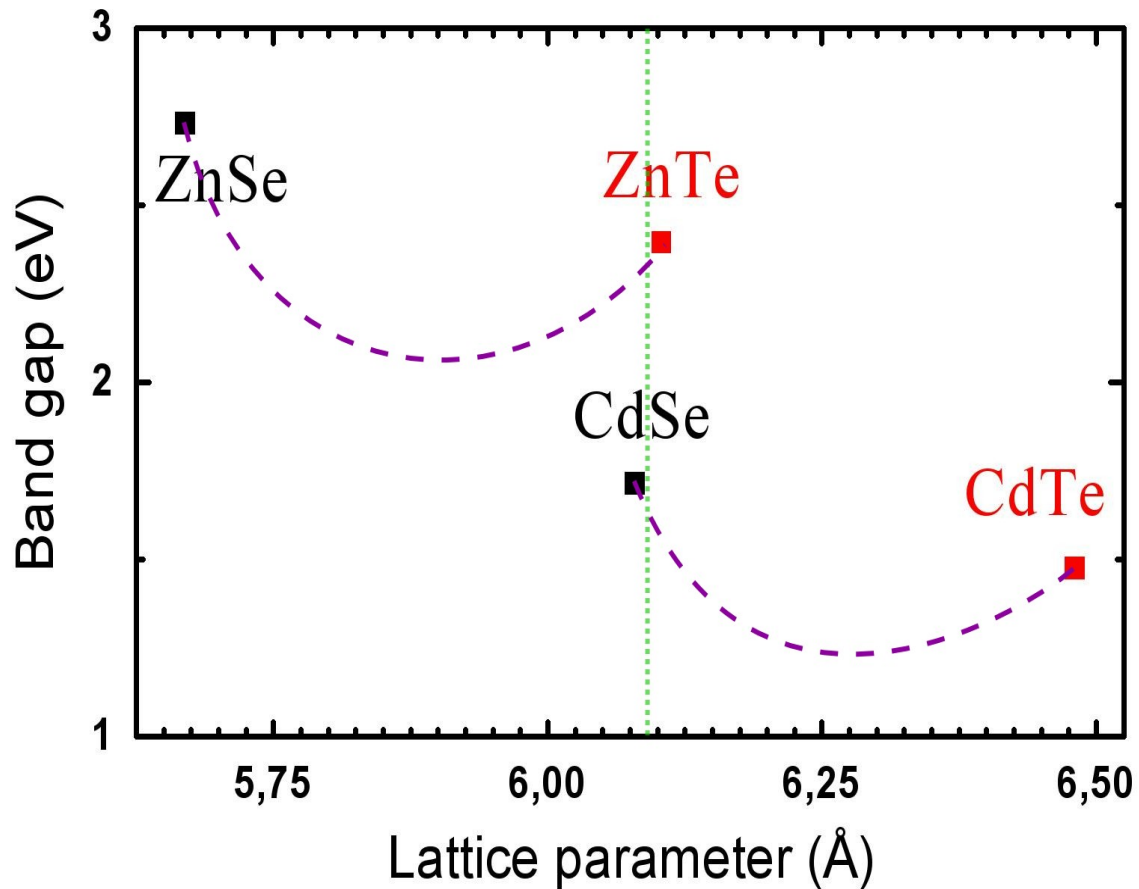
P. Würfel, "Physics of solar cells", Wiley (2007)

Choix des matériaux A & C



- Alignement de type II prononcé
- Quasi-accord de paramètre de maille
- Chevauchement des gaps à 1eV

ZnTe / CdSe couple idéal?



Changement des éléments
II et VI

- Risques de :
- Fortes contraintes
 - « Bandgap bowing »

Besoin de maîtrise de
l'interface !

D'après Poon, H. C.; Feng, Z. C.; Feng, Y. P. & Li, M. F.
Journal of Physics: Condensed Matter, 1995, 7, 2783

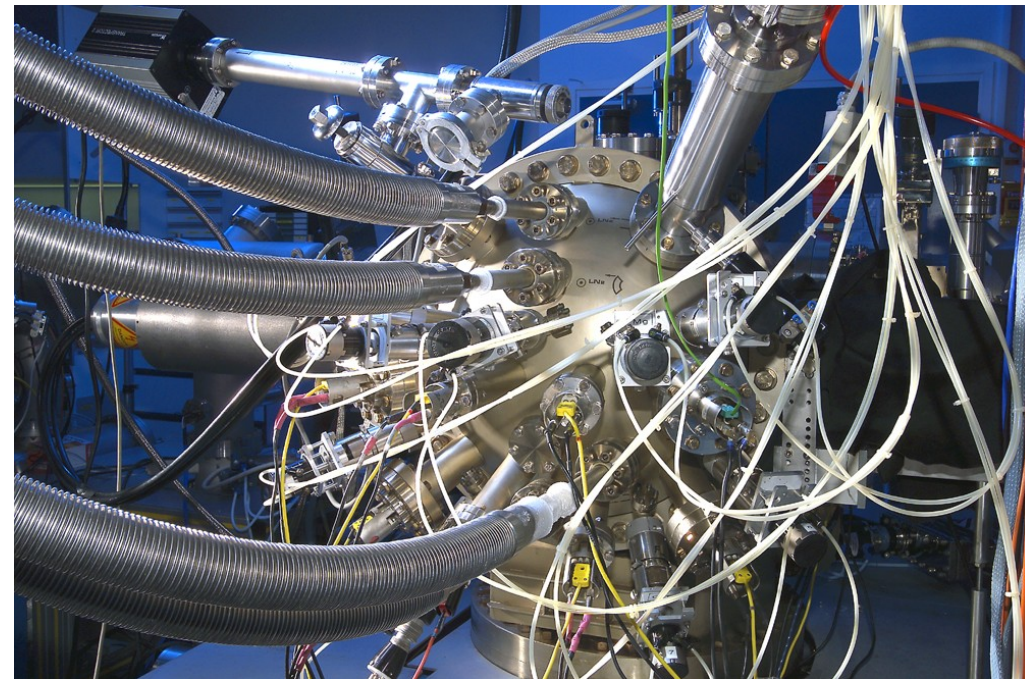
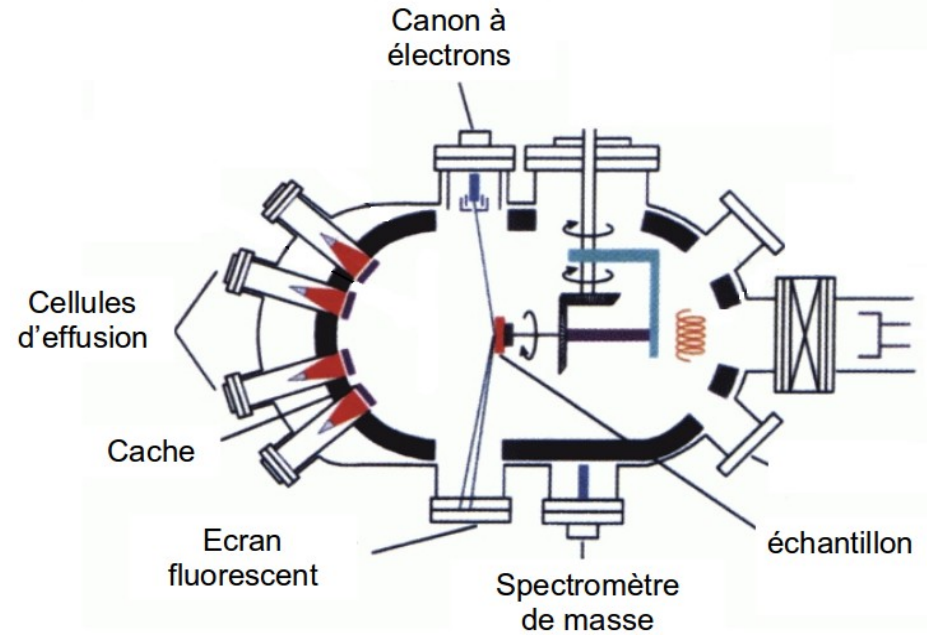
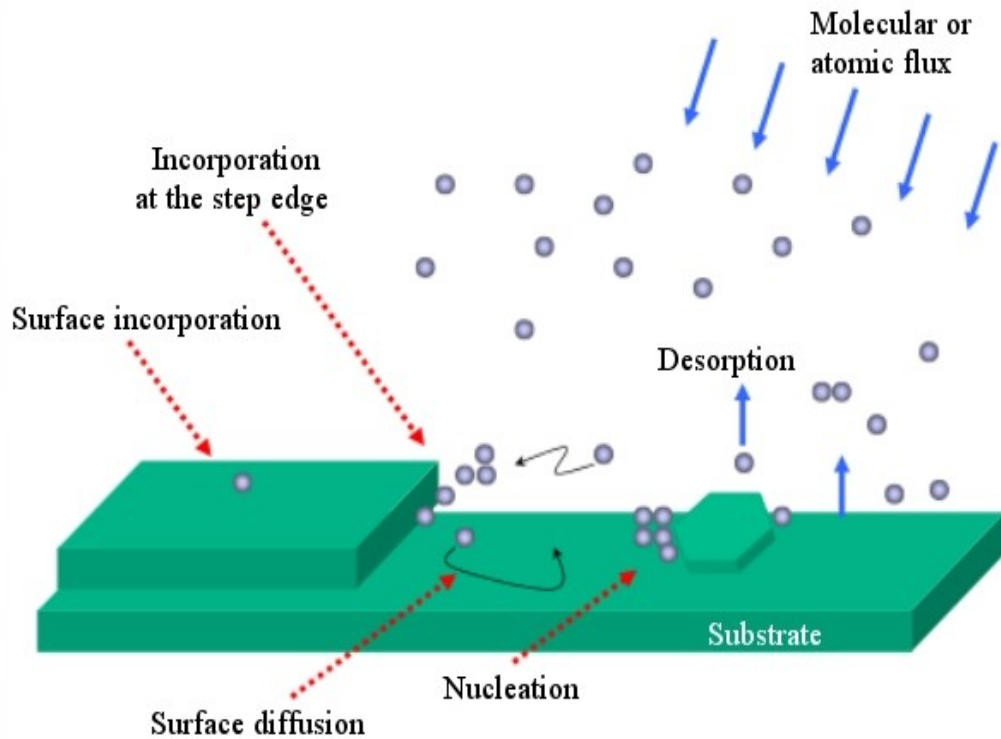


- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
 - Superréseaux de type II
 - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
 - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
 - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
 - Détermination du décalage de bandes de valence
 - Dynamique des porteurs de charges
- ▼ Perspectives

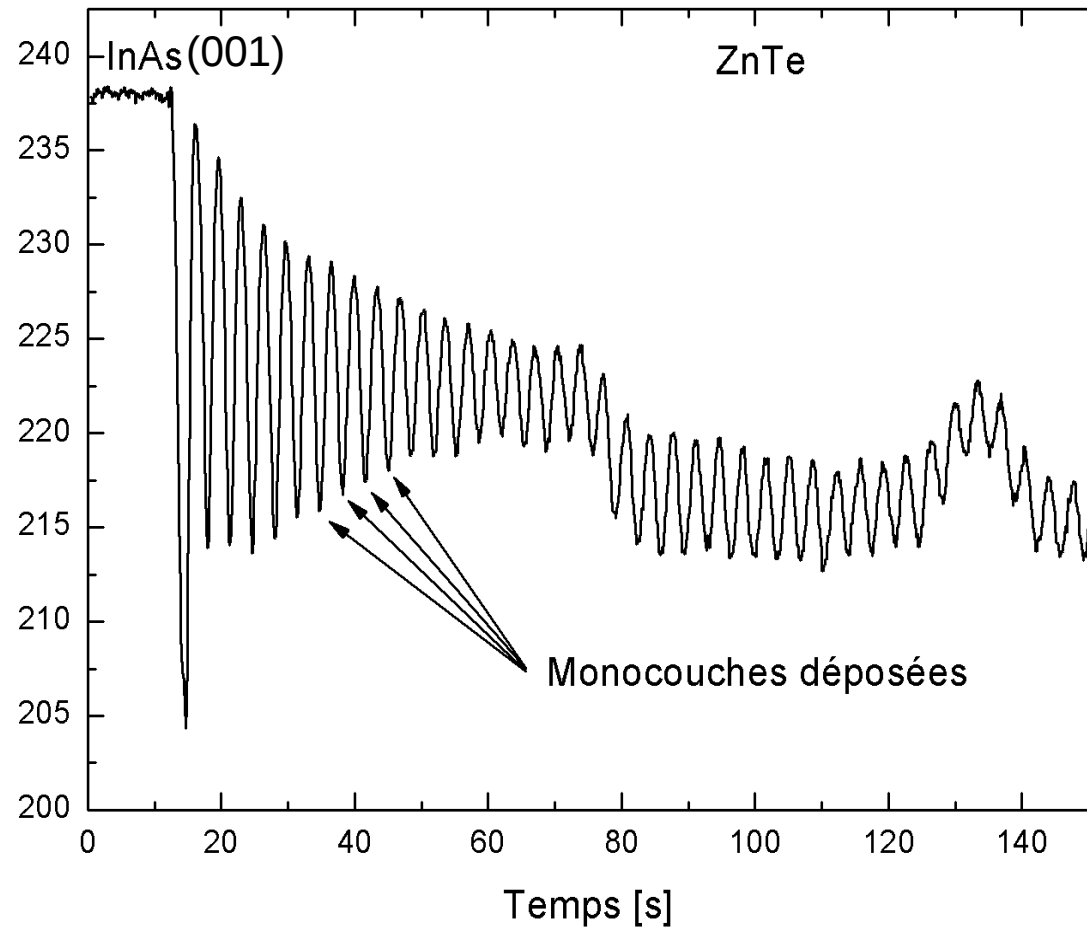
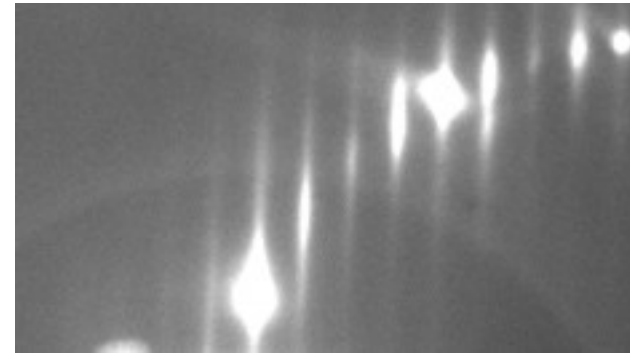
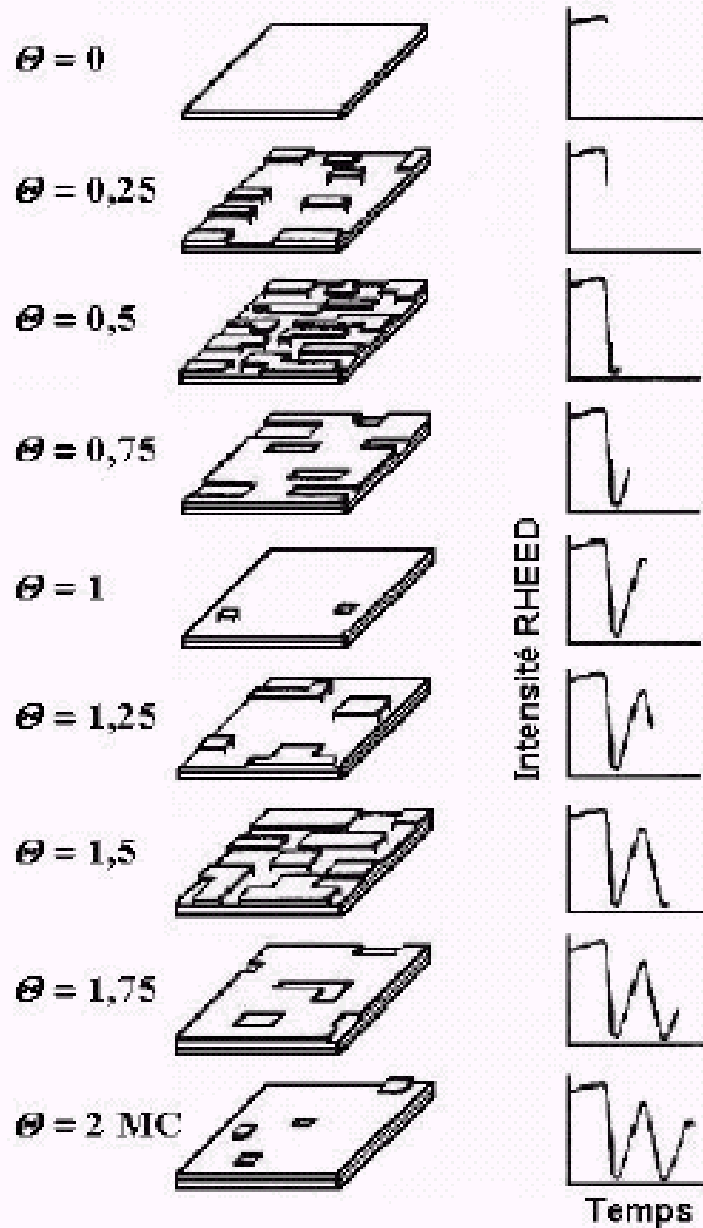
Croissance des échantillons: épitaxie par jets moléculaires



