

# 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"

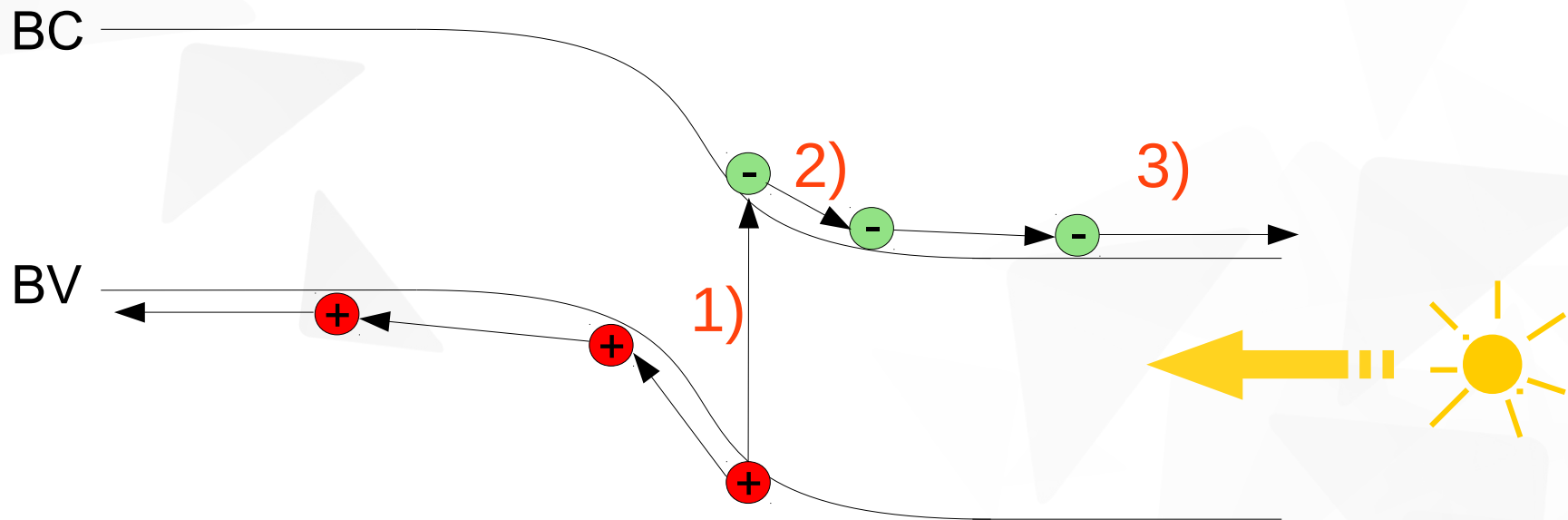
GRENOBLE, FRANCE



# Introduction : Energie photovoltaïque

## Les principales étapes de la conversion PV

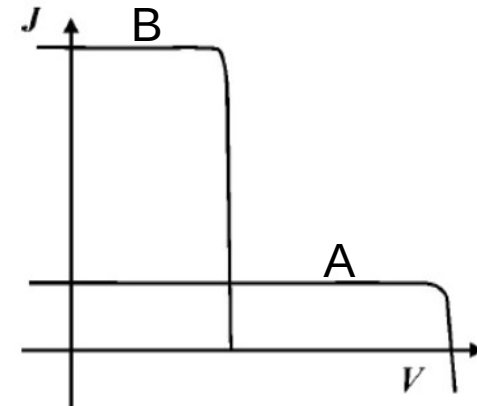
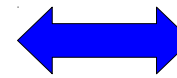
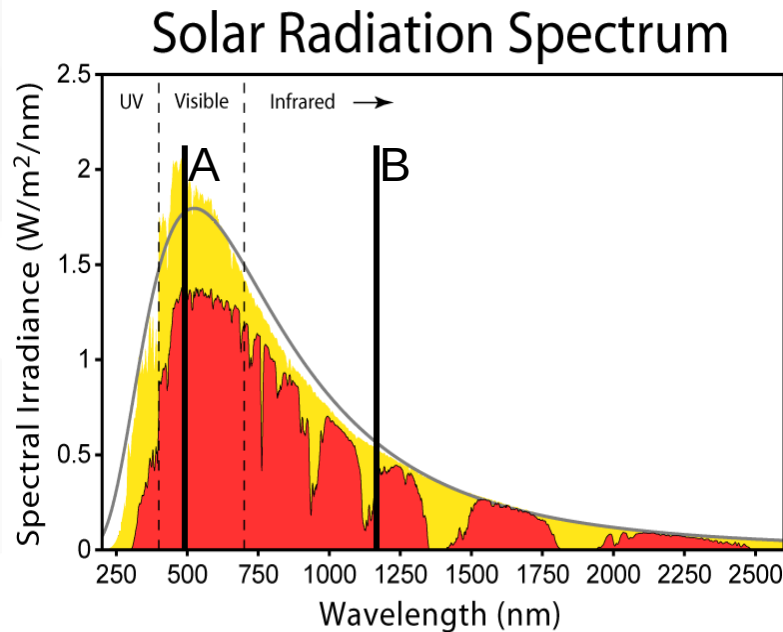
- 1) Absorption de la lumière
- 2) Séparation des charges créées
- 3) Transport des charges vers les contacts





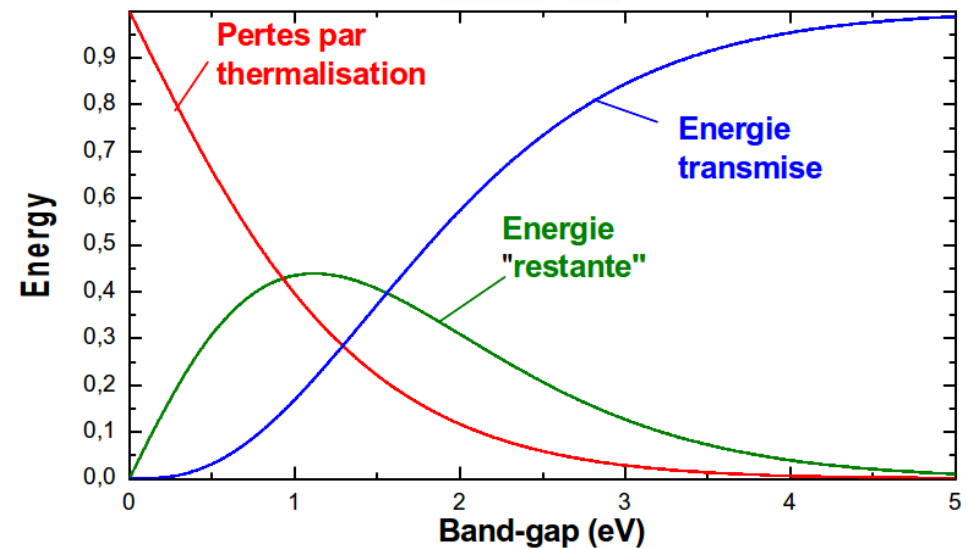
- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
  - Superréseaux de type II
  - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
  - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
  - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
  - Détermination du décalage de bandes de valence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

# 1) Absorption de la lumière



Absorbeur optimal (AM1.5) : 1.4 eV

<b>Si</b>	1.12 eV
<b>GaAs</b>	1.43 eV
<b>CdTe</b>	1.56 eV
<b>CdSe</b>	1.70 eV



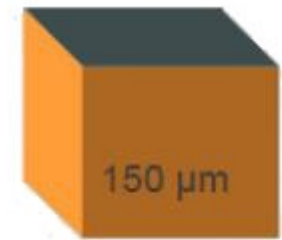
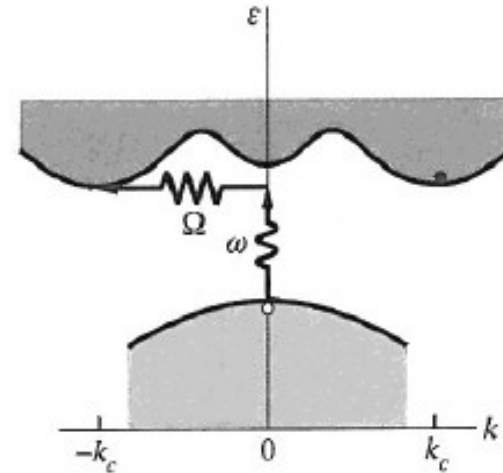
# 1) Absorption de la lumière



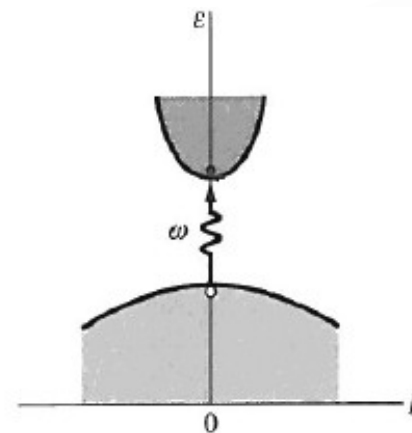
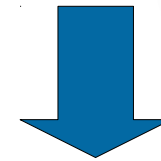
▼ **Marché du PV dominé par le Si**  
gap indirect: couches épaisses

▼ **Semiconducteurs à gap direct**  
Couches minces !