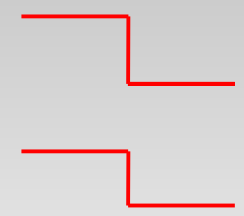
Molecular beam epitaxy



Contrôle *in-situ* de la croissance au Rheed



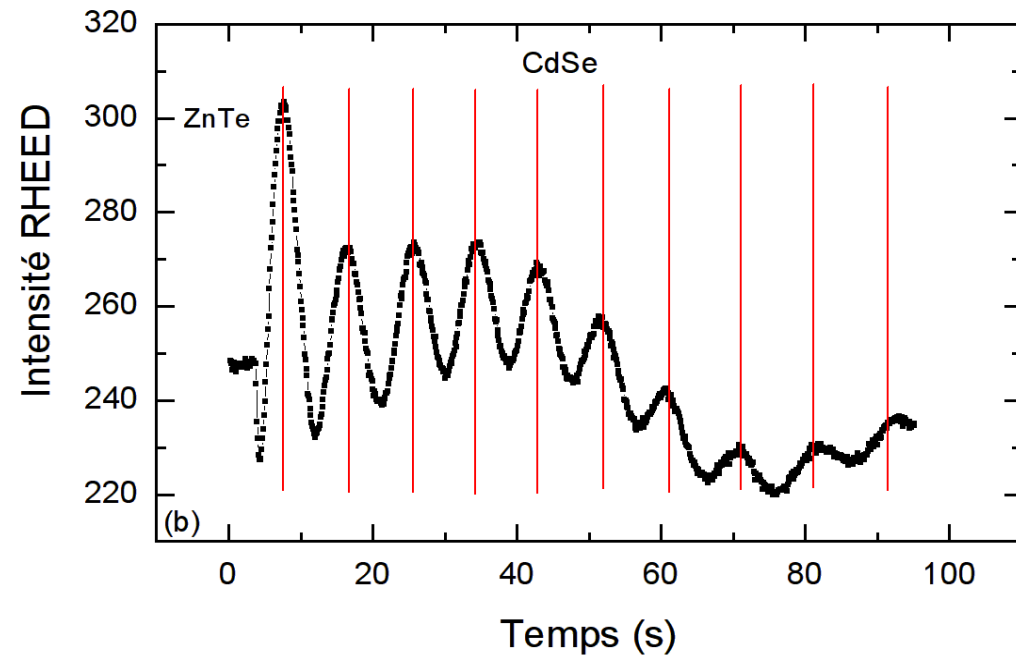
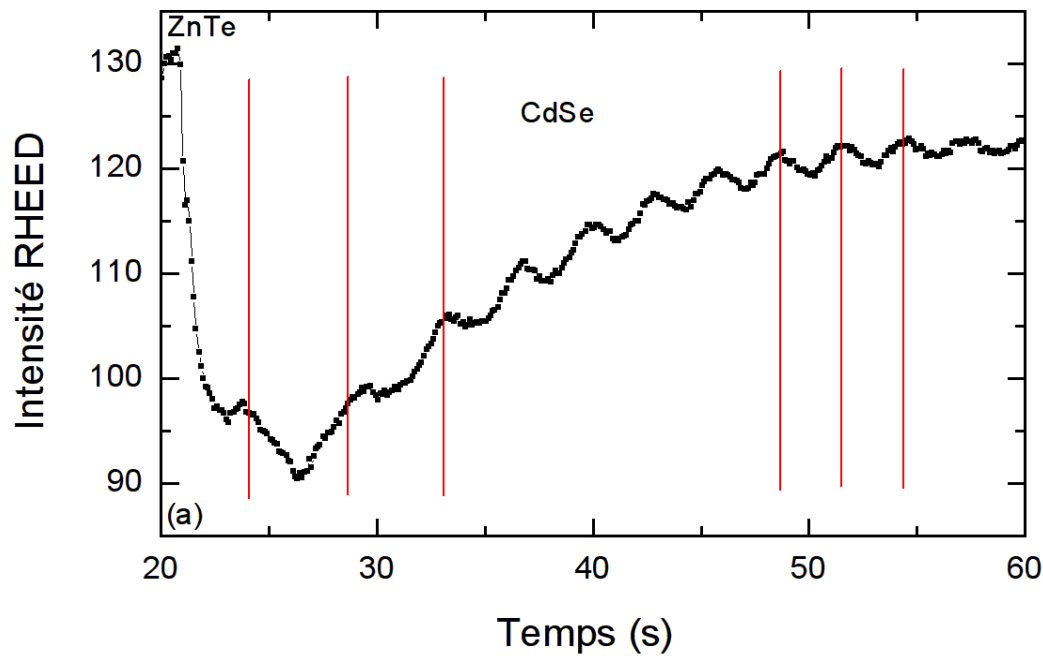
Anomalie de vitesse de croissance du CdSe



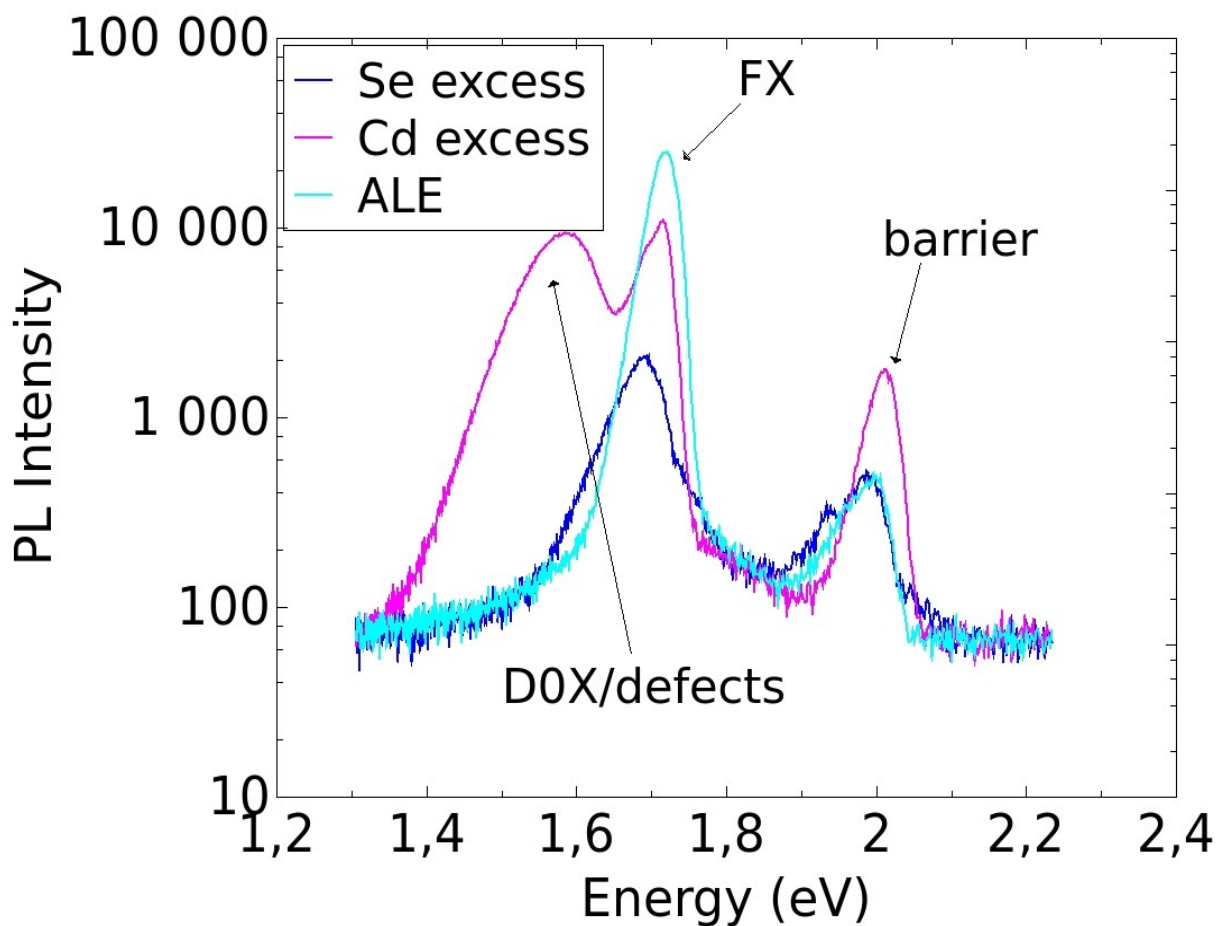
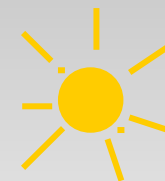
A l'interface, lors de la croissance de CdSe sur ZnTe :

CdSe en excès Se
→ Anomalie de périodicité

CdSe en excès Cd
→ Anomalie absente

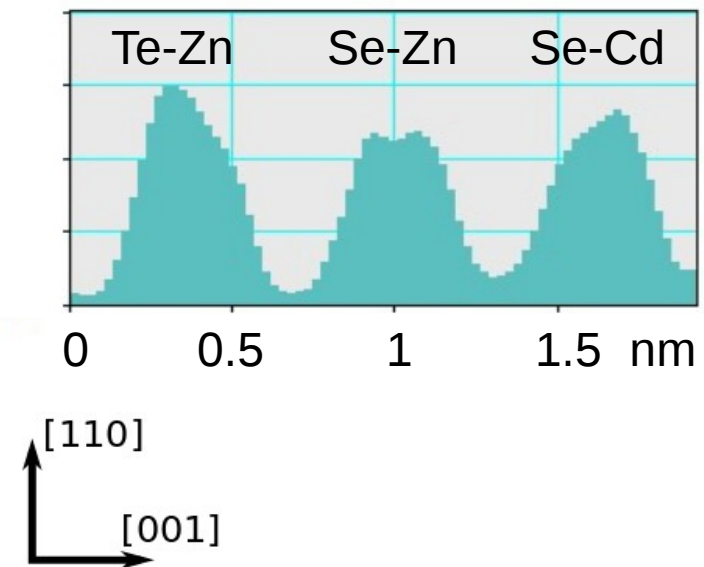
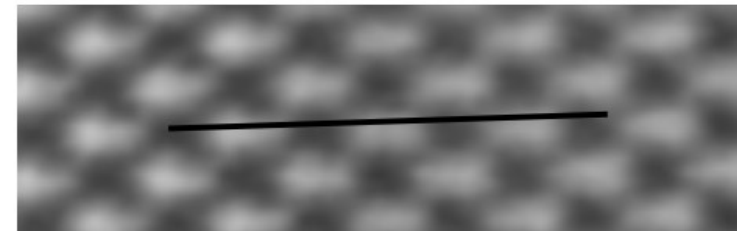
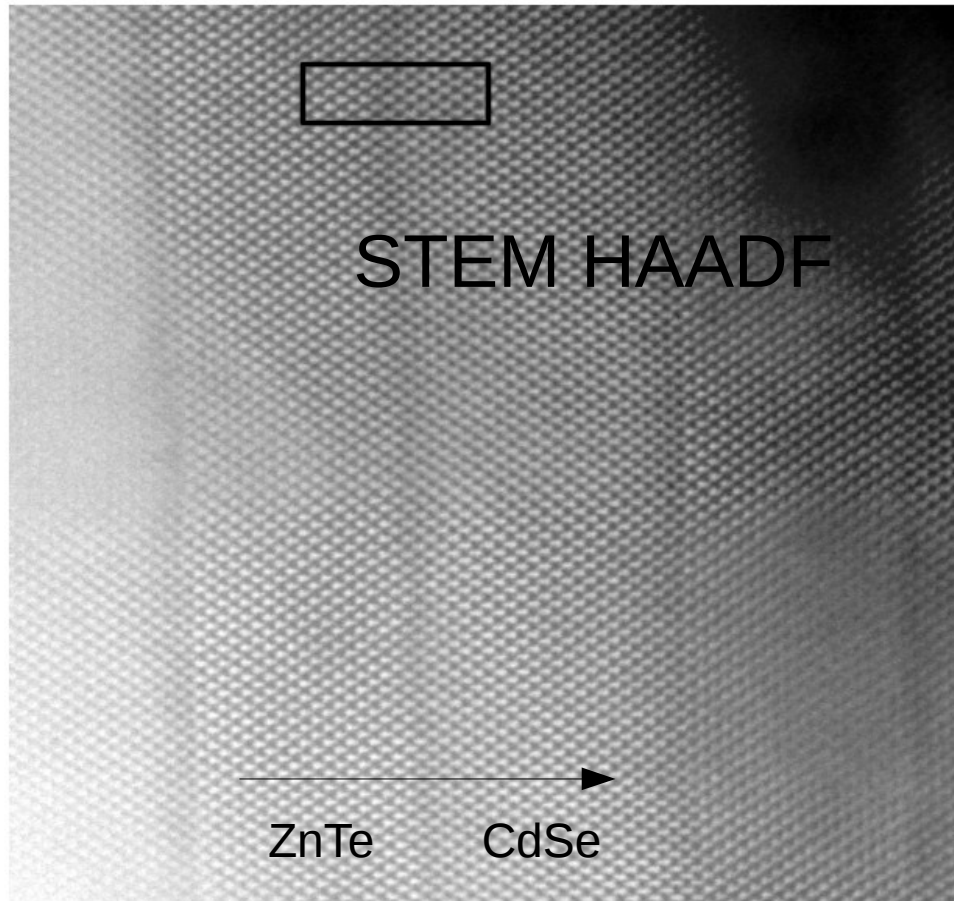
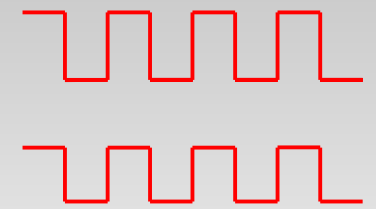


CdSe cubique: excès Cd ou Se ?



- ▼ Qualité du matériau en fonction de la croissance : excès Se / Cd ou ALE
- ▼ Puits de CdSe entouré d'une barrière CdMnSe
- ▼ Raie de défauts uniquement en excès Cd
- ▼ Excès Se paraît le mieux adapté

Analyse structurale de l'interface

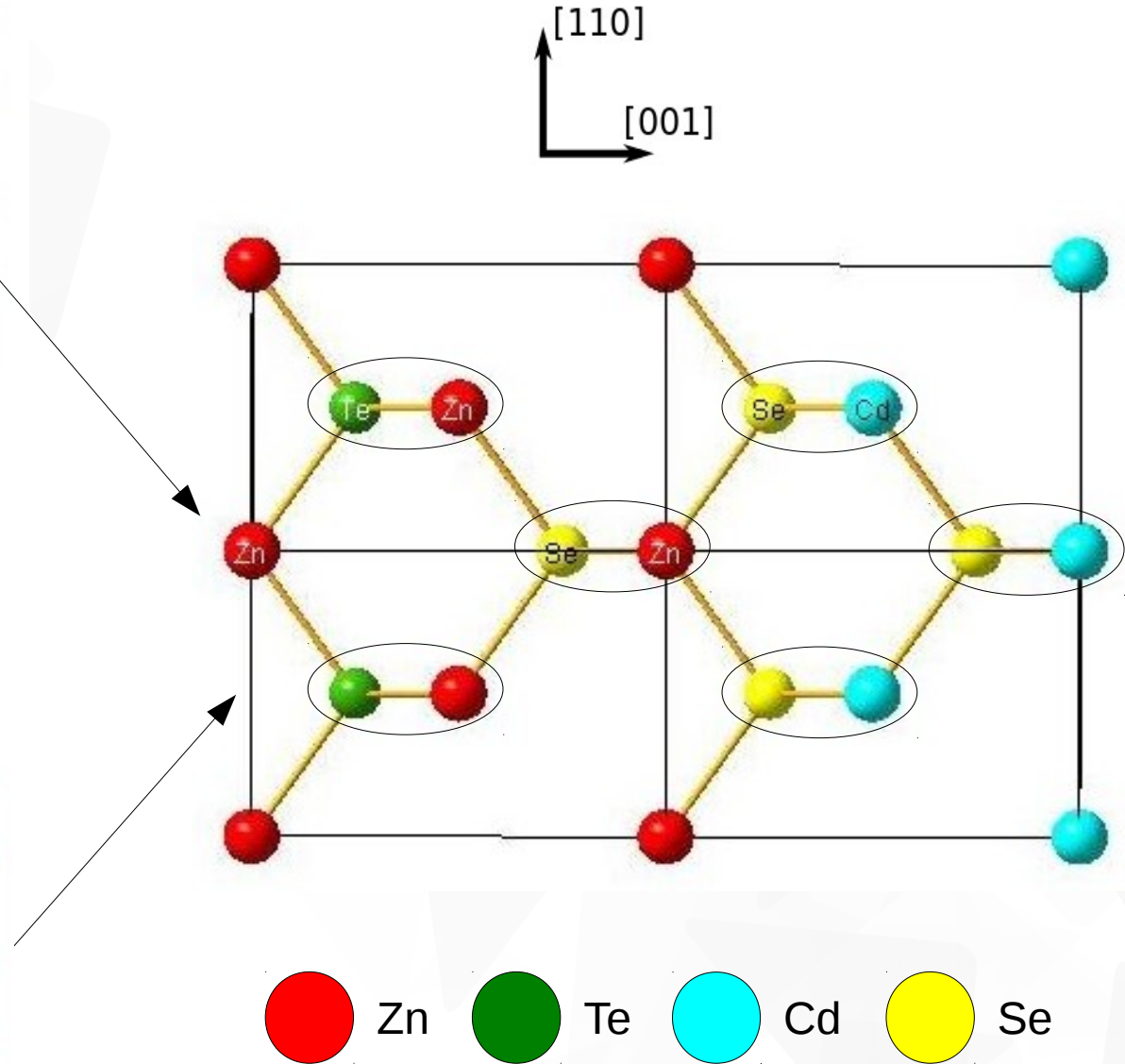
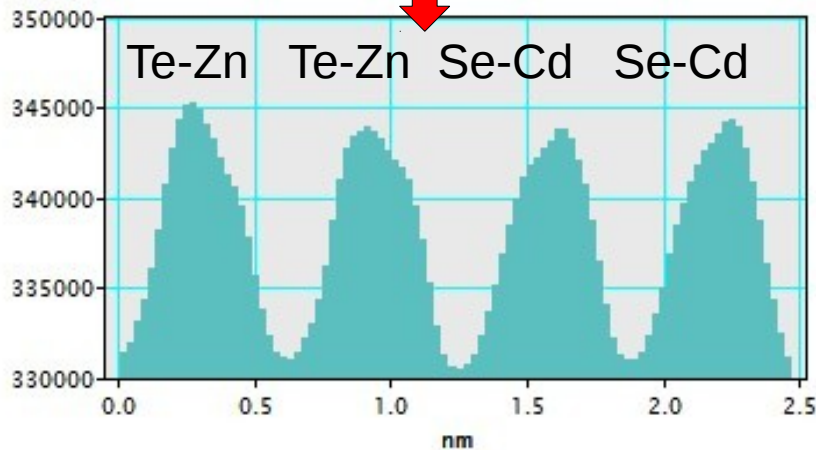
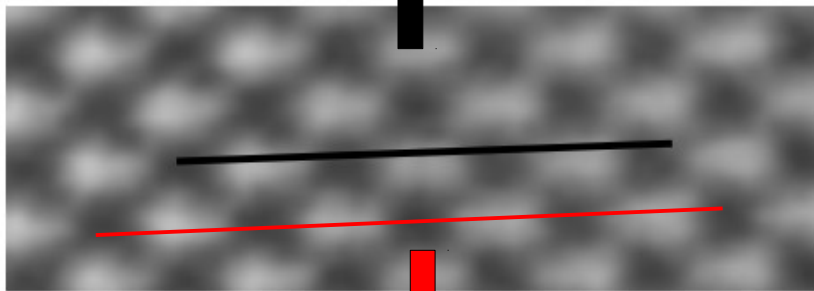
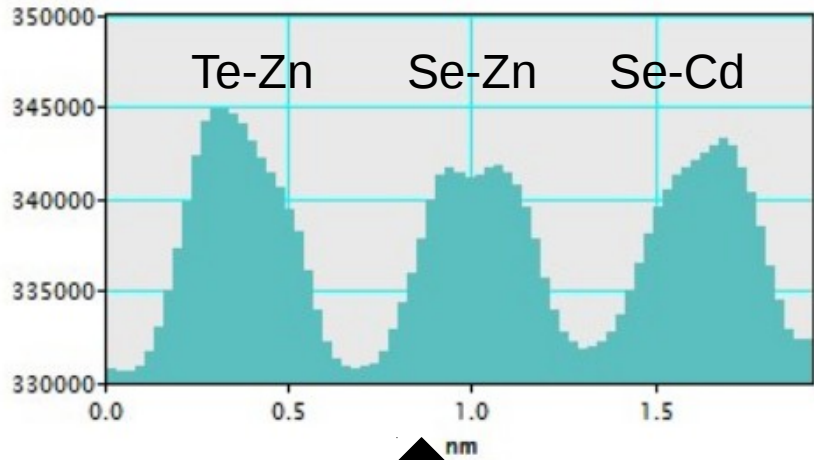
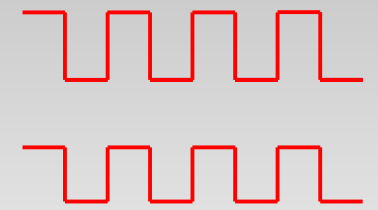


Etude STEM : Catherine Bougerol

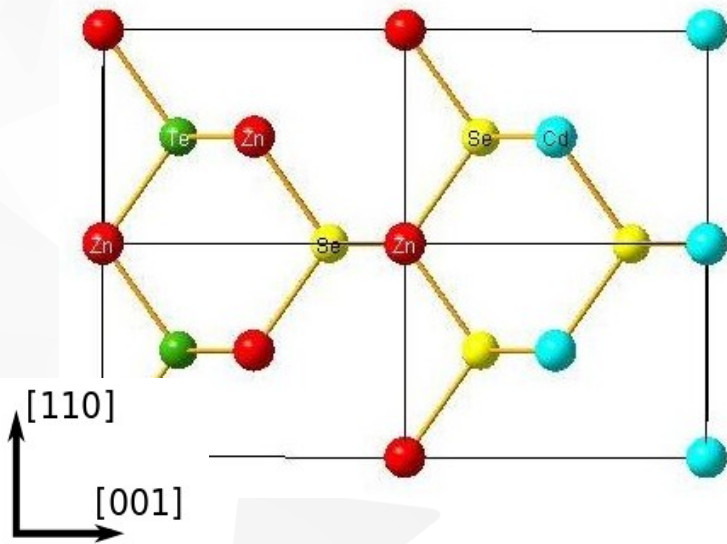
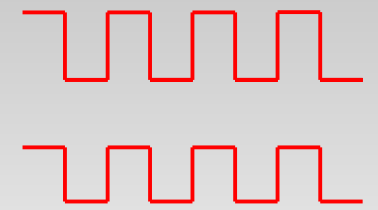
Contraste en numéro atomique Z : Cd 48, Se 34, Zn 30, Te 52

- Cd+Se = Zn+Te
- Interprétation univoque de l'interface CdSe sur ZnTe

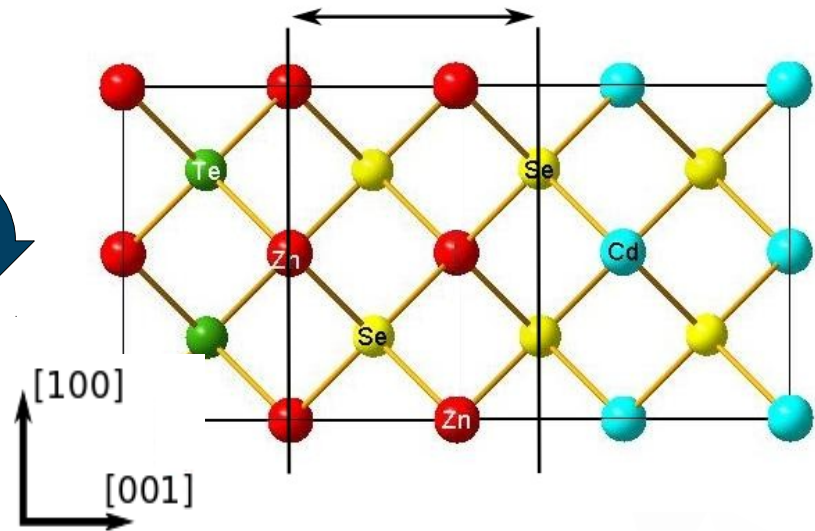
Analyse structurale de l'interface



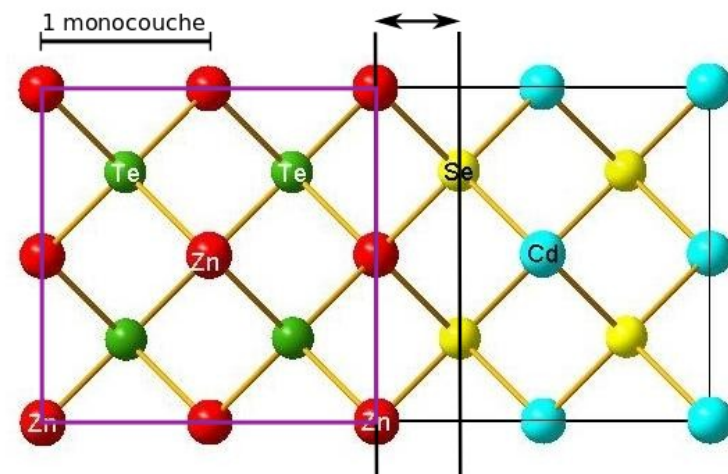
Analyse STEM HAADF de l'interface



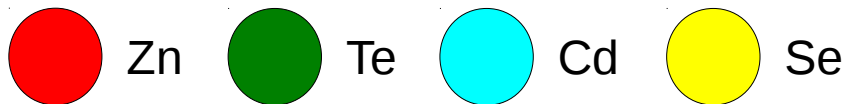
Interface obtenue : 1.5MC de ZnSe !



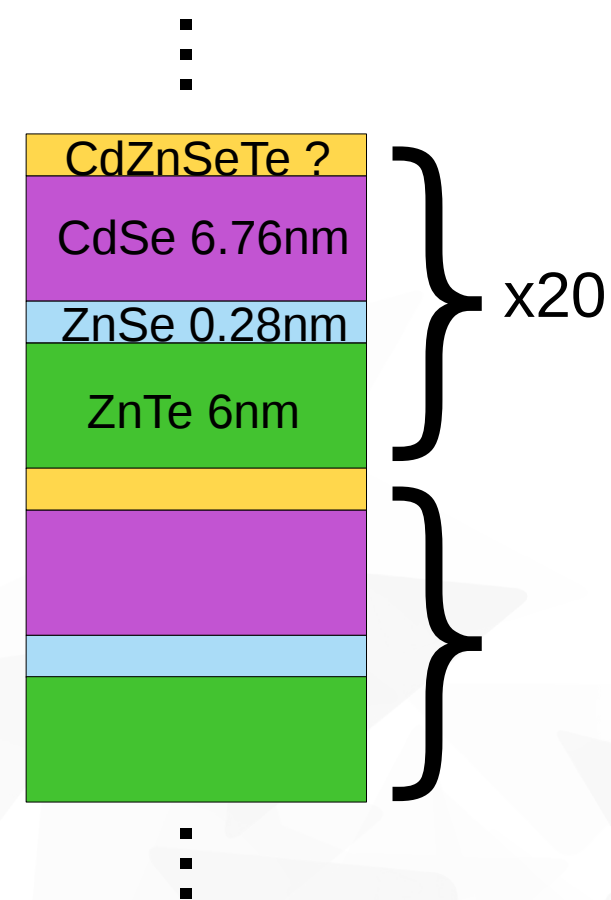
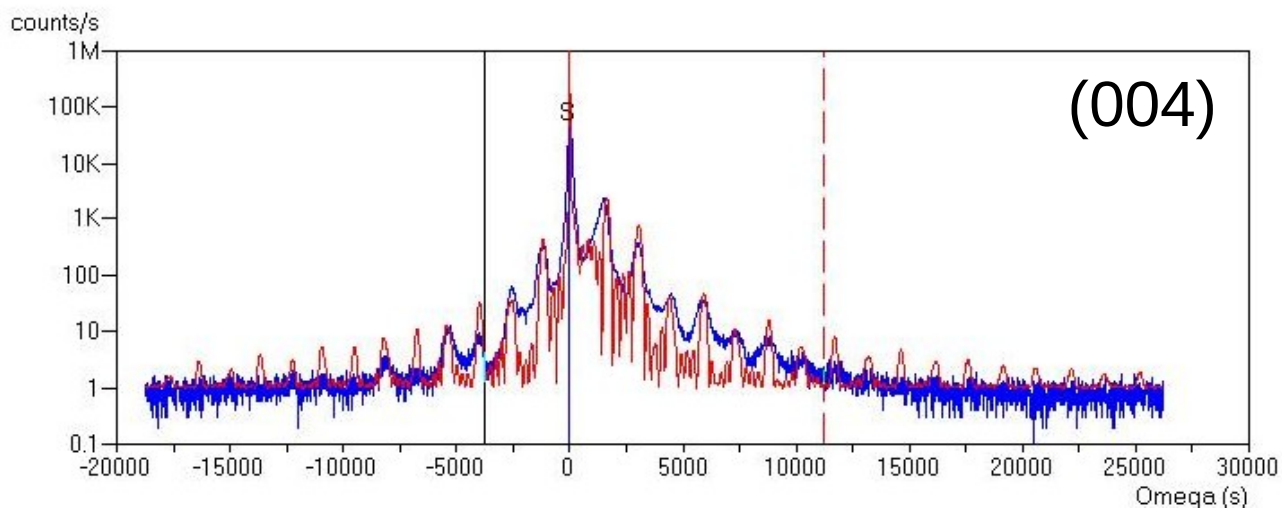
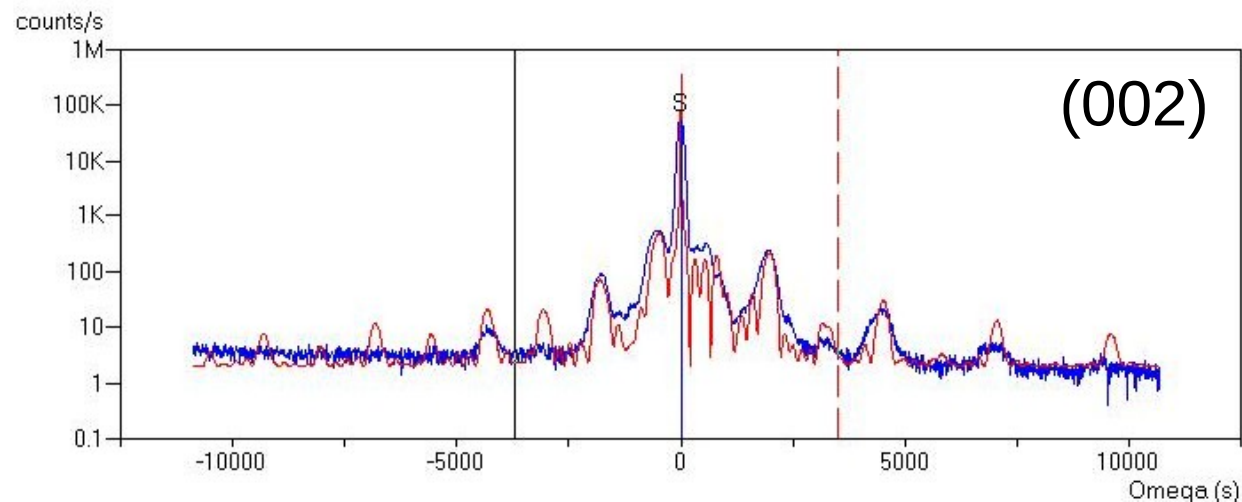
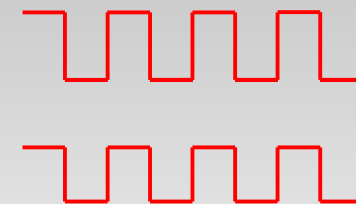
Interface abrupte : 0.5MC !