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

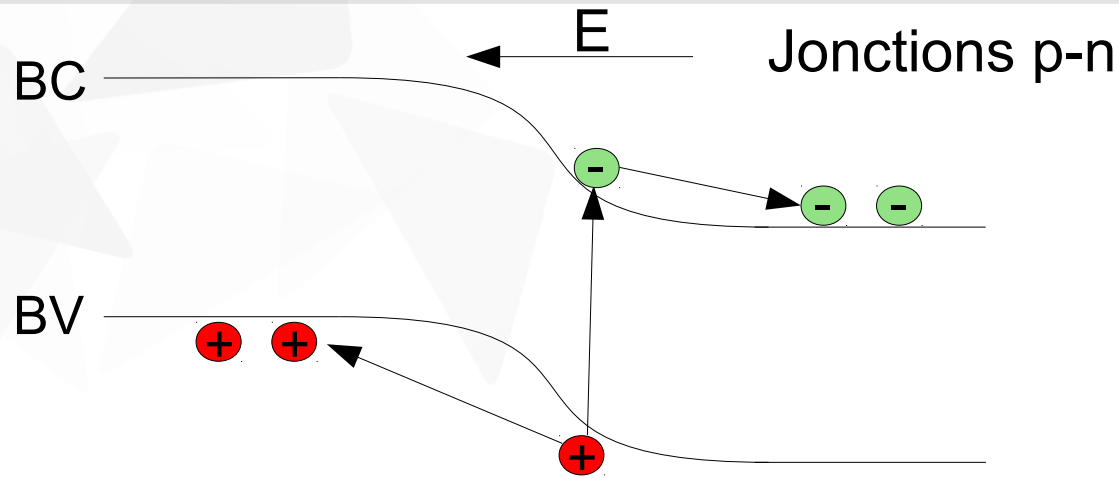


~ **0.5 kg/m<sup>2</sup>**  
 $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}$

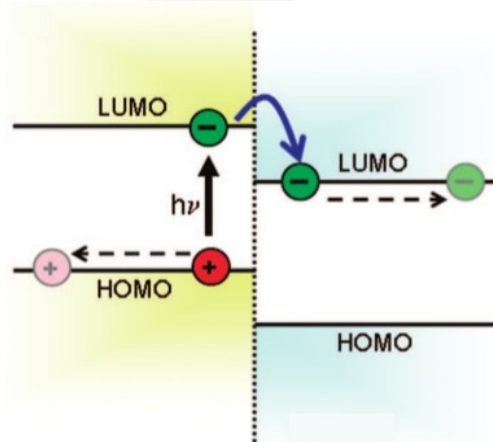


300 nm  
~ **2 g/m<sup>2</sup>**  
 $\alpha \approx 8\,000 \text{ cm}^{-1}$

## 2) Séparation des charges photo-créées

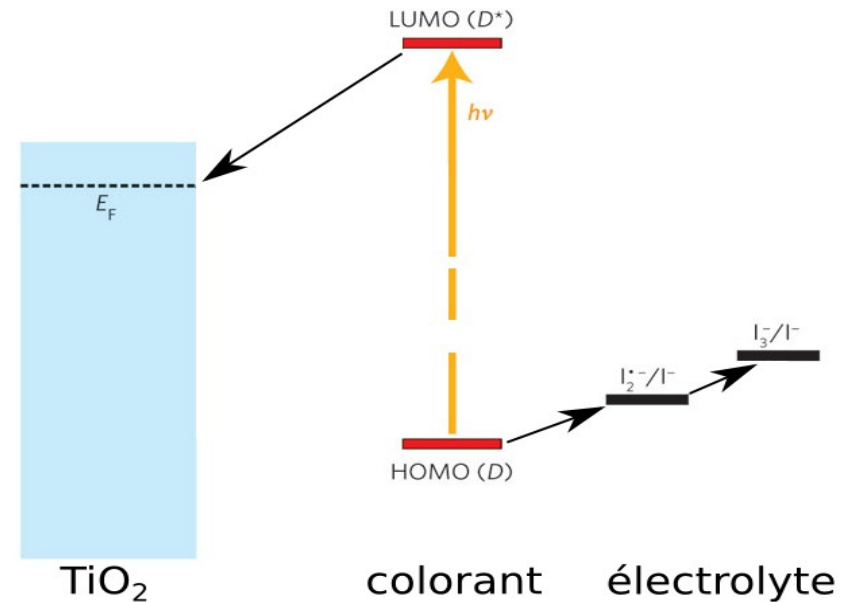


### Cellules organiques



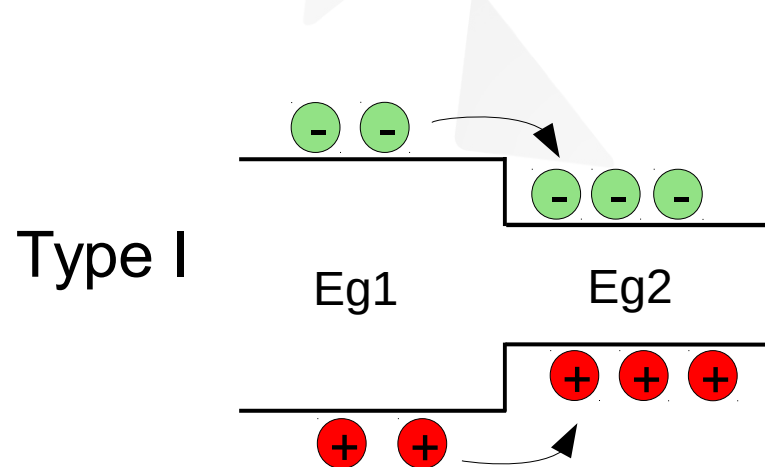
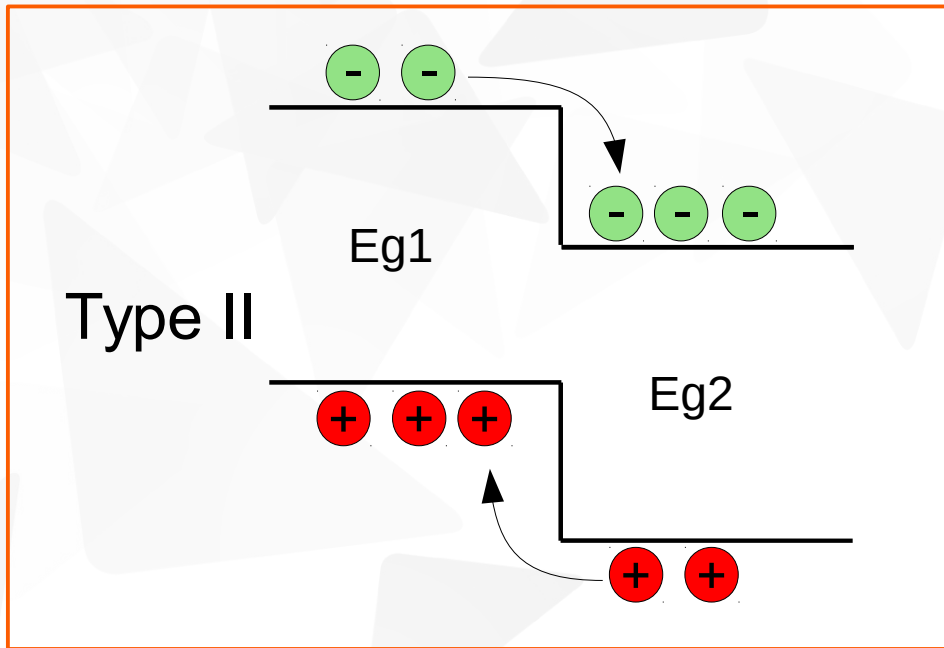
Clarke et Durrant, Chem. Rev. 110, 6736 (2010)

### Cellules à colorant (*Grätzel*)



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

# Nouvelle approche développée dans cette thèse :



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

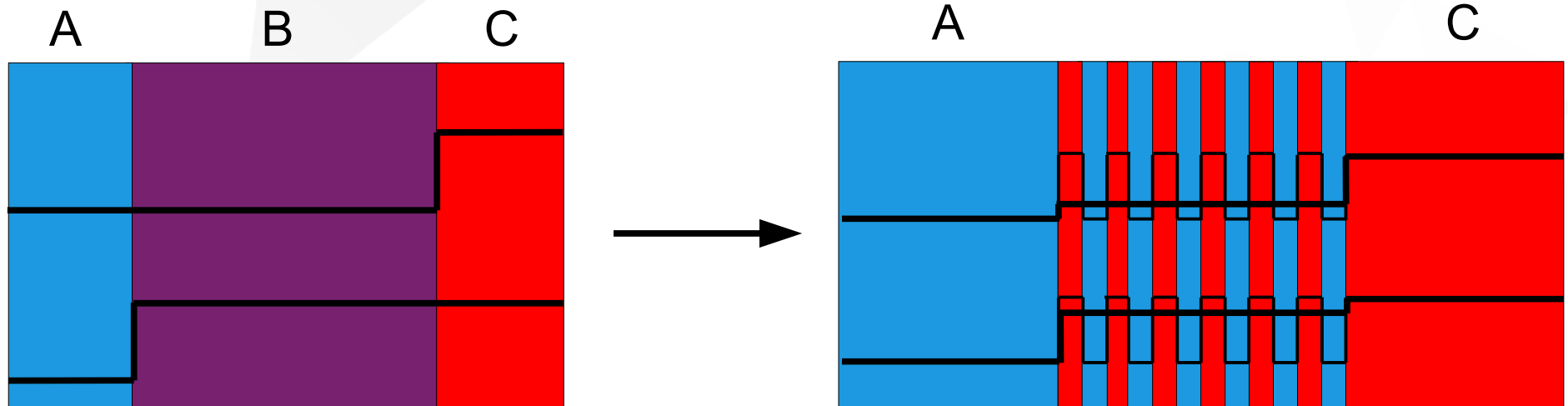
# Concept : Superréseaux à interfaces de type II