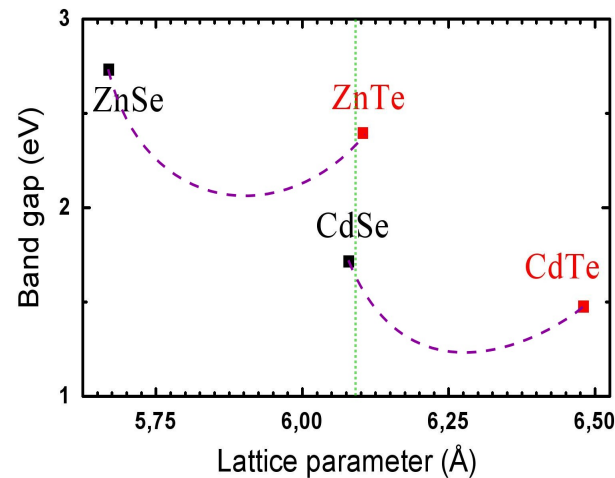


Interface robuste : expo Cd & Te
 → on obtient ZnSe



Analyse structurale de l'interface





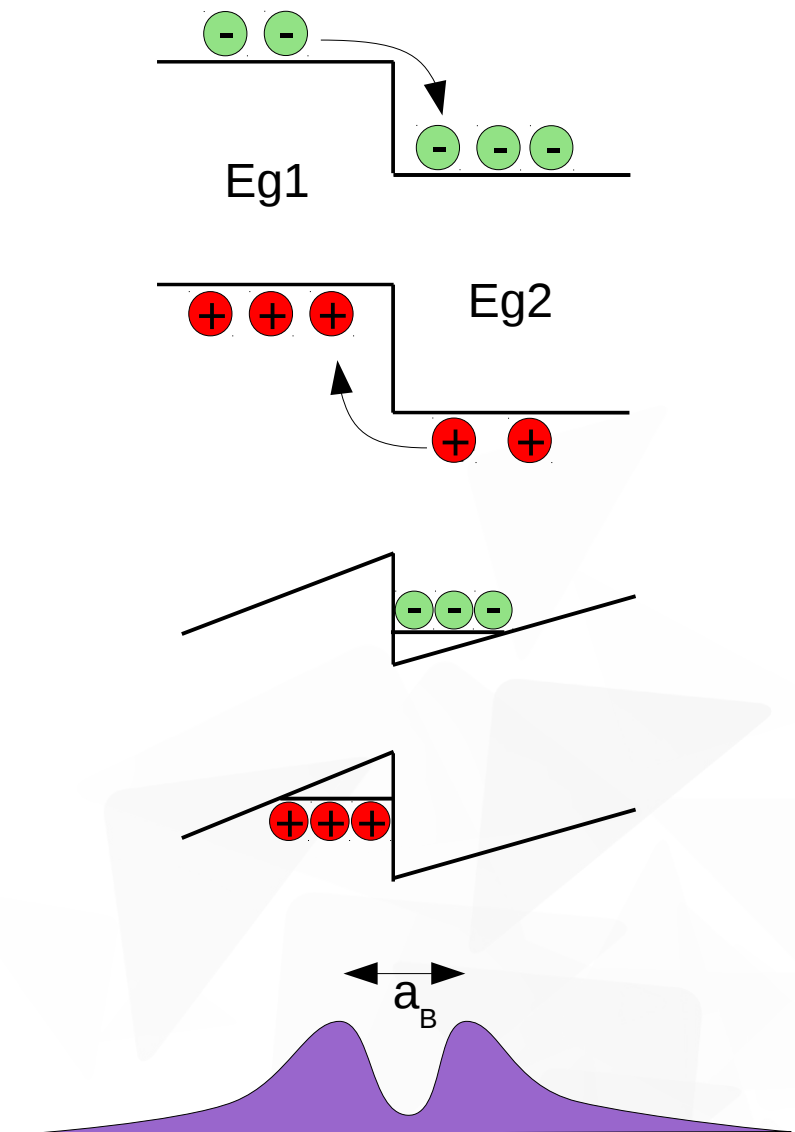
- ▼ Interface CdSe sur ZnTe : 1.5 MC de ZnSe formation indépendante des conditions de croissance et des expositions d'interface (expo Cd & Te)
- ▼ Interface ZnTe sur CdSe : probablement un alliage
- ▼ CdSe cubique en excès Se



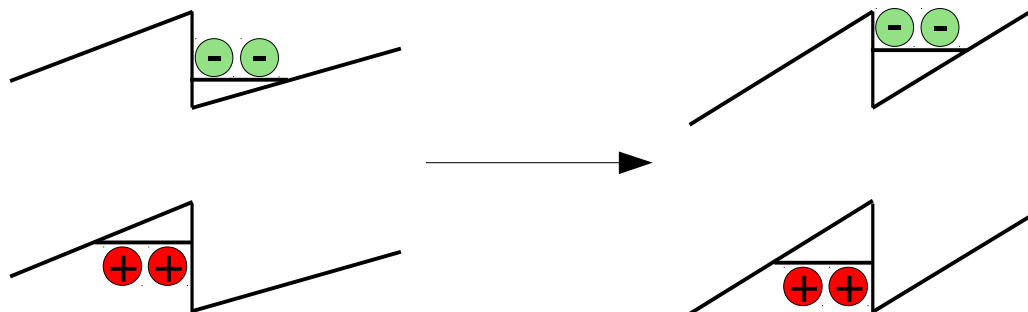
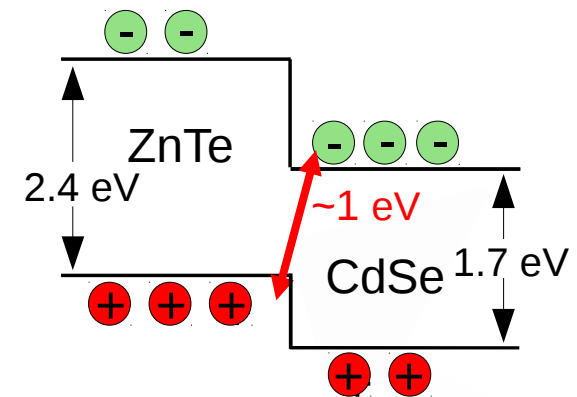
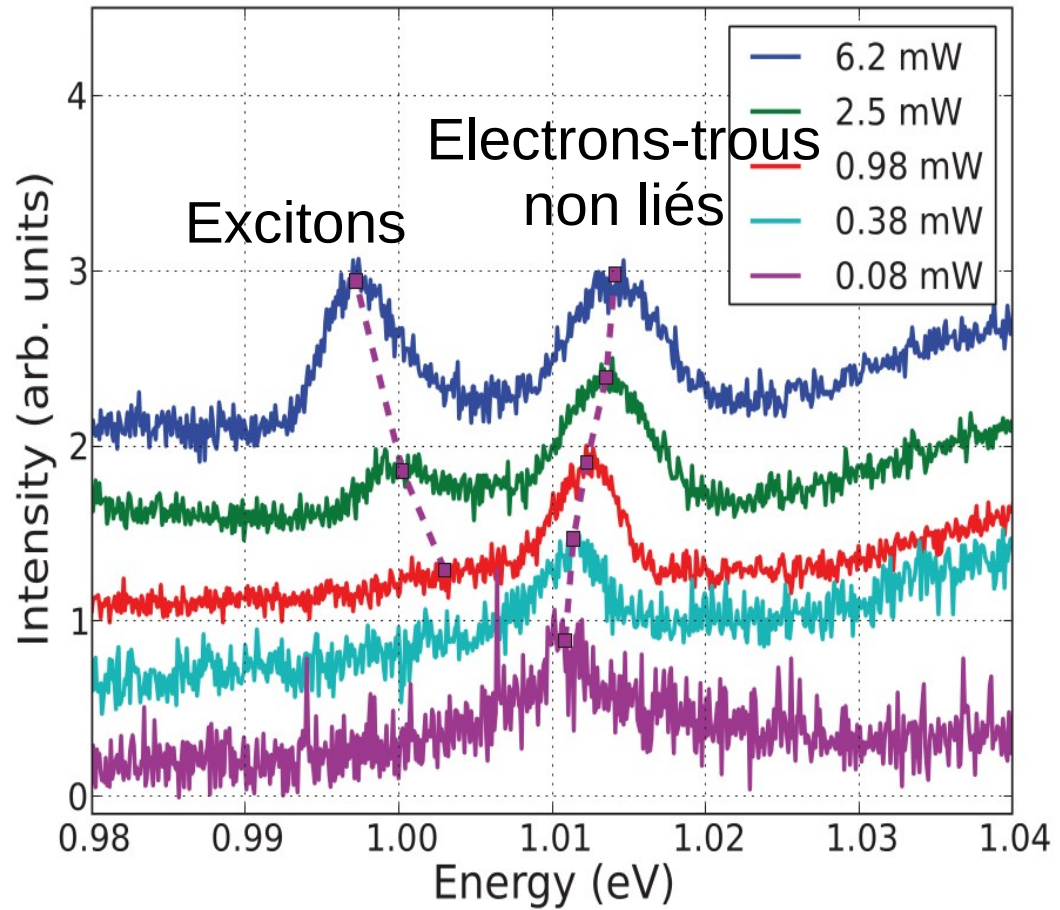
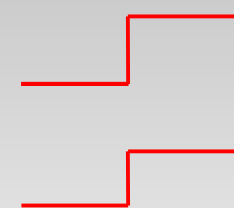
- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
 - Superréseaux de type II
 - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
 - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
 - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
 - Détermination du décalage de bandes de valence
 - Dynamique des porteurs de charges
- ▼ Perspectives

Séparation de charges aux interfaces de type II

- ▼ Accumulation de charges
- ▼ Effet électrostatique :
inclinaison des bandes
→ mesure précise du
décalage de bandes ?
- ▼ Quel est le mécanisme de
recombinaison ?
- ▼ Comportement en fonction
du temps / de la densité
d'excitation ?

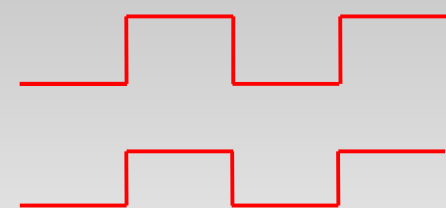


Interface de type II simple

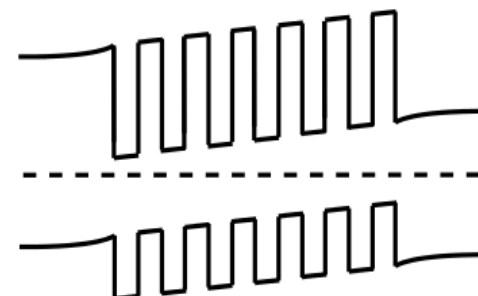
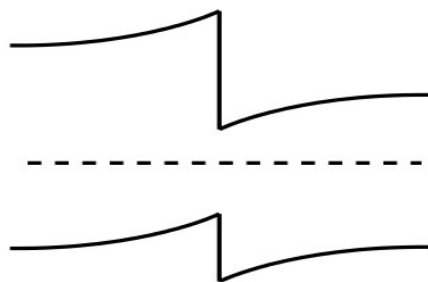
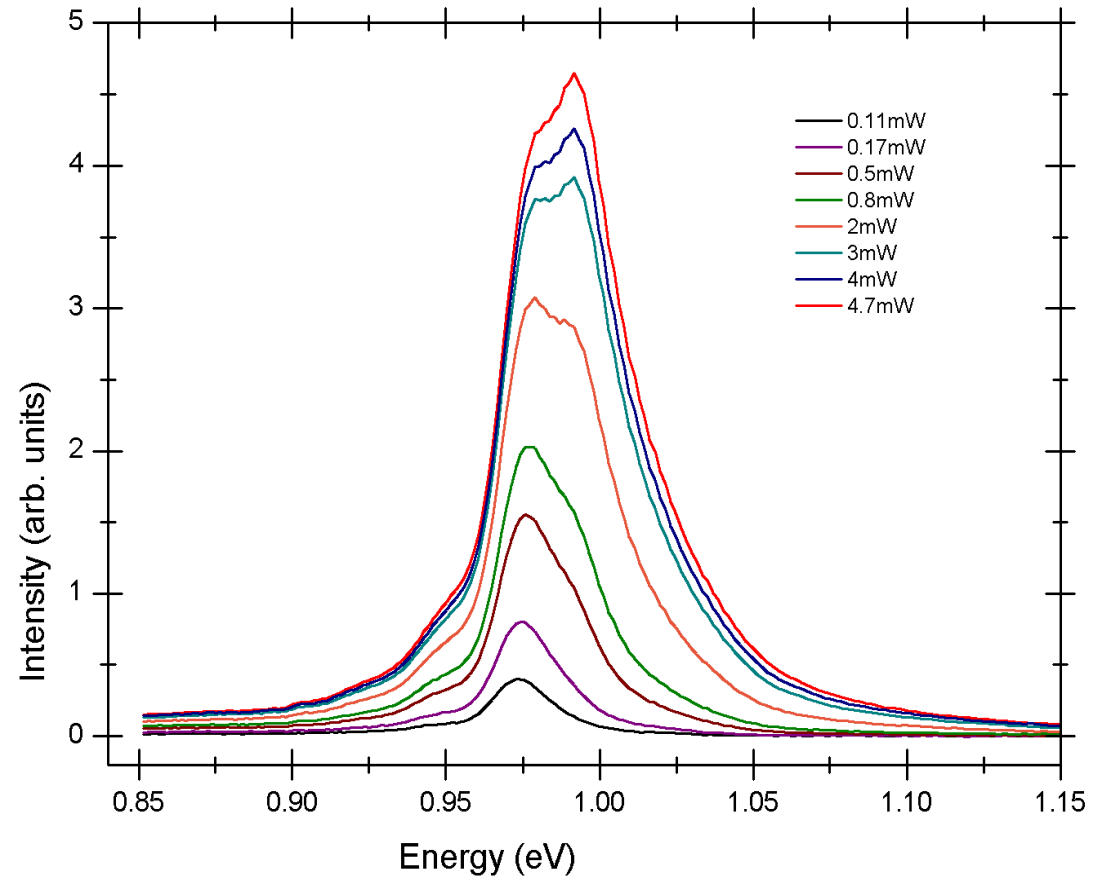
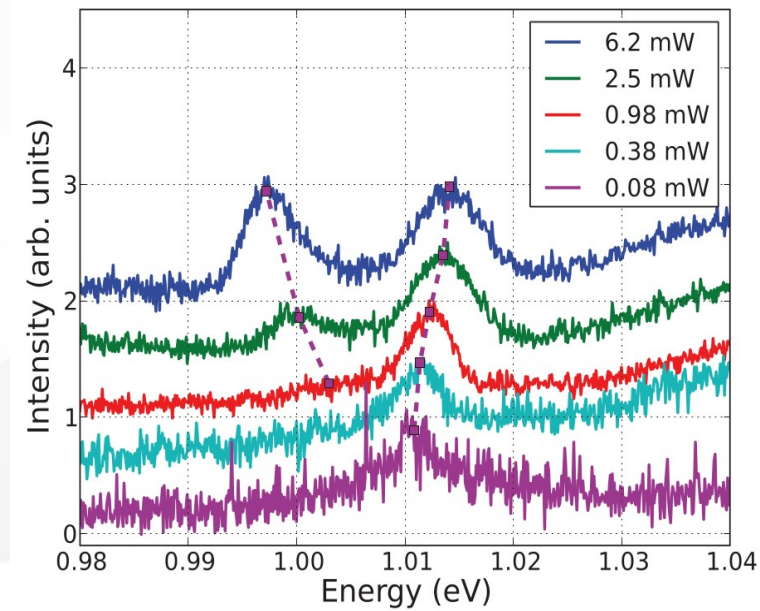


“Exciton binding energy in type-II heterojunctions”
 Degani and Farias
 PRB 42, 11701 (1990)

Interfaces de type II multiples



→ superréseau grande période de type II



Dynamique des porteurs : rappel

Equation pilote pour **excitons**

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P - \Gamma N$$

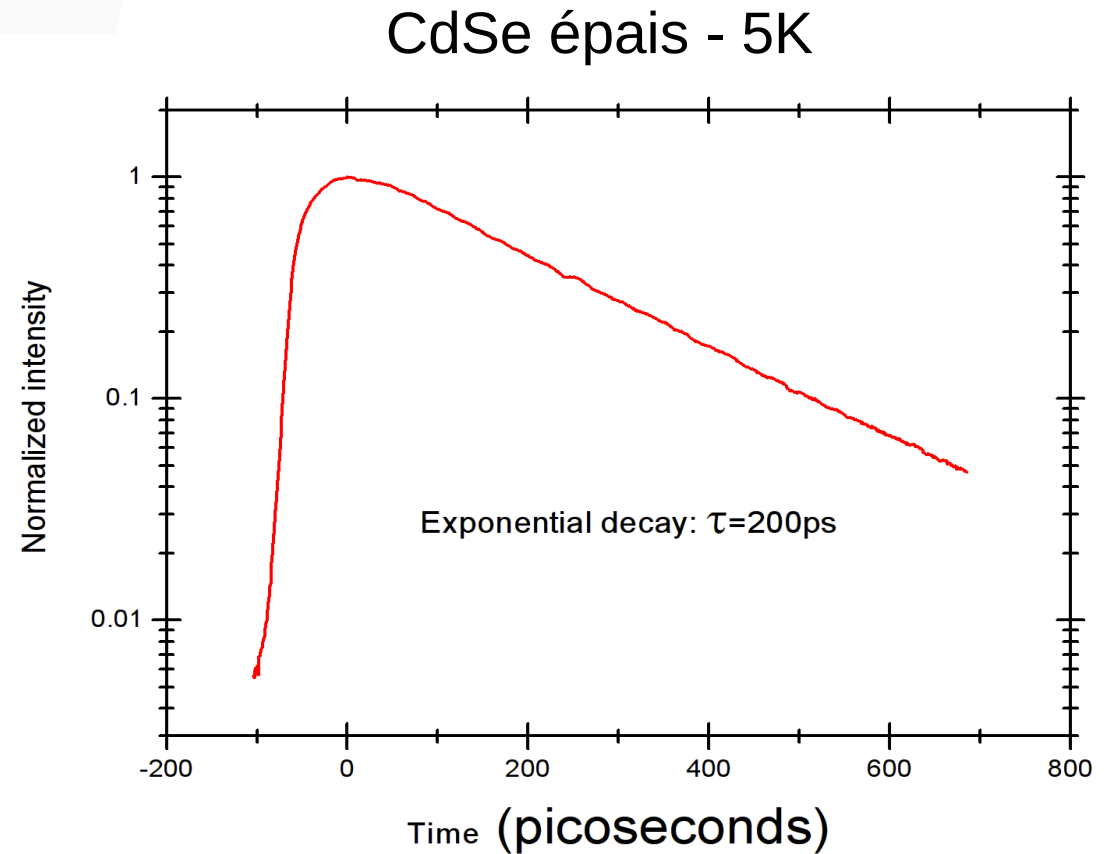
$\Gamma =$ constante

$\Gamma \propto$ recouvrement e-h

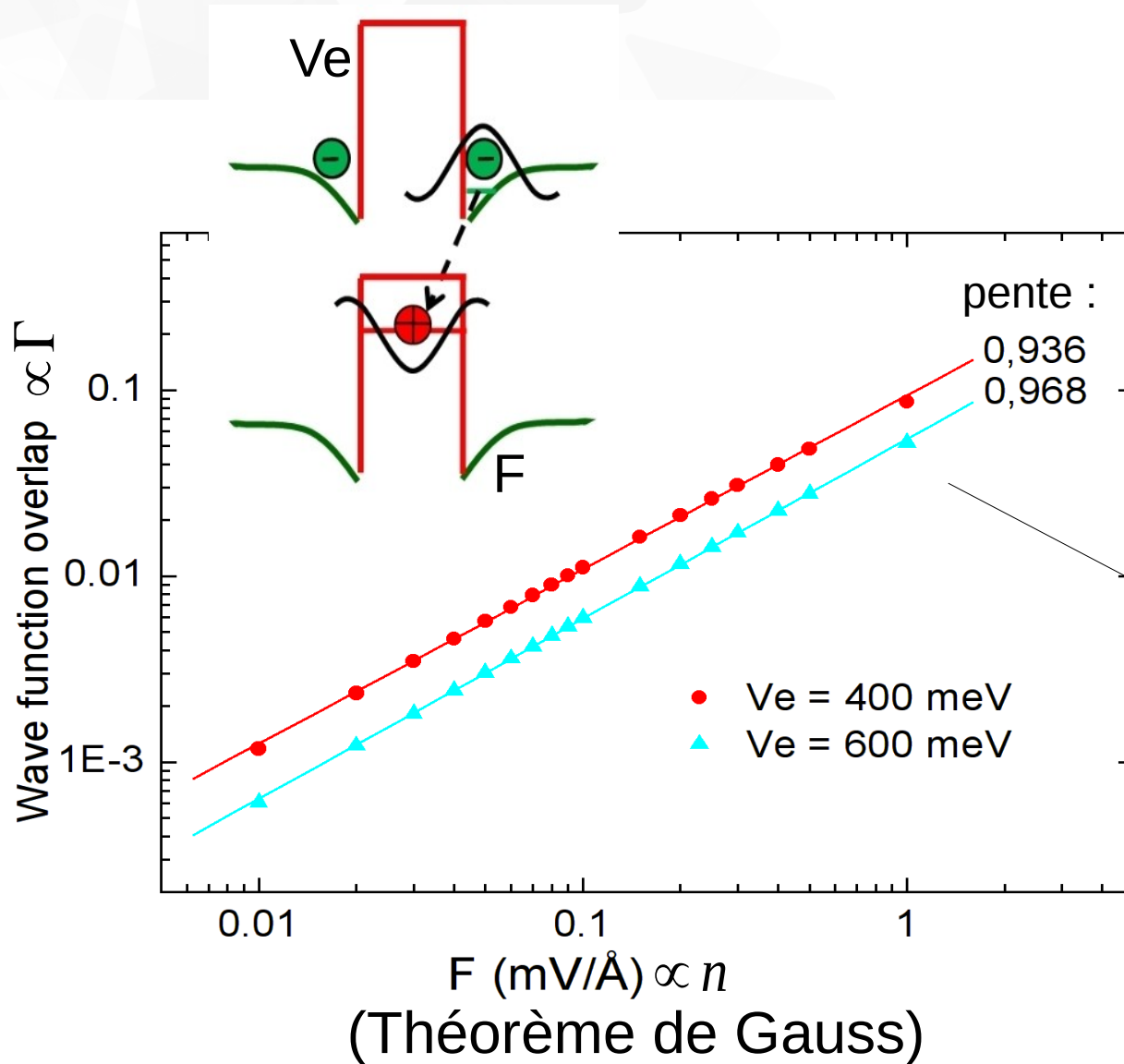
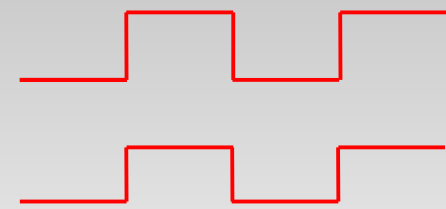
$$I(t) \propto \frac{dN}{dt}$$

$$\Rightarrow I(t) \propto e^{-t/\tau}$$

Déclin exponentiel !



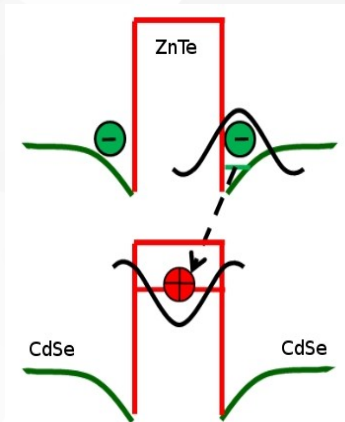
Calcul de Γ aux interfaces de type II



Le taux de recombinaison
varie avec le champ
électrique

$$\Gamma(n) = \gamma \cdot n$$

Dynamique des porteurs: solution stationnaire

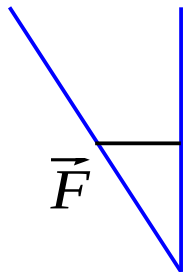


- $\frac{dn}{dt} = 0$

- $\Gamma(n) = \gamma \cdot n$ Type II

- $(n = p)$ Excitation optique

- $F \propto n$ (Théorème de Gauss)



- Potentiel triangulaire

$$E_C \propto F^{2/3} \propto n^{2/3}$$

Frank Stern
Phys. Rev. B 5, 4891 (1972)

Equation pilote pour **excitons** ou **porteurs libres**

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P - \Gamma N$$

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P - \gamma N \cdot N$$

$$\Rightarrow N \propto P^{1/2}$$

$$\Rightarrow E_C \propto P^{1/3}$$

Excitons

$$\frac{dn}{dt} = \alpha P - \Gamma np$$

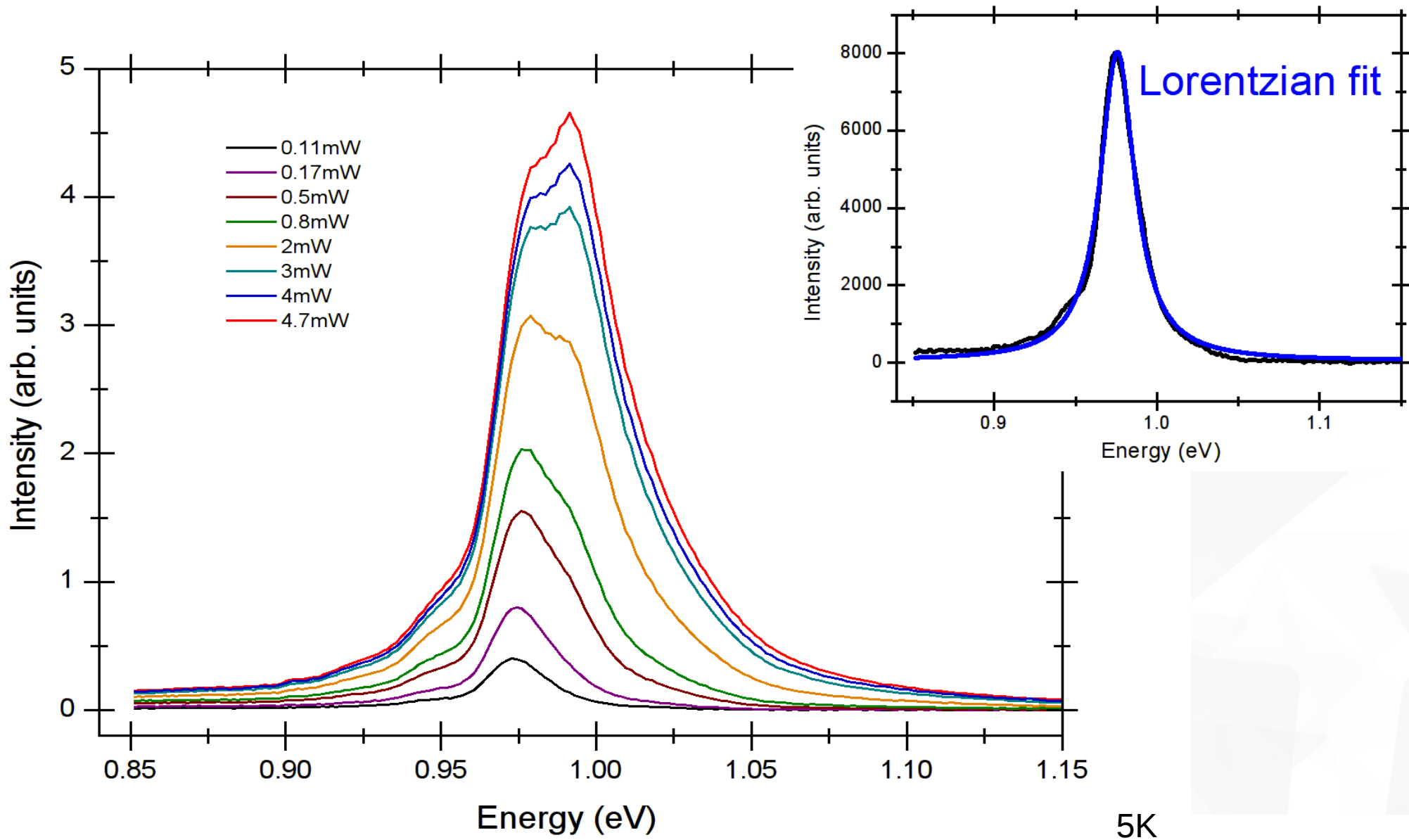
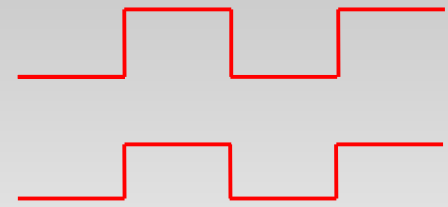
$$\frac{dn}{dt} = \alpha P - \gamma n \cdot n^2$$

$$\Rightarrow n \propto P^{1/3}$$

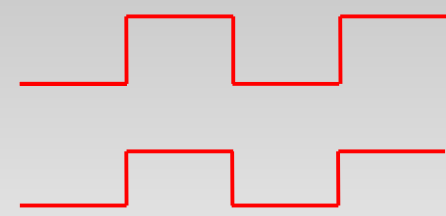
$$\Rightarrow E_C \propto P^{2/9}$$

**Electrons & trous
non liés**

Interfaces de type II multiples



Détermination précise du décalage des bandes de valence (VBO)



→ Comportement en porteurs libres

En extrapolant
l'ajustement à $P=0$

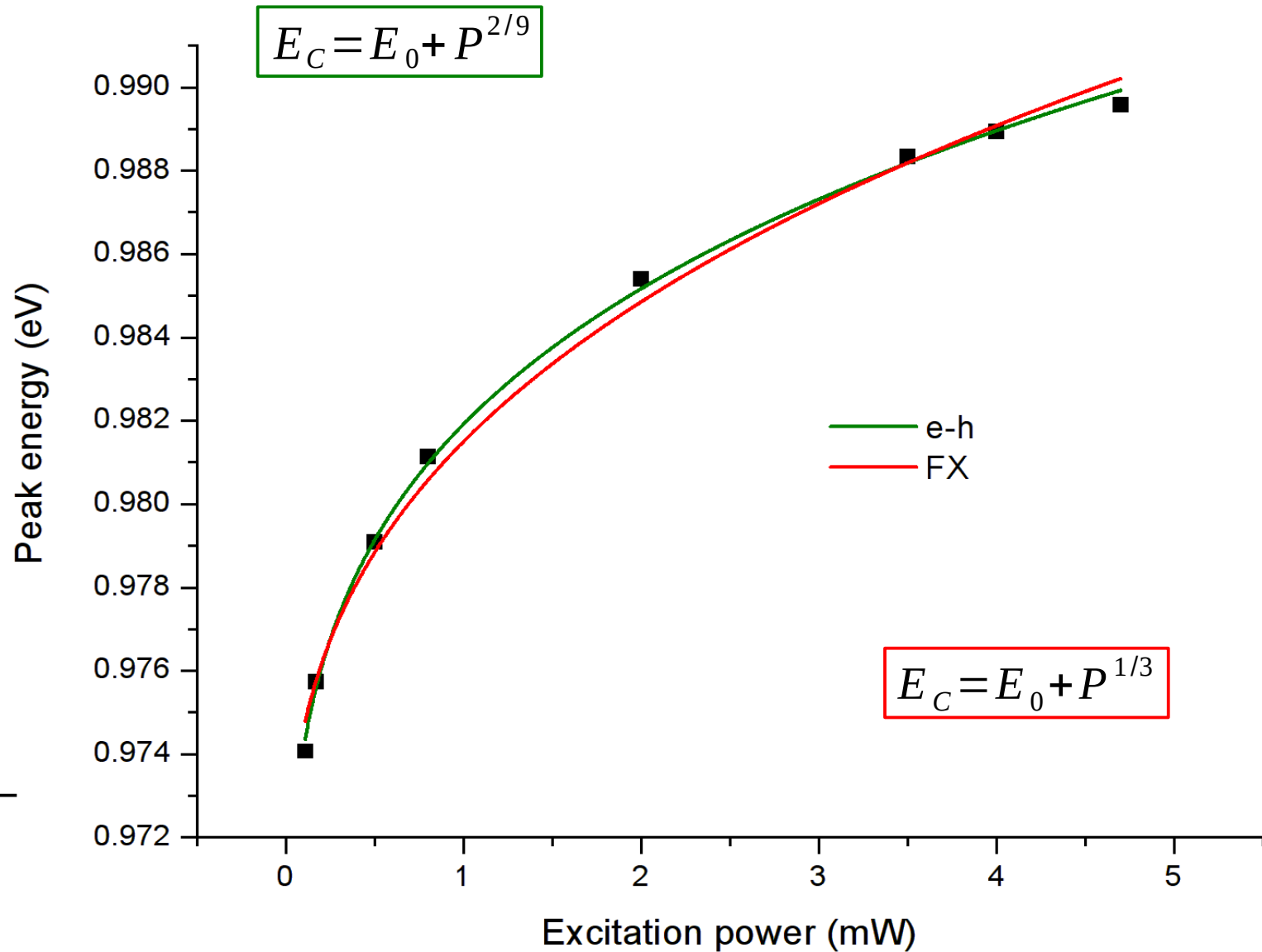
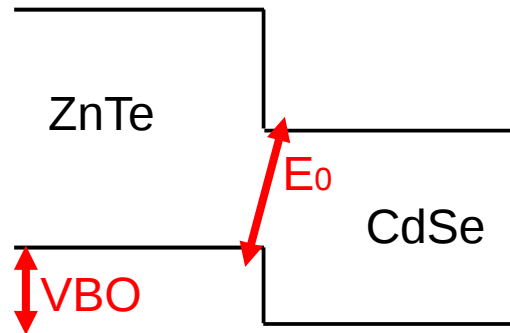
→ VBO

CdSe/ZnTe

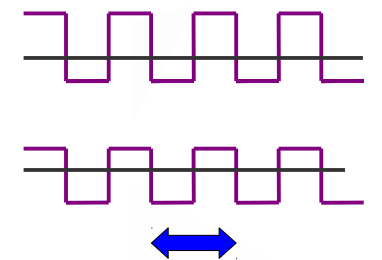
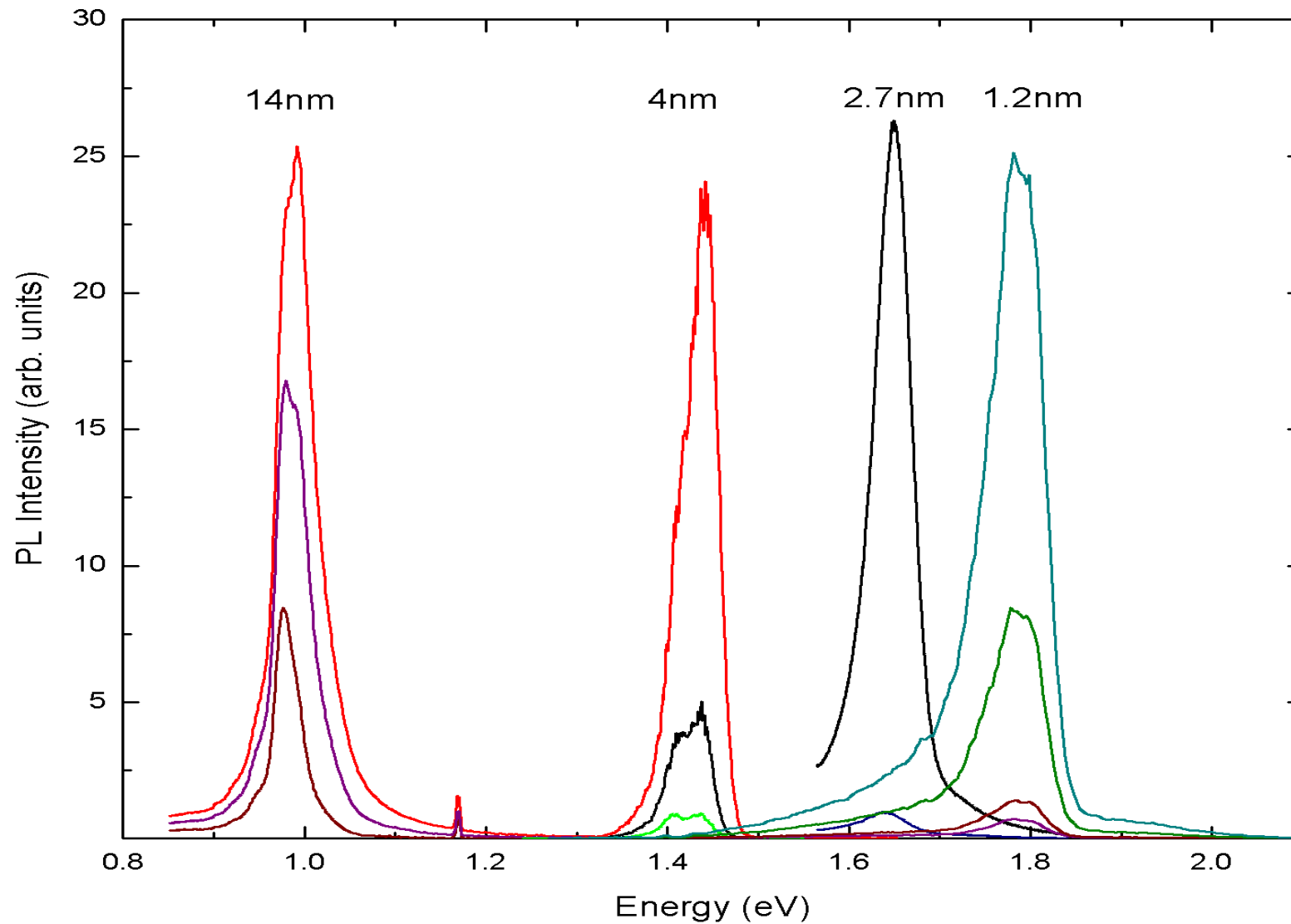
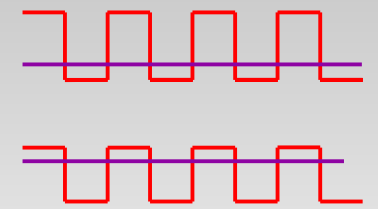
$$E_0(eh) = 0.96\text{eV}$$