Réalisation de la cellule « idéale » de P. Würfel

Superréseau de type II

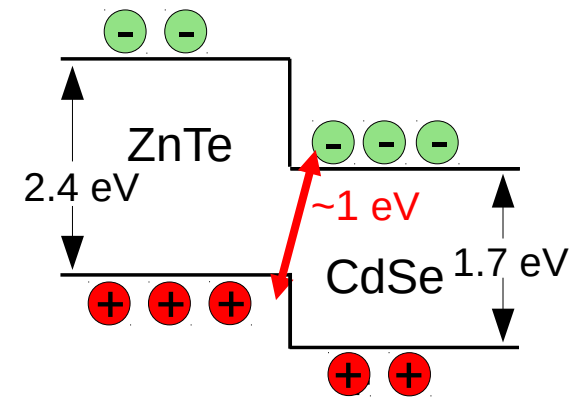
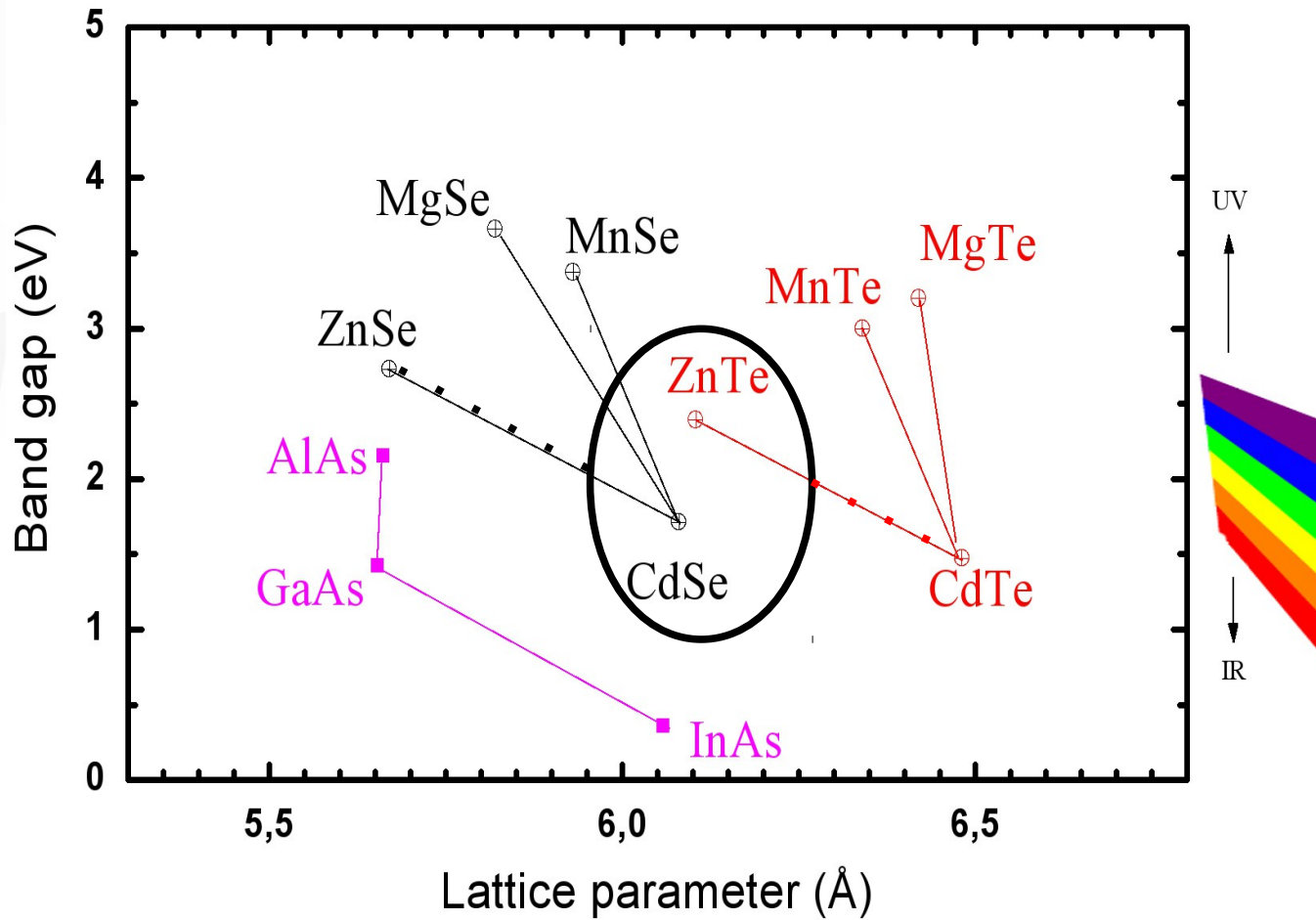
- ▼ Ingénierie de structure de bandes
- ▼ Matériaux contacts intrinsèquement adaptés