$$E_0(FX) = 0.97\text{eV}$$

$$VBO = E_G - E_0$$
$$VBO = 0.80\text{eV}$$



Superréseaux: effets de la période



5K

Dynamique des porteurs: déclin temporels

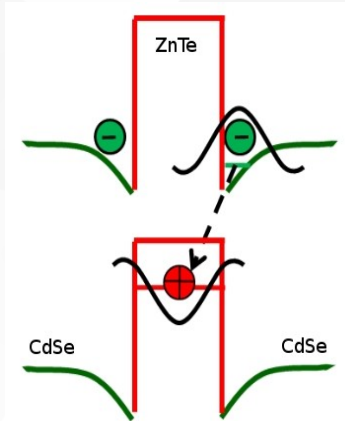
- $P = 0$
- $I \propto \frac{dn}{dt}$
- $\Gamma(n) = \gamma \cdot n$ Type II
- $(n = p)$ Excitation optique

- $F \propto n$ (Théorème de Gauss)

Potentiel triangulaire

$$E_C \propto F^{2/3} \propto n^{2/3}$$

Frank Stern
Phys. Rev. B 5, 4891 (1972)



Excitons ou porteurs libres?

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P - \gamma N^2$$

$$\frac{dn}{dt} = \alpha P - \gamma n^3$$

Déclin hyperbolique de l'intensité!

$$\Rightarrow I(t) \propto \frac{1}{(1+At)^2}$$

Excitons

$$\Rightarrow I(t) \propto \frac{1}{(1+At)^{3/2}}$$

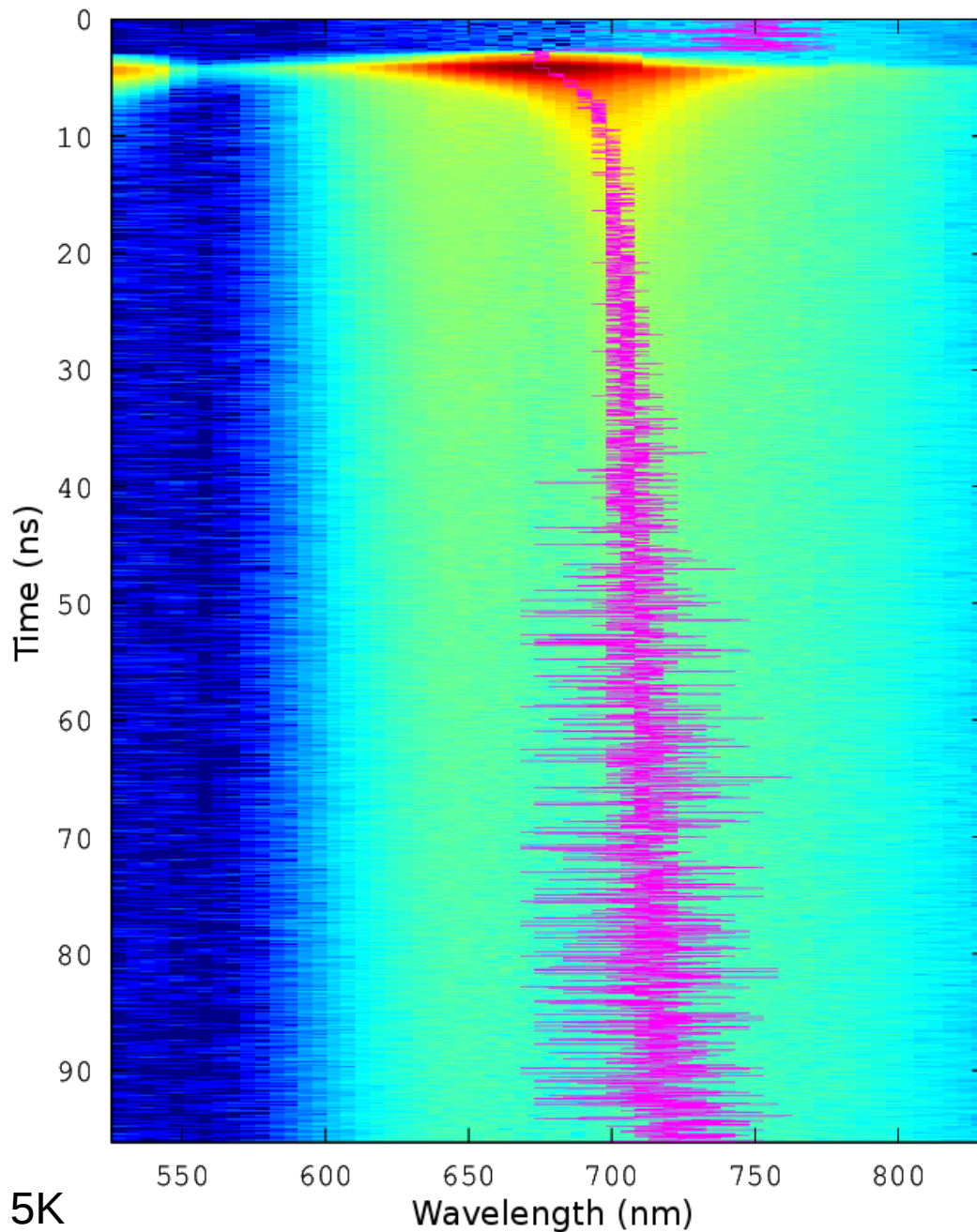
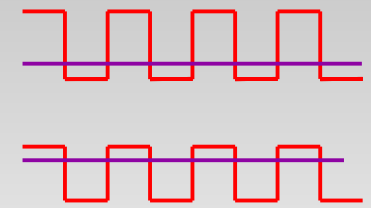
Electrons & trous
non liés

et en même temps décalage en énergie!

$$\Rightarrow E_C(t) \propto \frac{1}{(1+At)^{2/3}}$$

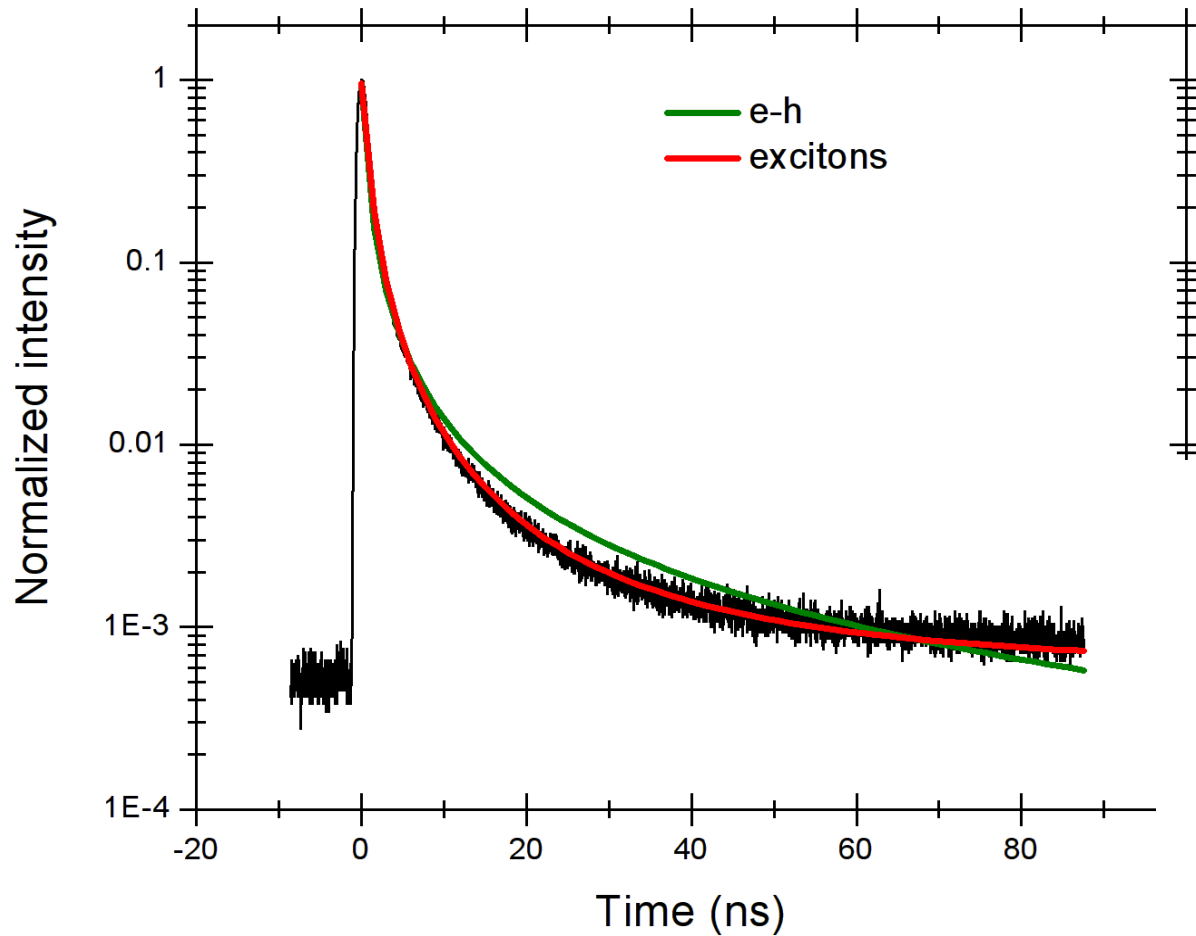
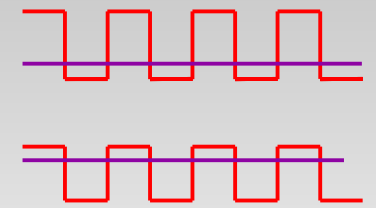
$$\Rightarrow E_C(t) \propto \frac{1}{(1+At)^{1/3}}$$

Comment suivre simultanément les dépendances en énergie et en temps?



- ▼ Carte complète de la dynamique de recombinaison
- ▼ Profils temporels à différents pas de longueur d'onde
- ▼ Image “Pseudo-Streak”
- ▼ SNR \gg Streak camera
- ▼ Permet de suivre $I_{\max}=f(t)$

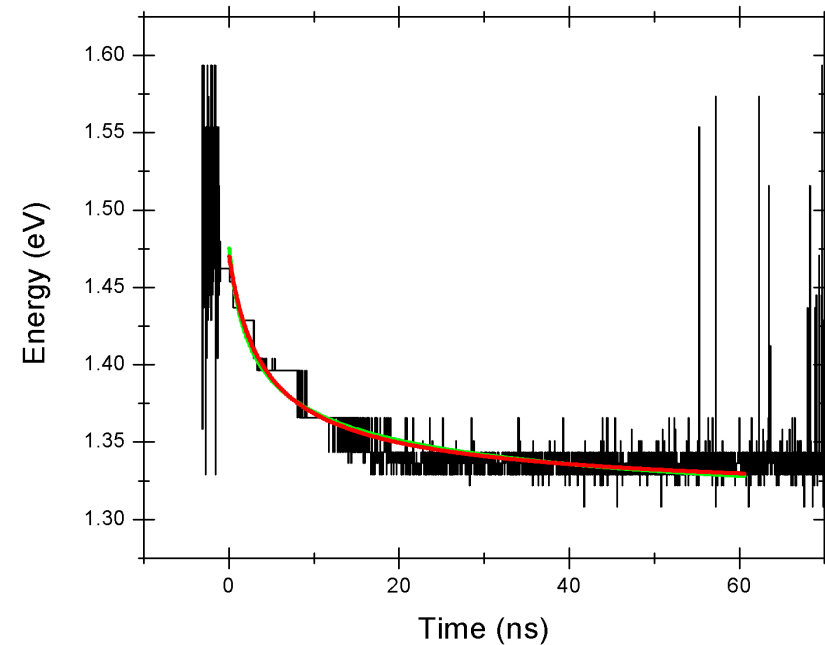
Dynamique des porteurs: superréseaux courte période de type II



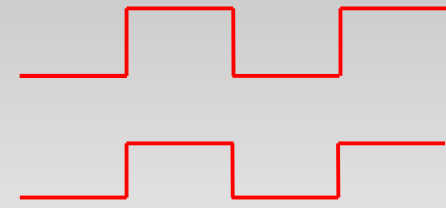
$$\Rightarrow Ec(t) \propto \frac{1}{(1+At)^{2/3}}$$

$$\Rightarrow I(t) \propto \frac{1}{(1+At)^2}$$

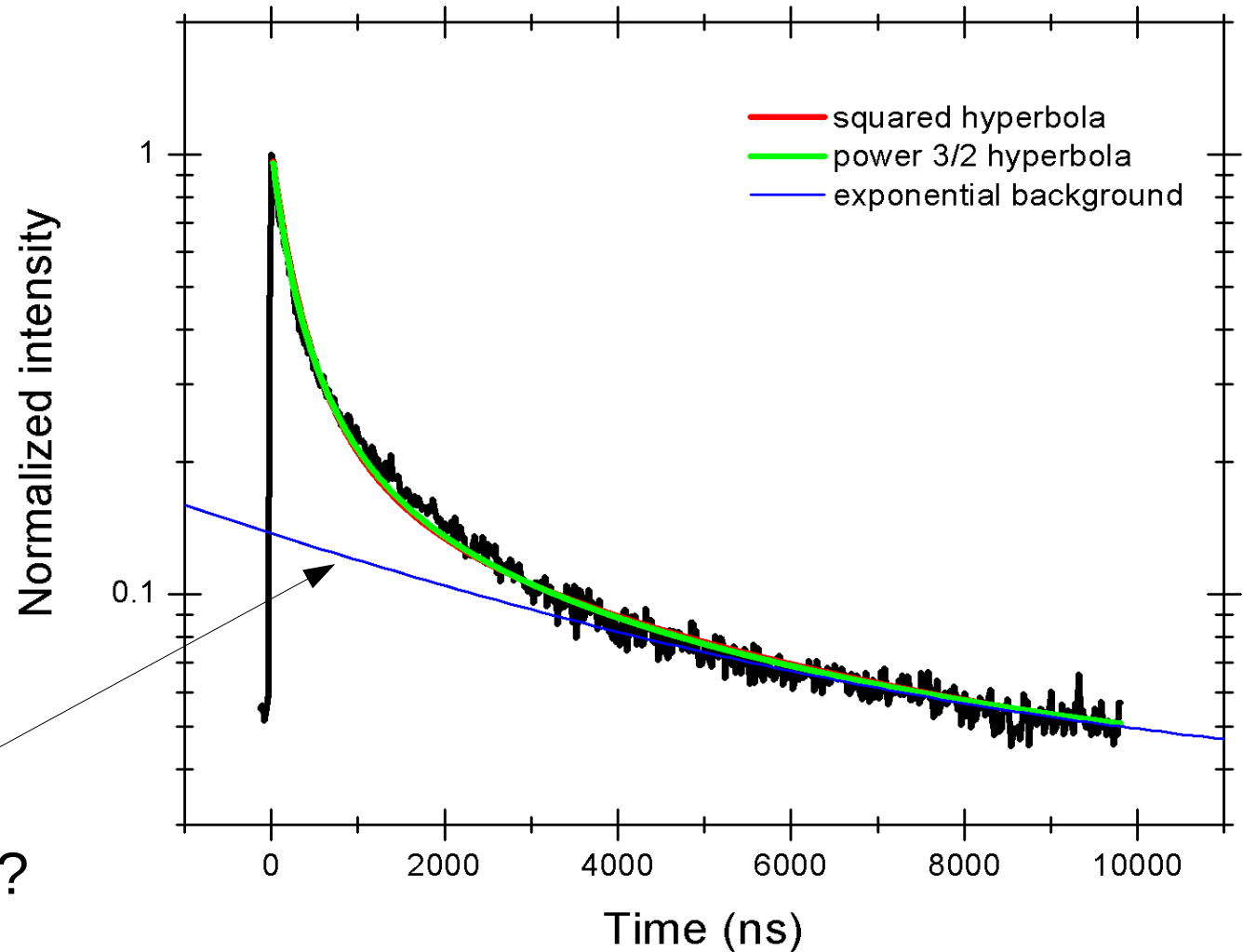
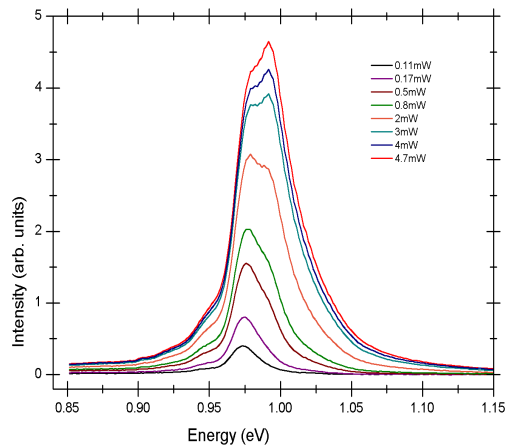
Hyperbole carrée
→ comportement
excitonique!