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

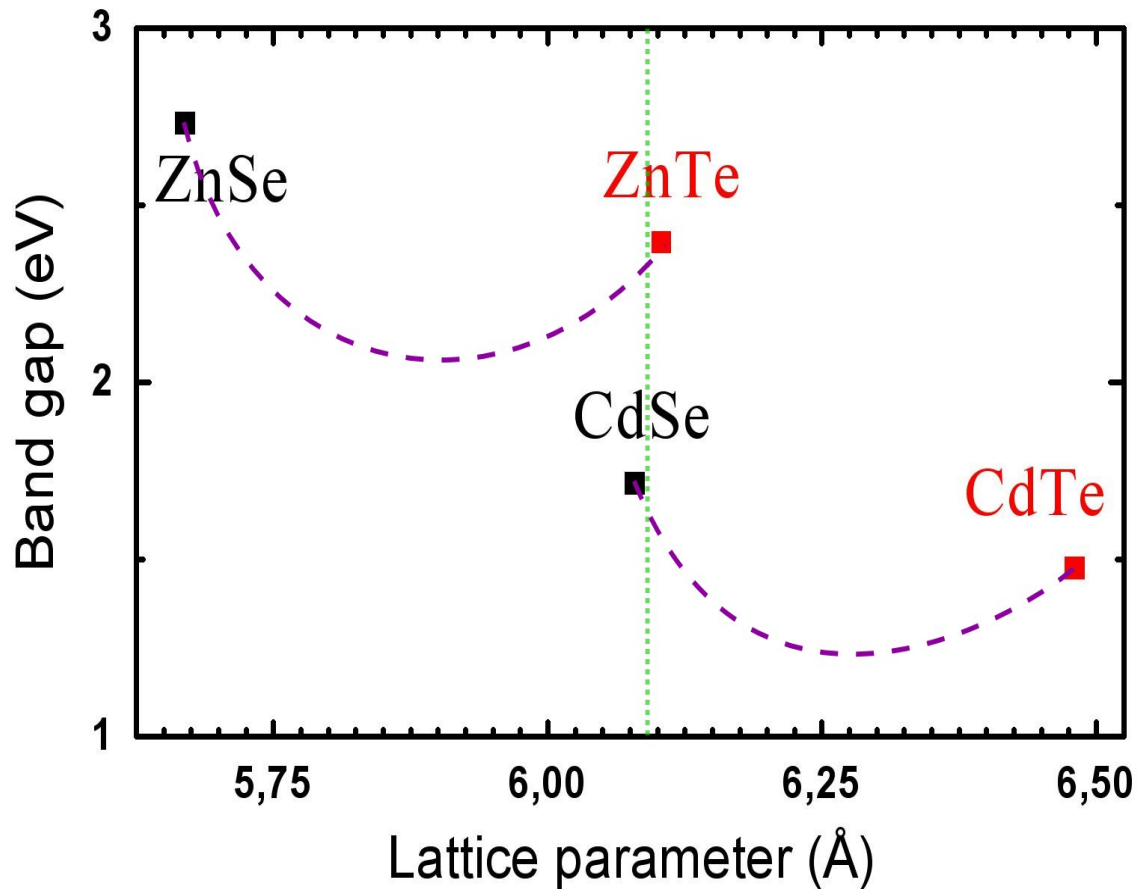


# Choix des matériaux A & C



- 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

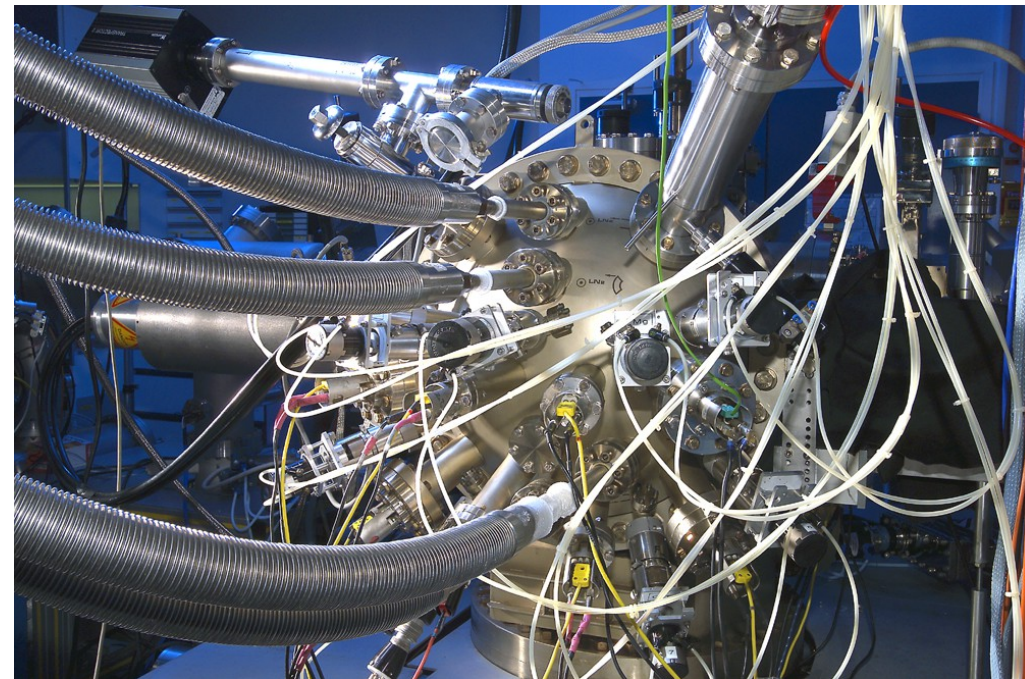
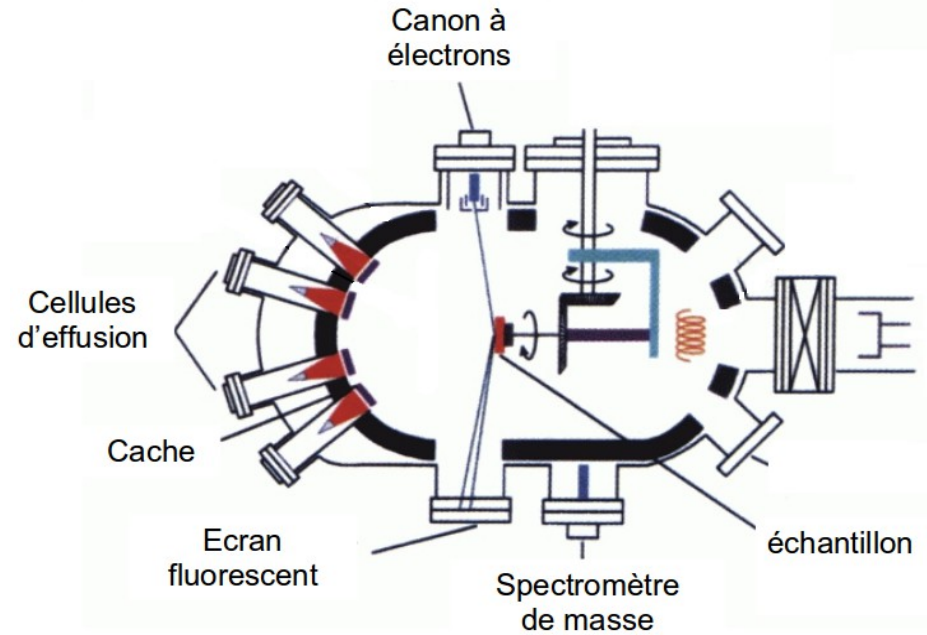
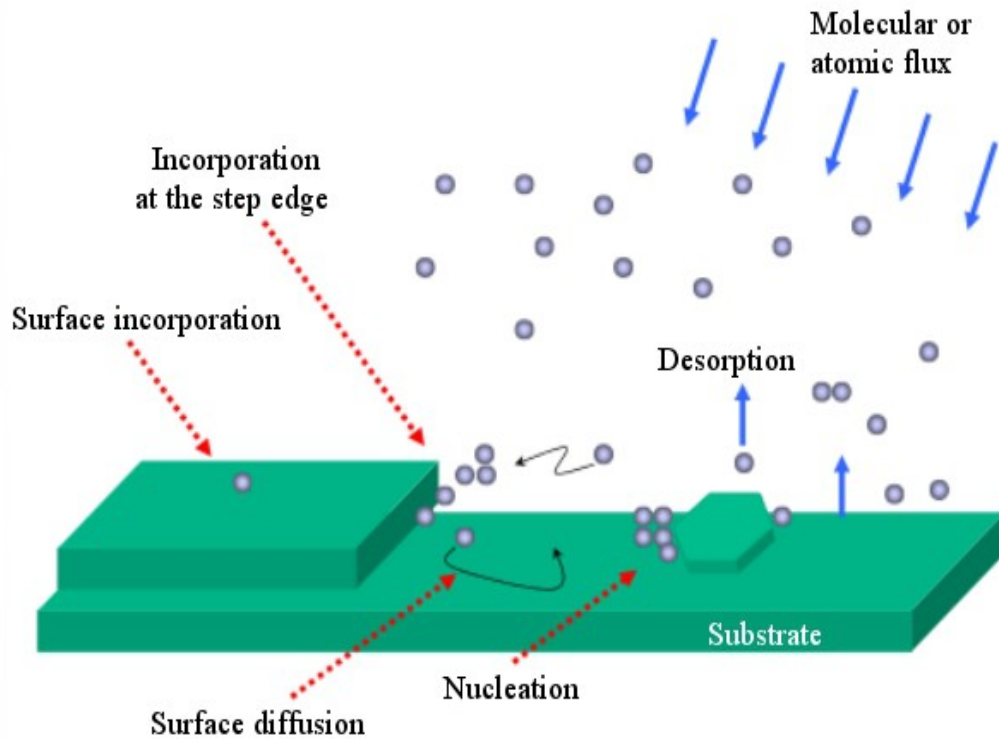


- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
  - Superréseaux de type II
  - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
  - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
  - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
  - Détermination du décalage de bandes de valence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

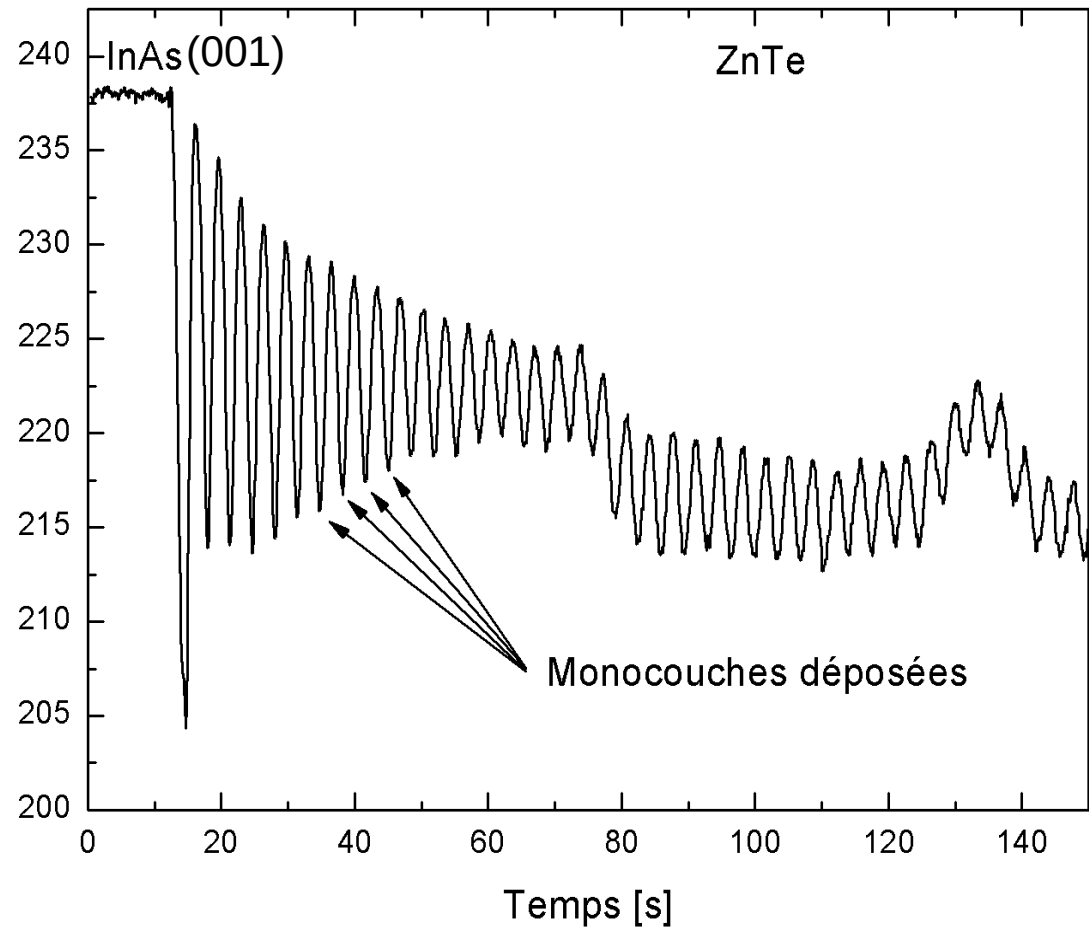
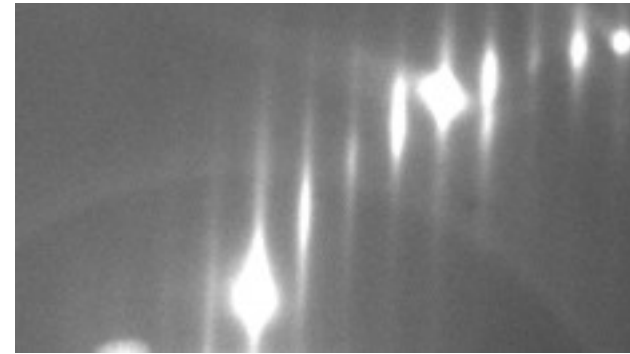
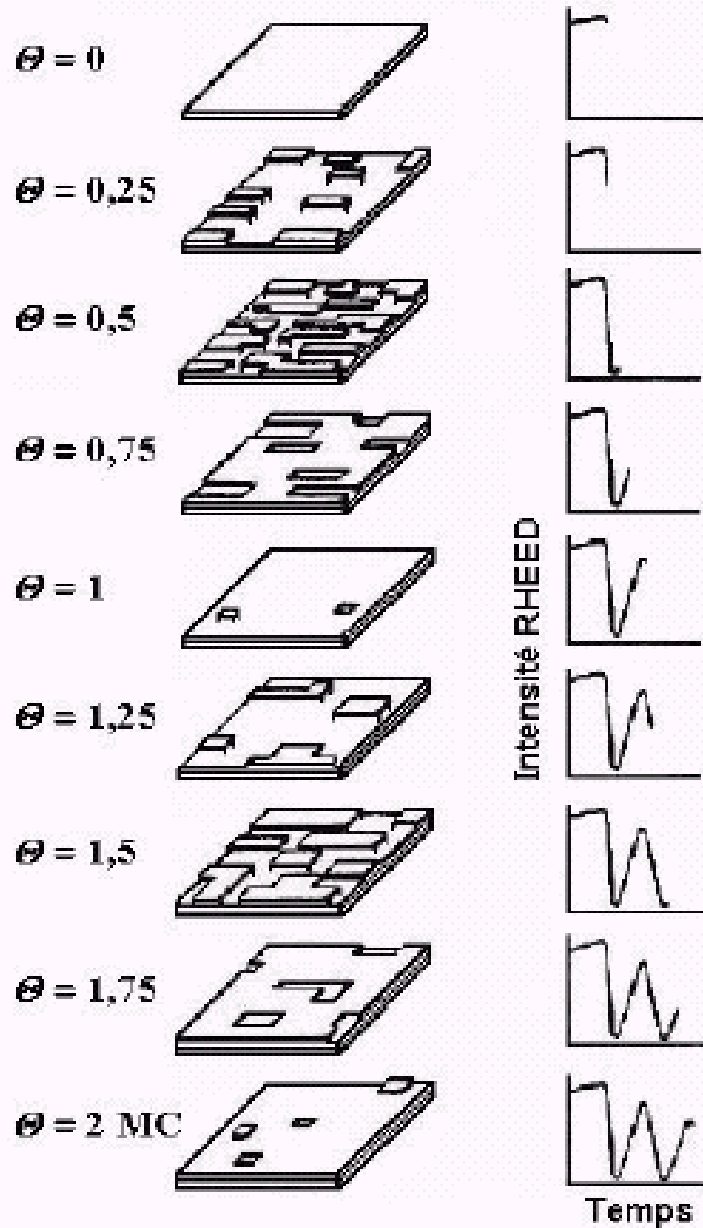
# Croissance des échantillons: épitaxie par jets moléculaires



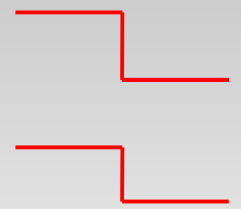
## Molecular beam epitaxy



# Contrôle *in-situ* de la croissance au Rheed



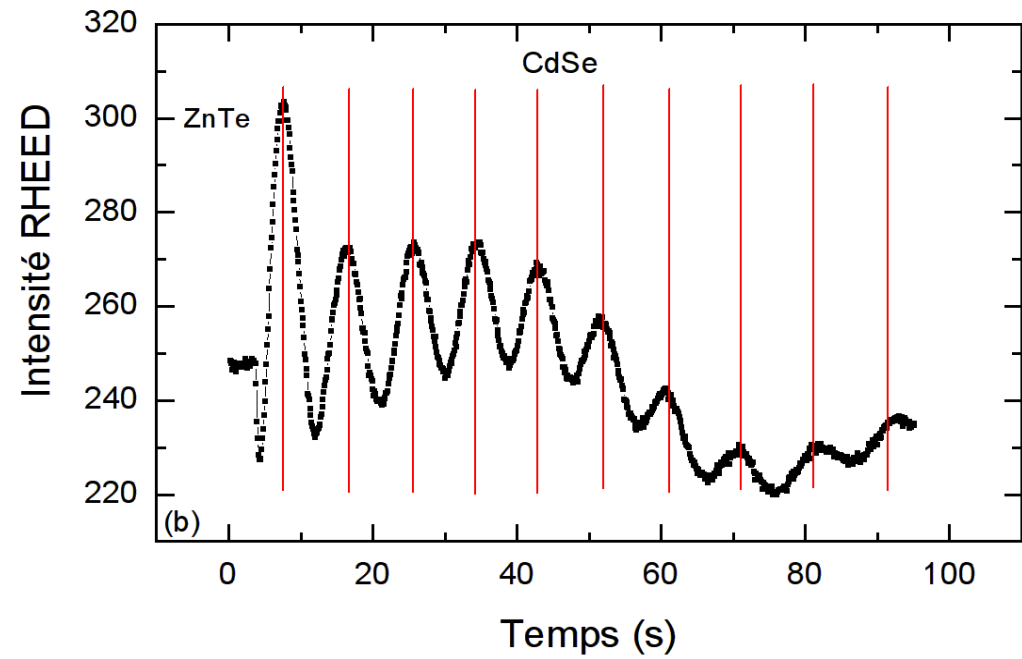
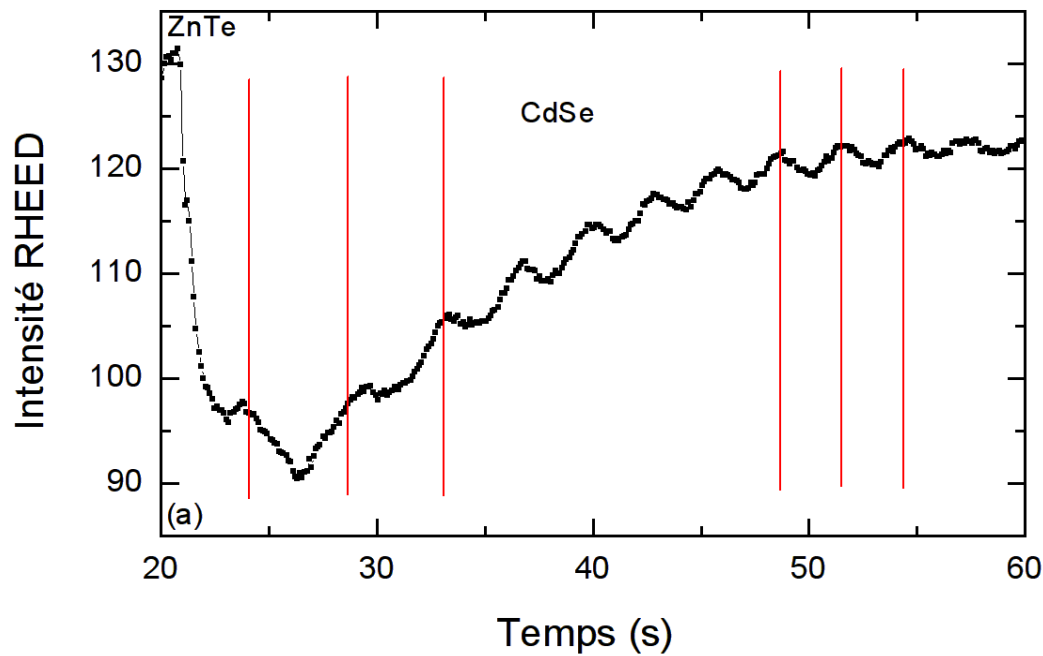
# Anomalie de vitesse de croissance du CdSe



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

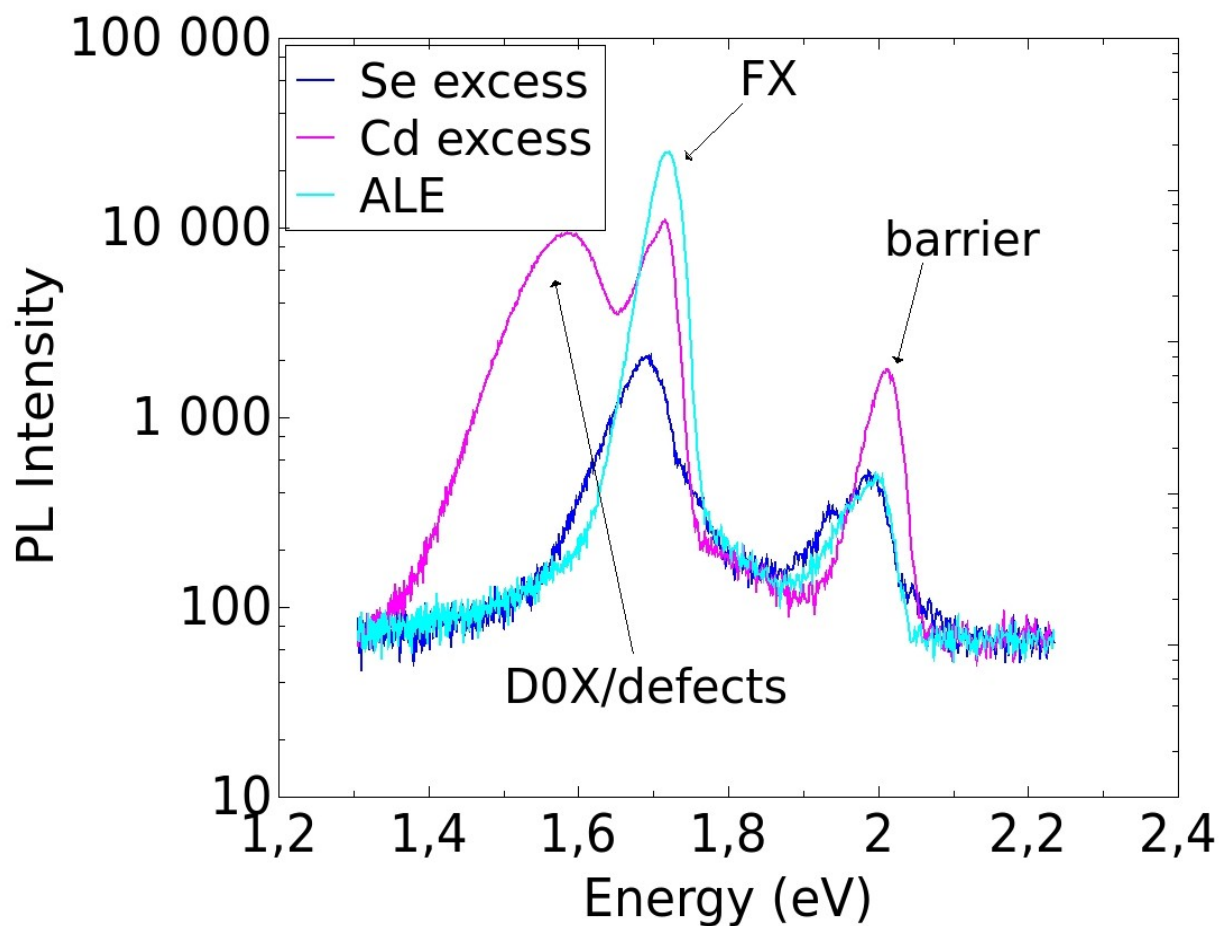
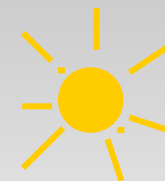
CdSe en excès Se  
→ Anomalie de périodicité