Dynamique des porteurs: superréseaux grande période de type II



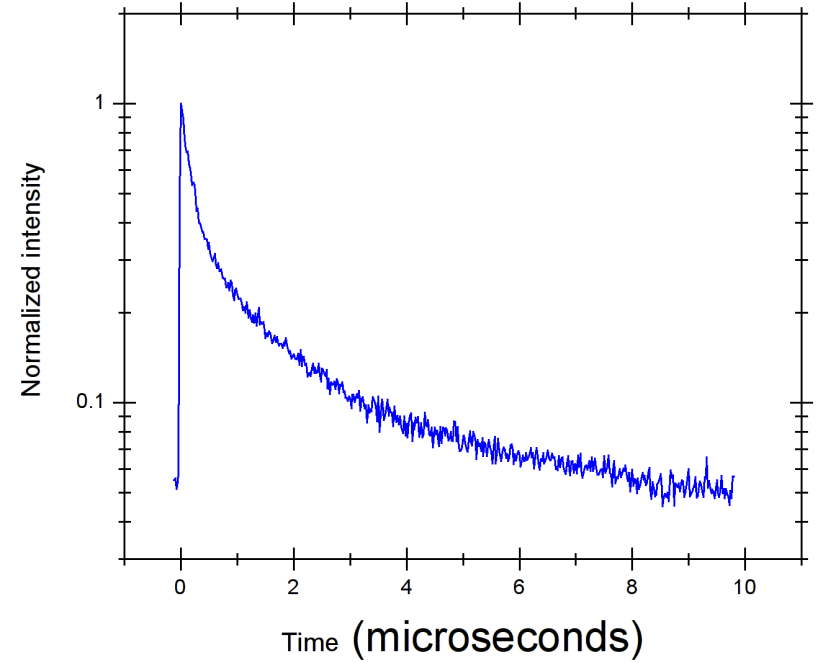
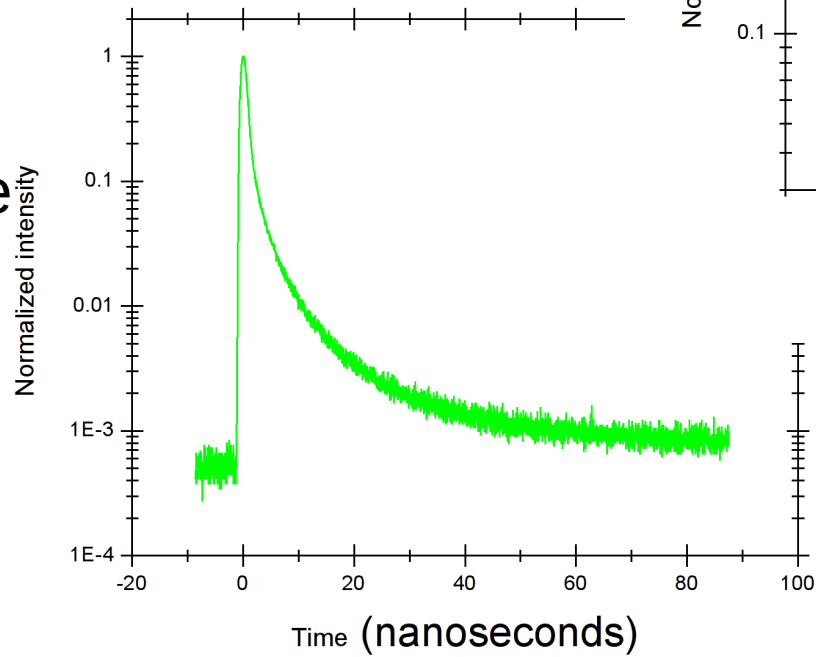
Comportement **excitonique** / **porteurs libres**?
(**porteurs libres** d'après la dépendance en puissance d'excitation)



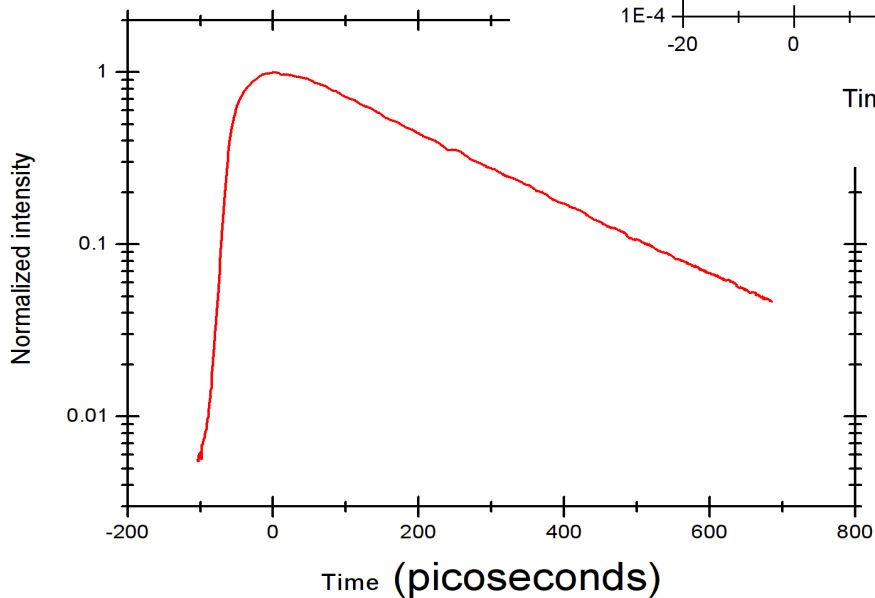
Ligne de base
exponentielle
→ présence de défauts ?

Temps de déclin

Superréseau
courte période



Superréseau
grande période



Semiconducteur
à gap direct

T=5K

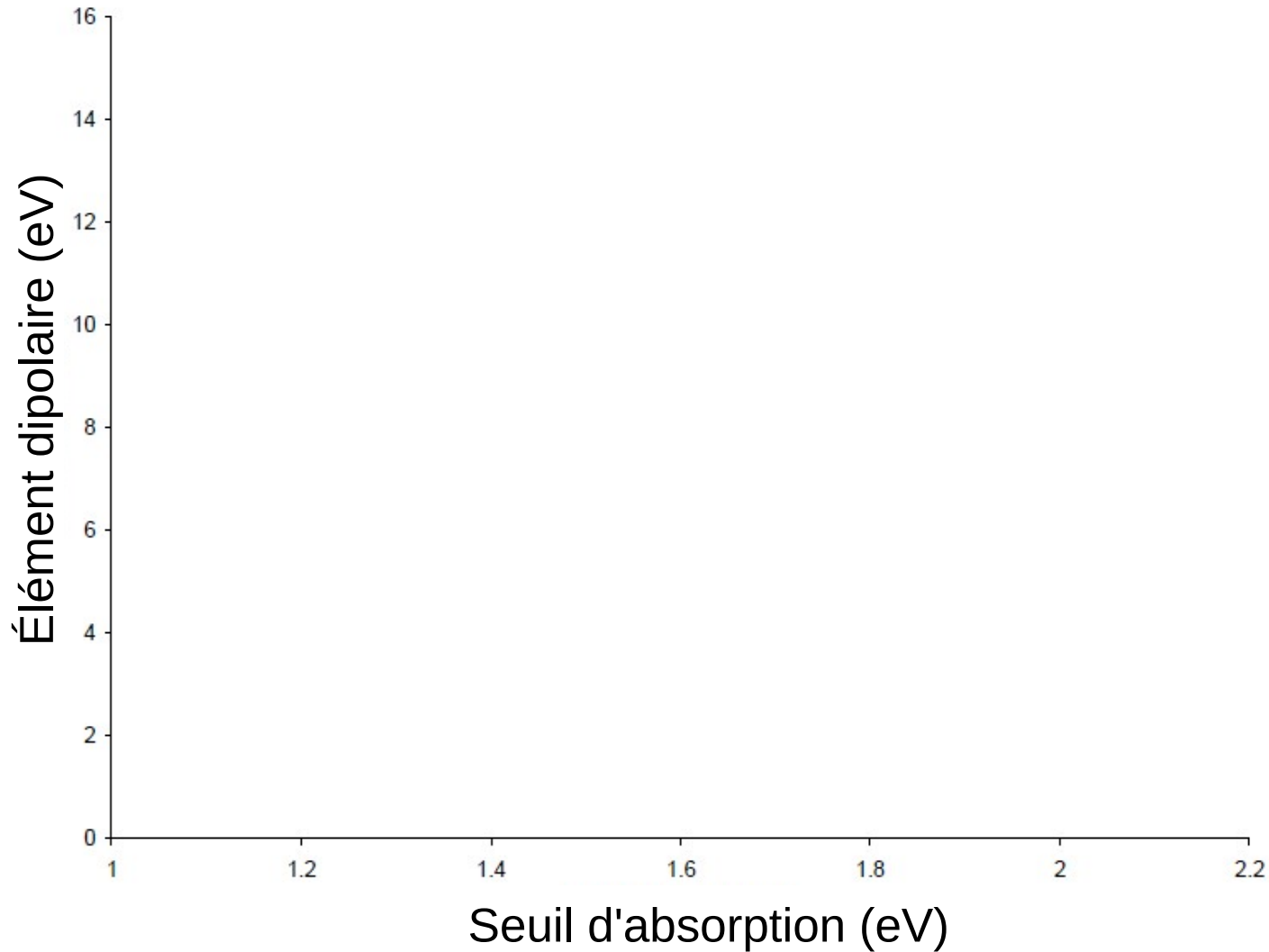
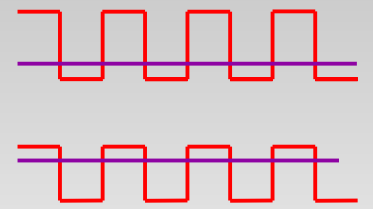


- ▼ **Mise en évidence de la configuration type II avec un décalage de bandes de valence : 0.80eV**
- ▼ **Caractéristiques optiques d'une transition de type-II**
 - Décalage en énergie avec la puissance d'excitation
 - Temps de déclin longs comparés à des transitions directes
 - Dynamique spécifique: déclin hyperbolique
 - Exciton apparaît à haute puissance
- ▼ **Nature de la recombinaison**
 - Recombinaisons excitoniques dans les superréseaux courte période et autres structures fortement confinées
 - recombinaisons de porteurs libres aux interfaces simples & superréseaux grandes périodes



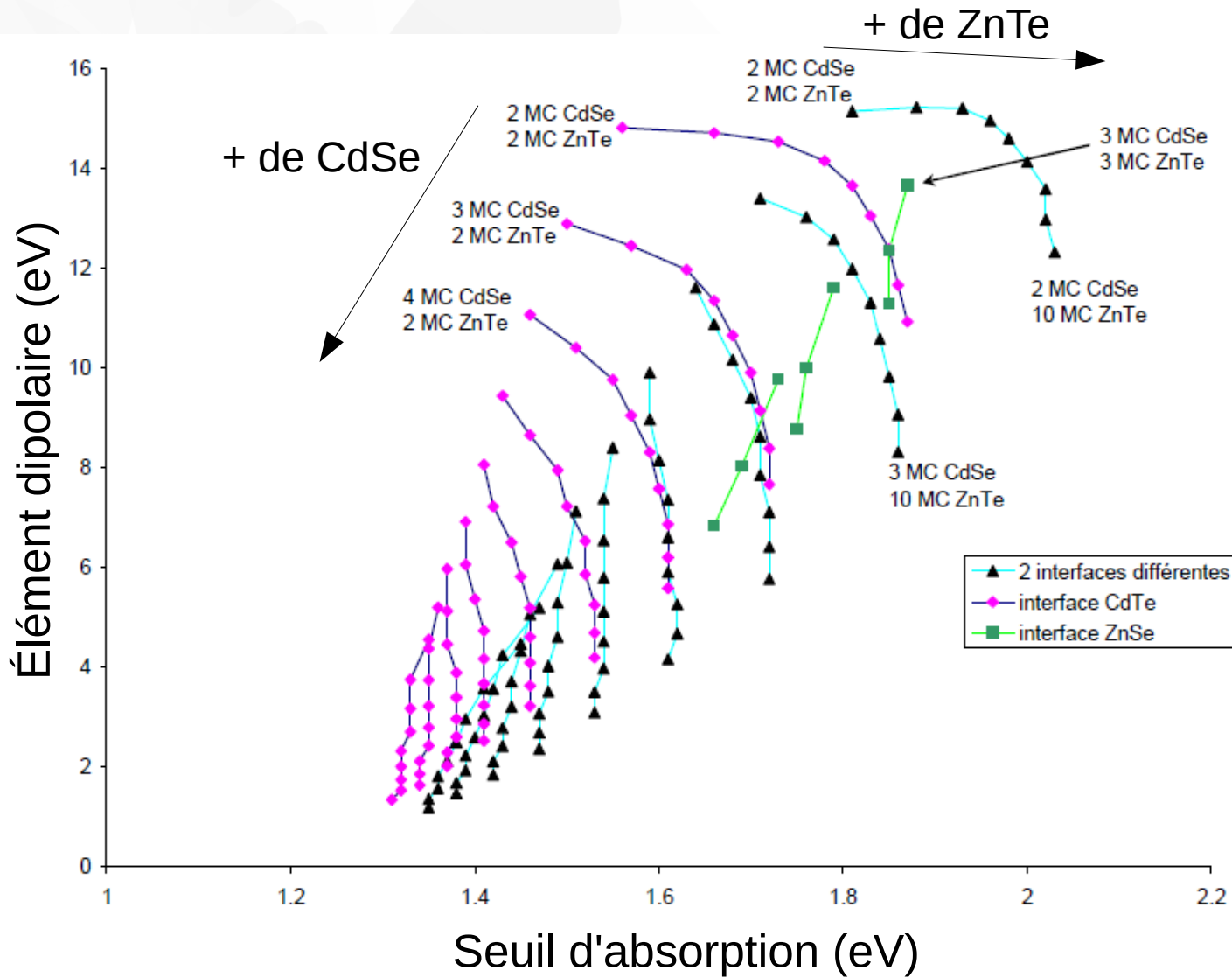
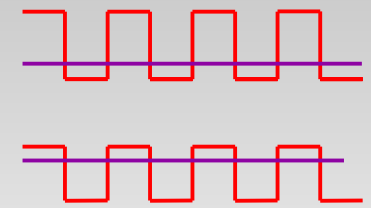
- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
 - Superréseaux de type II
 - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
 - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
 - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
 - Détermination du décalage de bandes de valence
 - Dynamique des porteurs de charges
- ▼ Perspectives