CdSe en excès Cd  
→ Anomalie absente



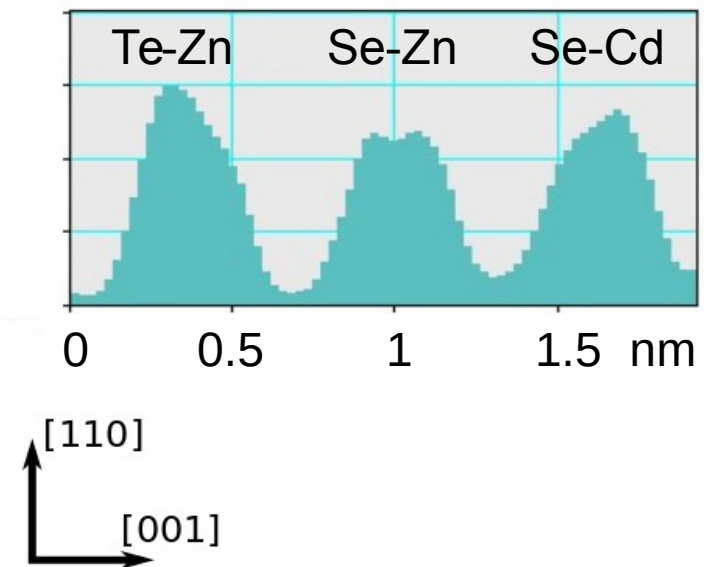
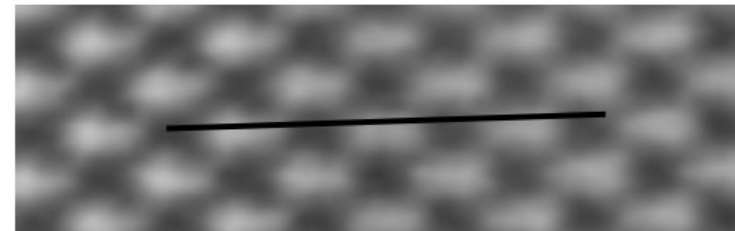
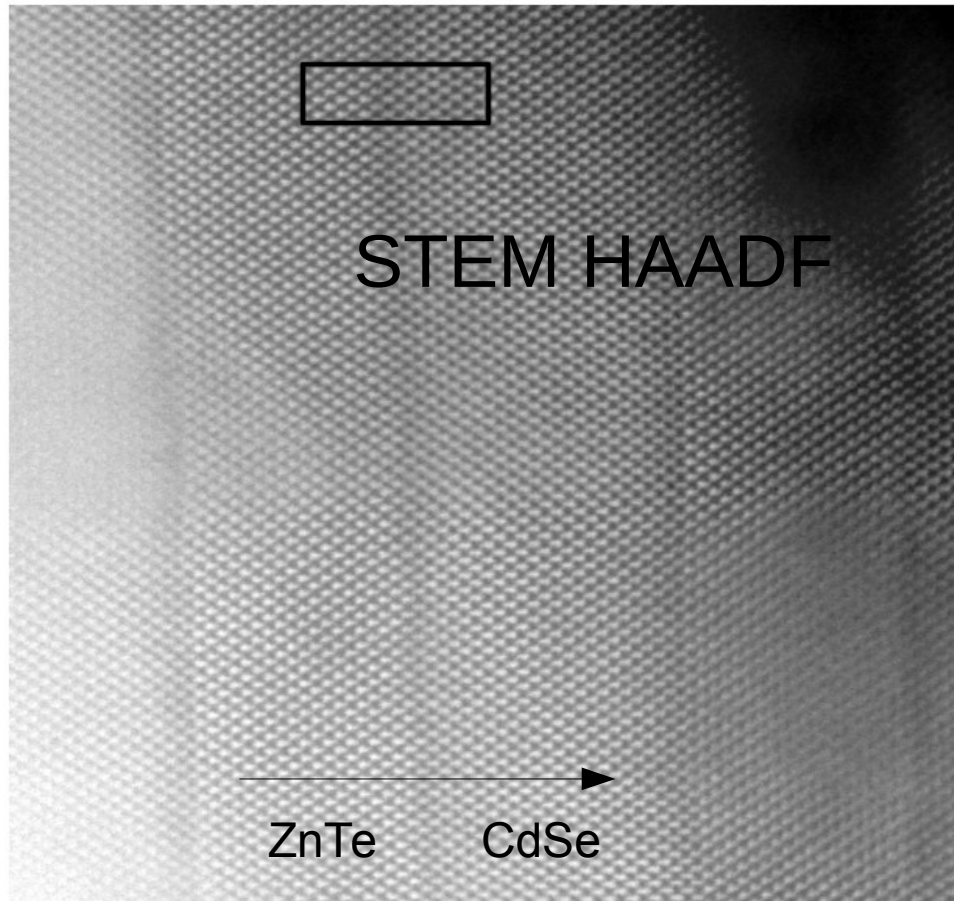
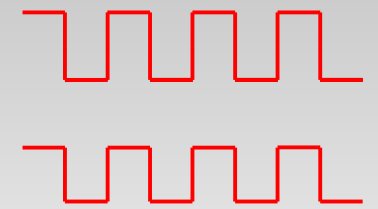


# CdSe cubique: excès Cd ou Se ?



- ▼ 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



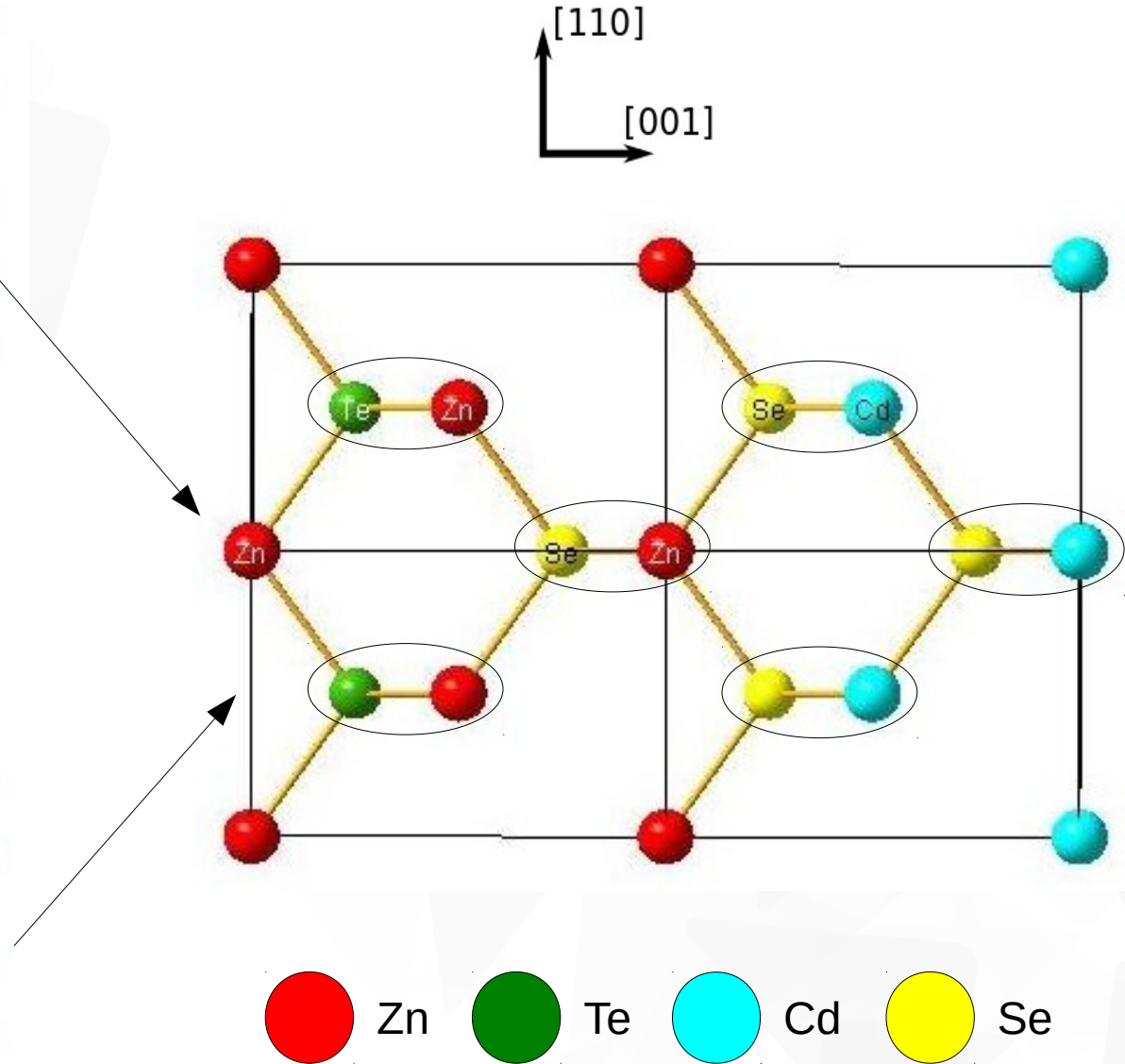
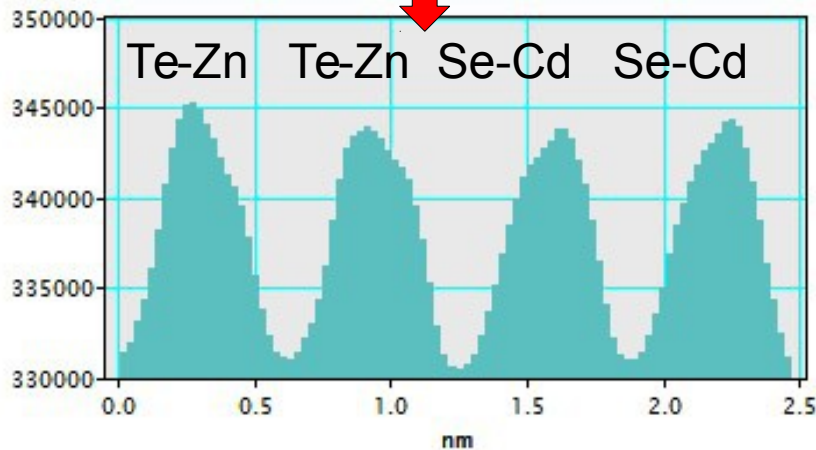
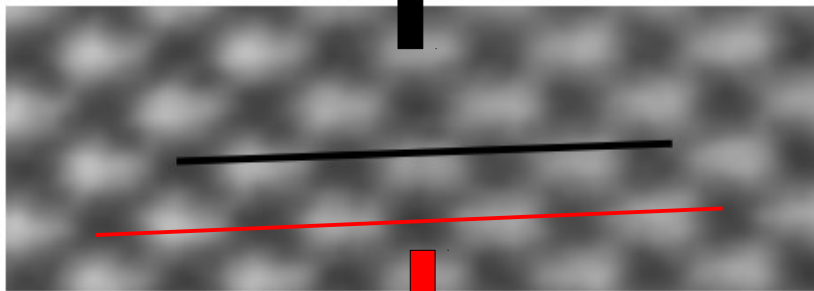
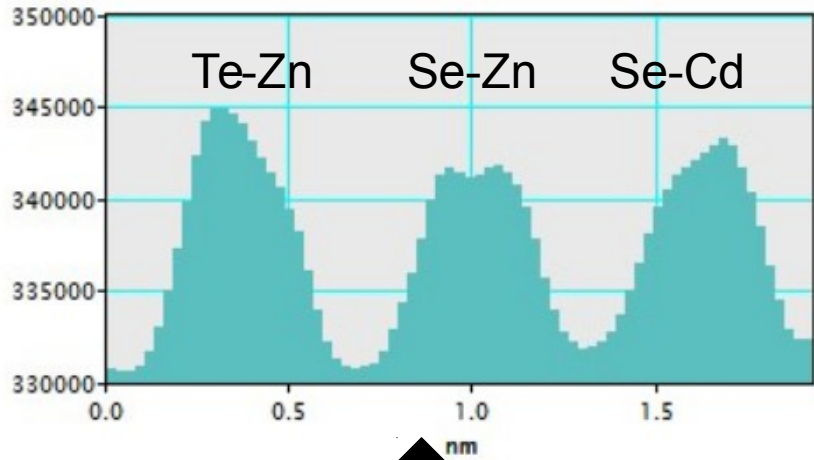
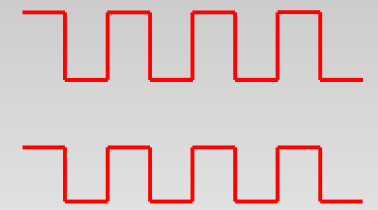
Etude STEM : Catherine Bougerol

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

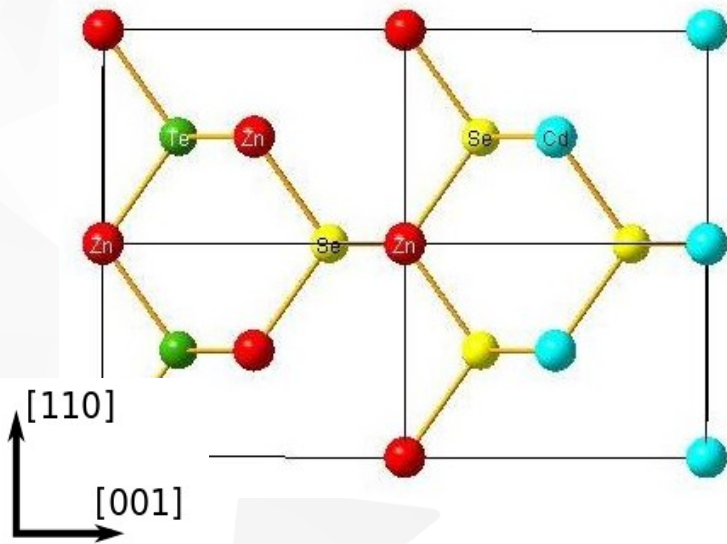
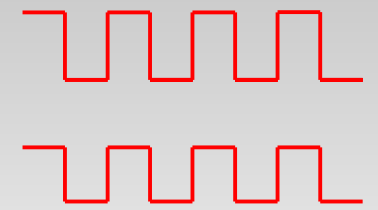
- Cd+Se = Zn+Te
- Interprétation univoque de l'interface CdSe sur ZnTe



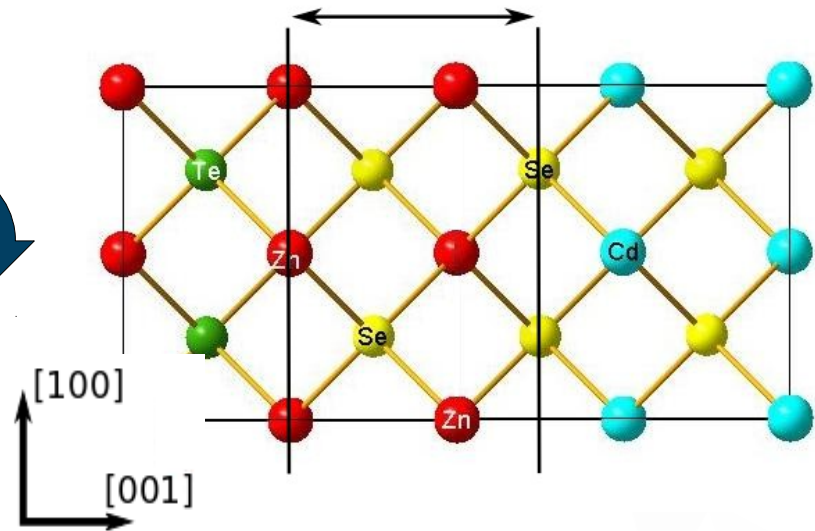
# Analyse structurale de l'interface



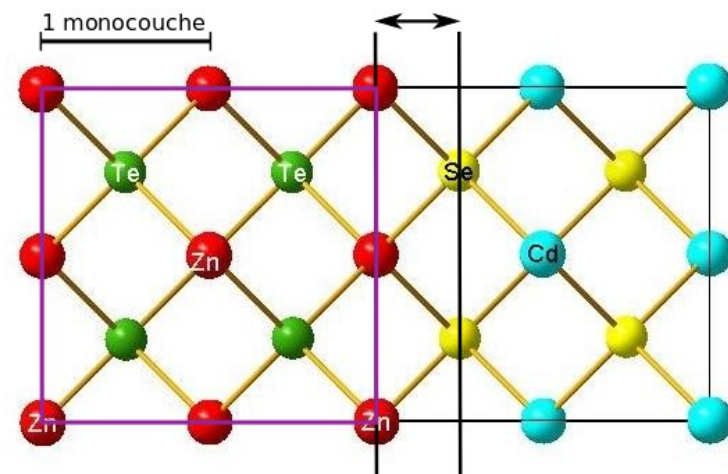
# Analyse STEM HAADF de l'interface



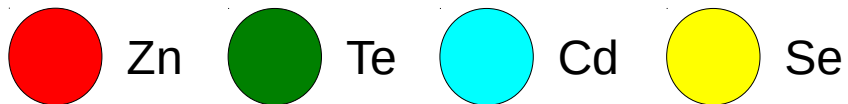
Interface obtenue : 1.5MC de ZnSe !