Optimisation des superréseaux CdSe/ZnTe



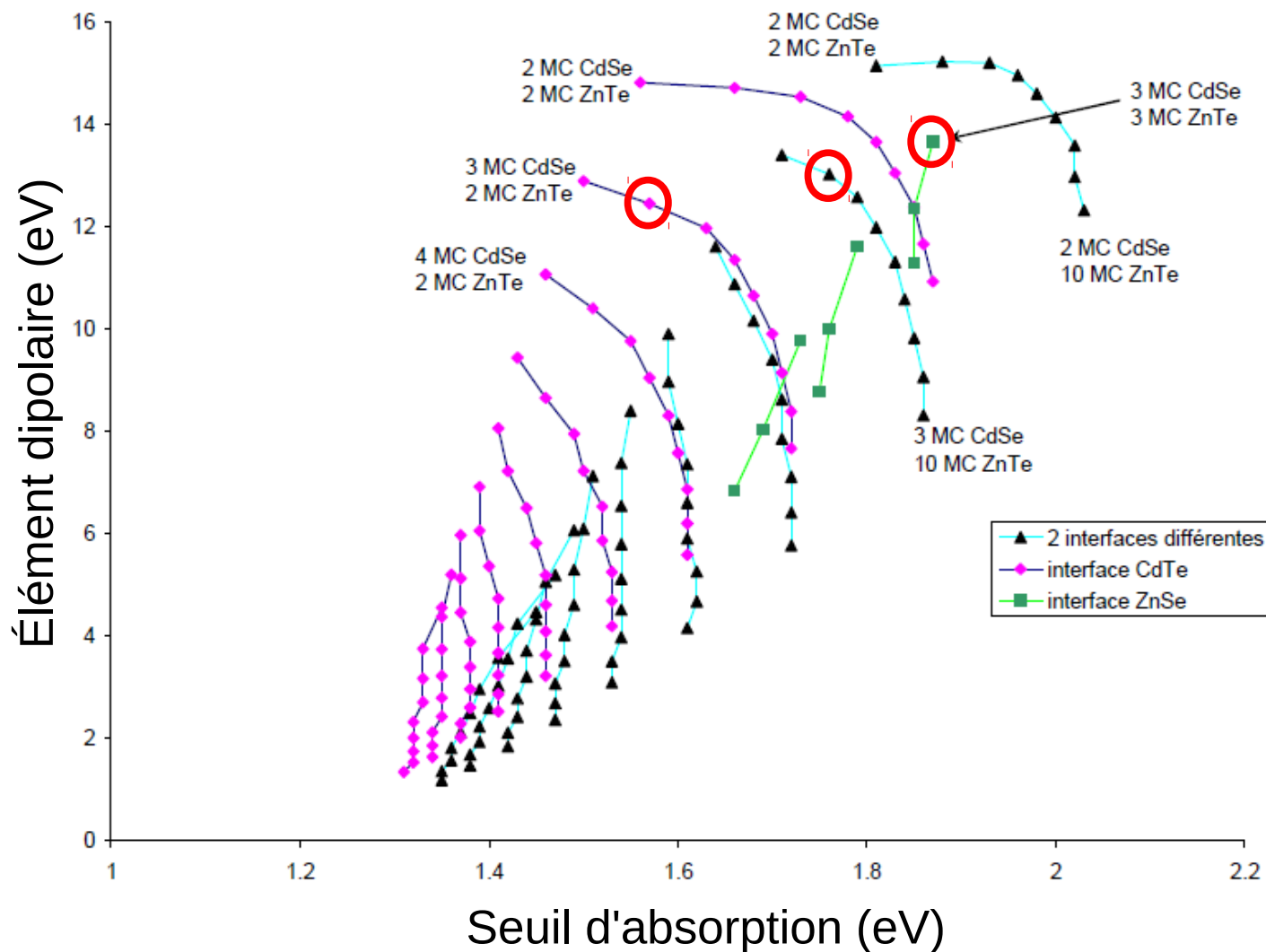
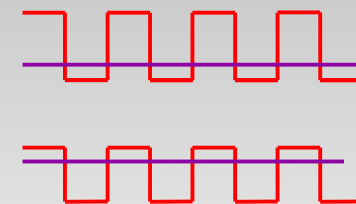
- ▼ Simulation liaisons fortes
- ▼ Epaisseurs de couches SR
- ▼ Nature des interfaces :
 - 2X CdTe
 - 2X ZnSe
 - CdTe & ZnSe

Optimisation des superréseaux CdSe/ZnTe



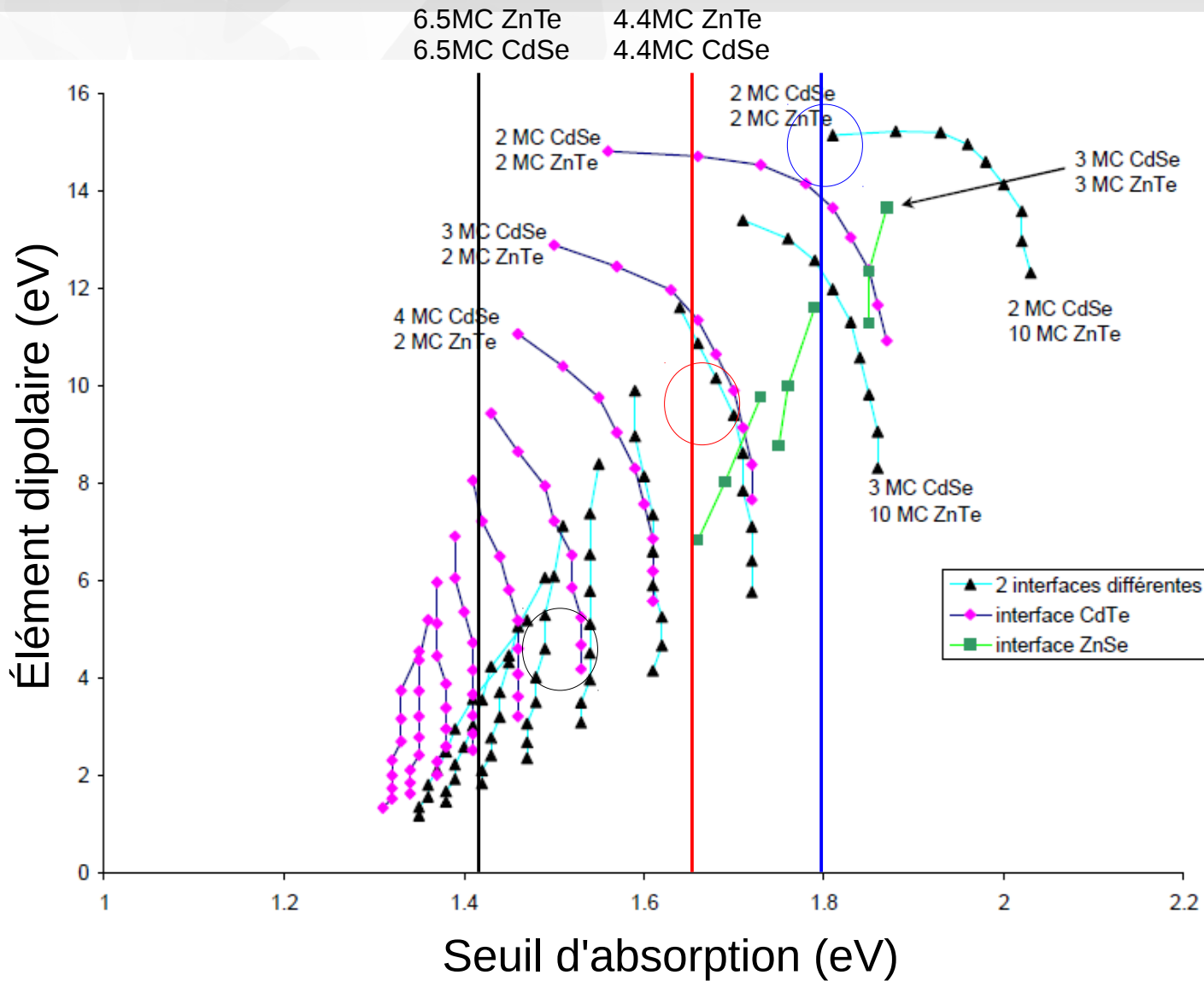
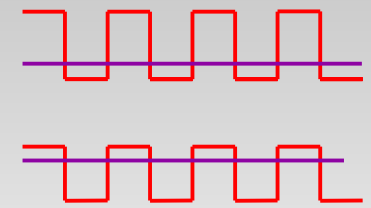
- Simulation liaisons fortes
- Épaisseurs de couches SR
- Nature des interfaces :
 - 2X CdTe
 - 2X ZnSe
 - CdTe & ZnSe

Optimisation des superréseaux CdSe/ZnTe



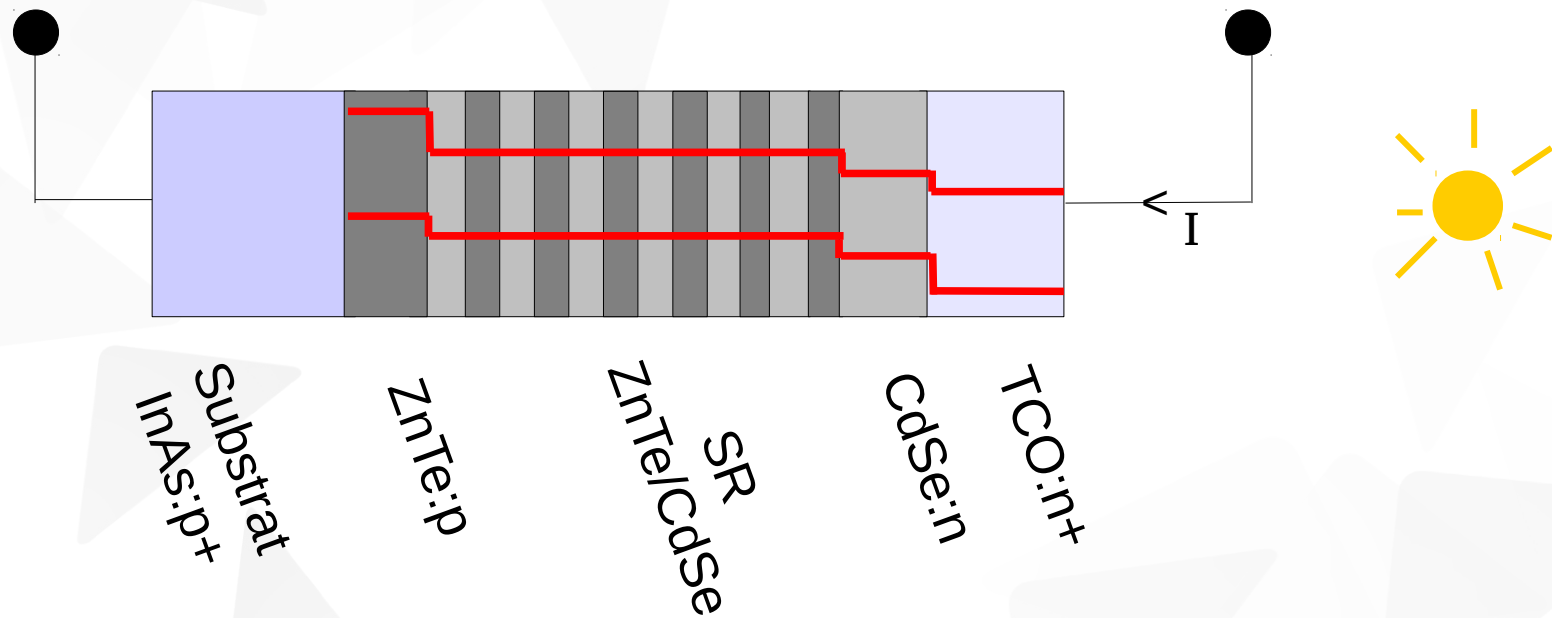
- Simulation liaisons fortes
- Épaisseurs de couches SR
- Nature des interfaces :
 - 2X CdTe
 - 2X ZnSe
 - CdTe & ZnSe

Optimisation des superréseaux CdSe/ZnTe

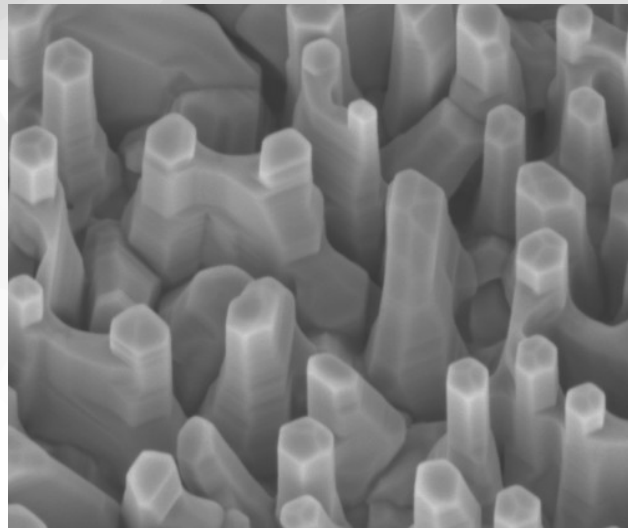


- ▶ Simulation liaisons fortes
- ▶ Epaisseurs de couches SR
- ▶ Nature des interfaces :
 - 2X CdTe
 - 2X ZnSe
 - CdTe & ZnSe

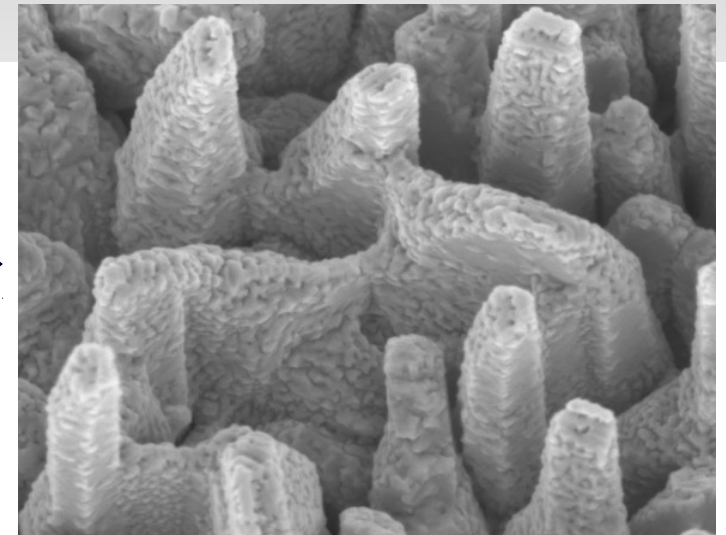
Réalisation de cellules photovoltaïques



Nanofils cœur-coquille à interface de type II

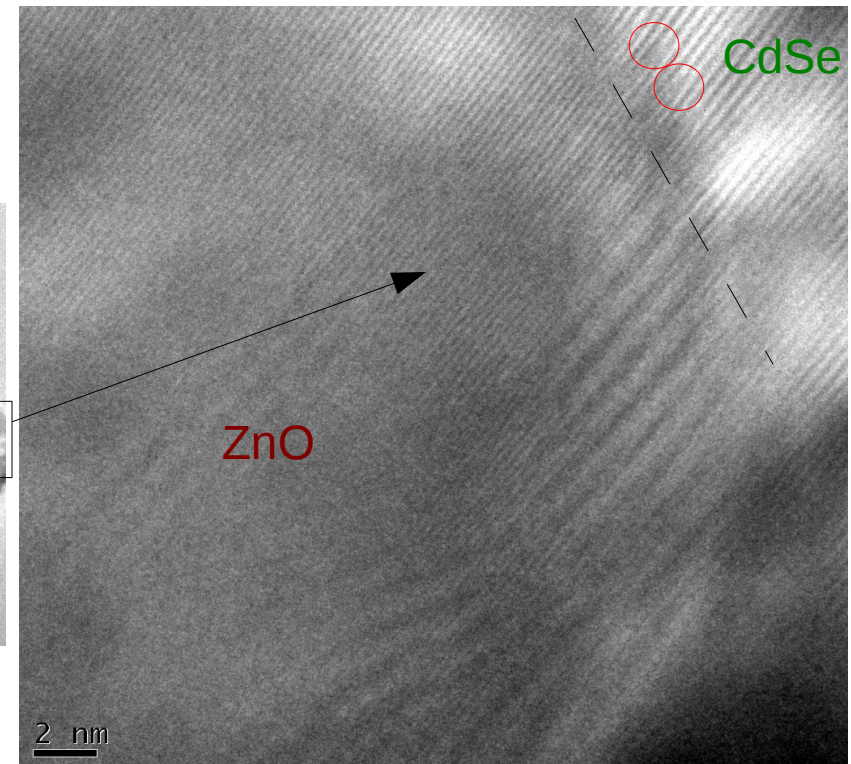
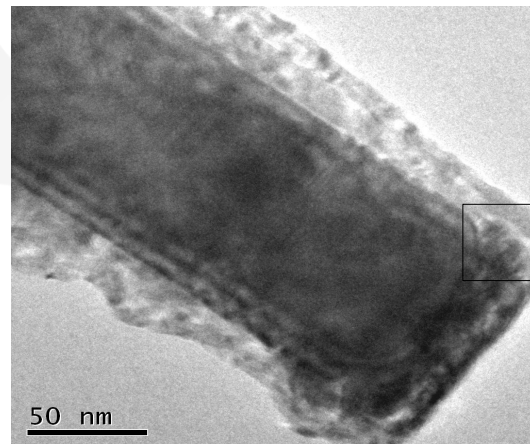


200 nm
Nanofils de ZnO
(MOCVD, CEA LETI)



Recouvert de CdSe (MBE)

Absorption et
séparation des
charges décorréées



Conclusion

Croissance de superréseaux ZnTe/CdSe

- Etude détaillée des interfaces
- Synthèse d'un matériau au gap idéal comme absorbeur

Caractéristiques optiques d'une transition de type II

- Temps longs: séparation des charges efficace
- Modèle analytique pour la compréhension des dynamiques de porteurs

Systeme prometteur pour une application PV !



Remerciements à ...

Mes collègues ayant contribué à cette thèse

Jan-Peter Richters, Edith Bellet-Amalric,
Henri Mariette, Soline Boyer-Richard,
Catherine Bougerol, Bastien Bonef,
Giovanni Altamura, Juanita Bocquel,
Serge Tatarenko, Vincent Consonni,
Rita Najjar, Martien Den Hertog,
Yann Genuist, Yoann Curé
Olivier Demichel

Mes encadrants
Régis, Joël



Et toute l'équipe
Nanophysique et
Semiconducteurs!