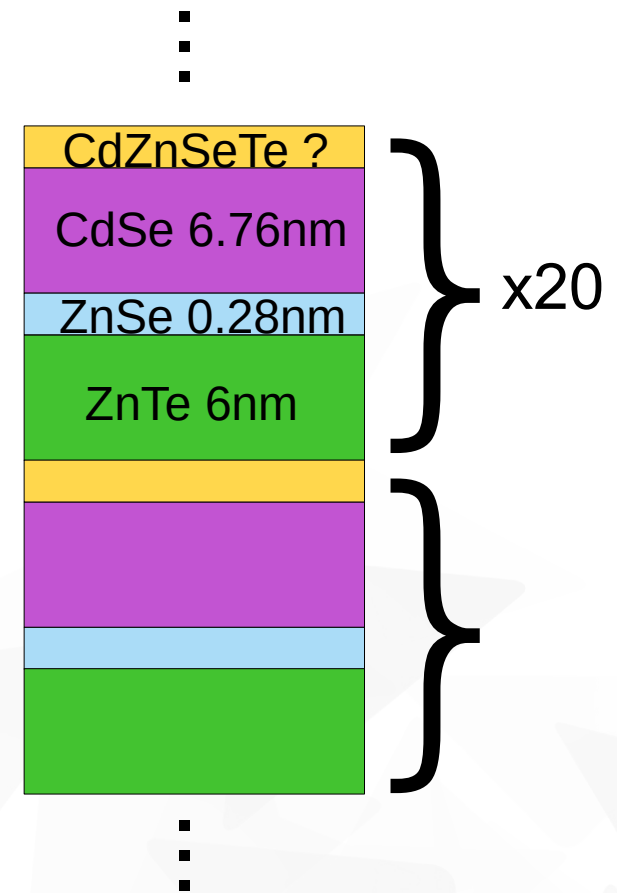
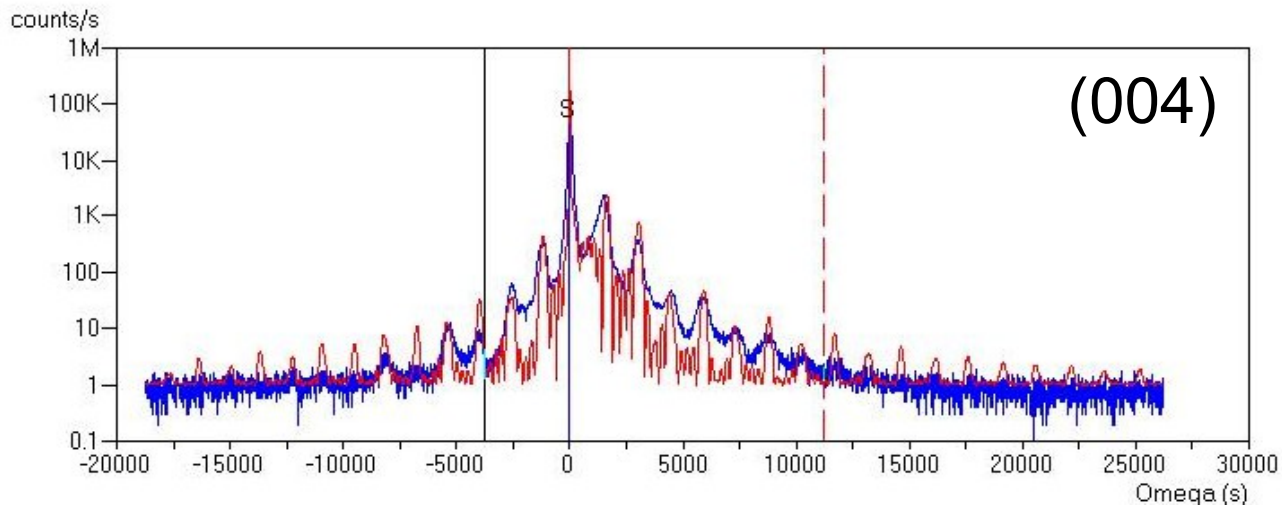
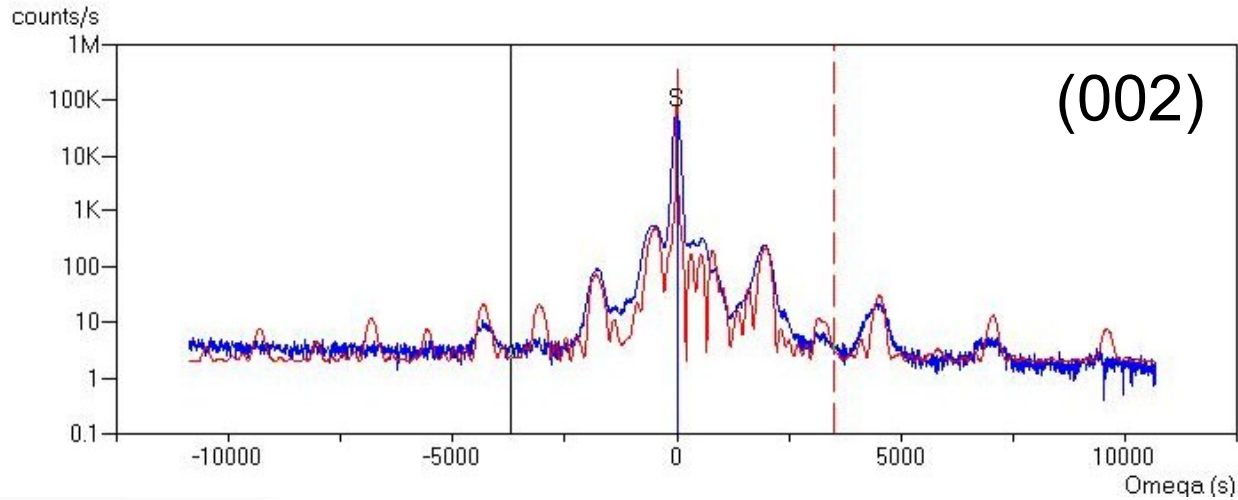
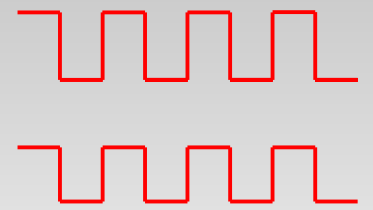
Interface abrupte : 0.5MC !

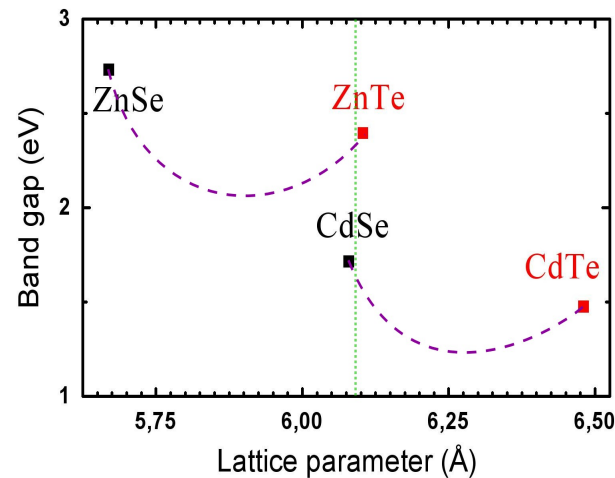


Interface robuste : expo Cd & Te  
→ on obtient ZnSe



# Analyse structurale de l'interface





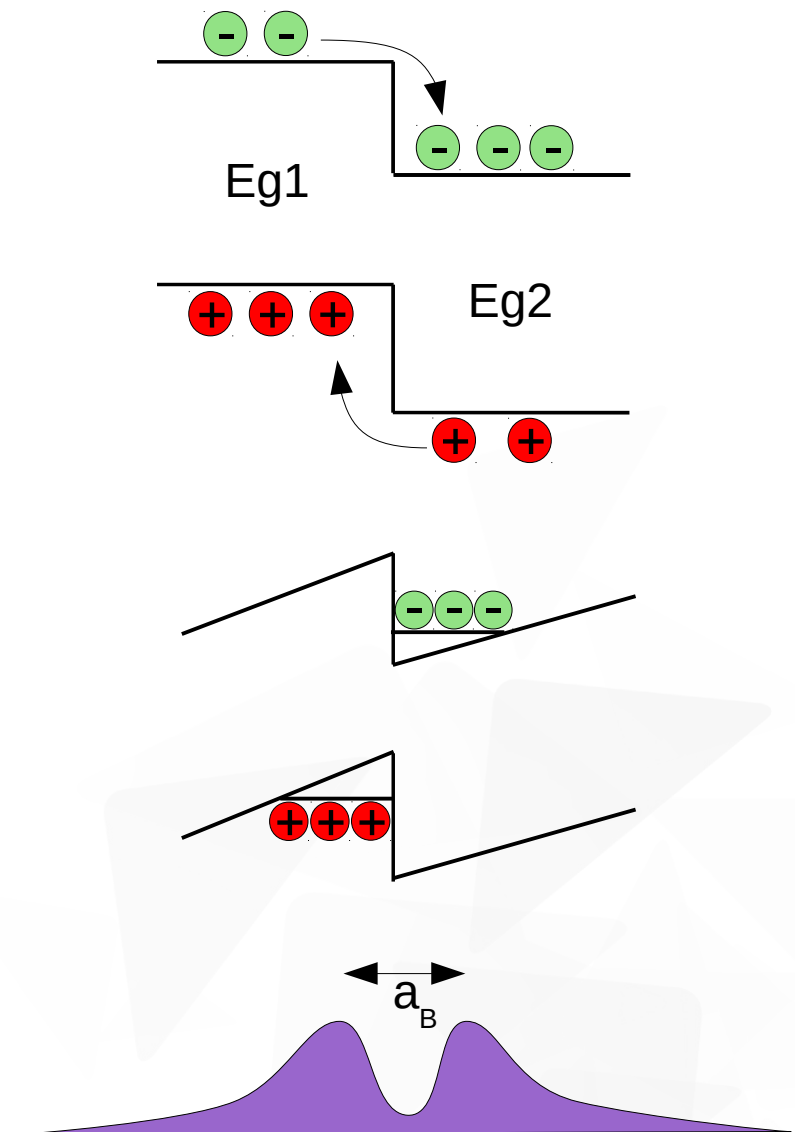
- ▼ Interface CdSe sur ZnTe : 1.5 MC de ZnSe formation indépendante des conditions de croissance et des expositions d'interface (expo Cd & Te)
- ▼ Interface ZnTe sur CdSe : probablement un alliage
- ▼ CdSe cubique en excès Se



- ▼ 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

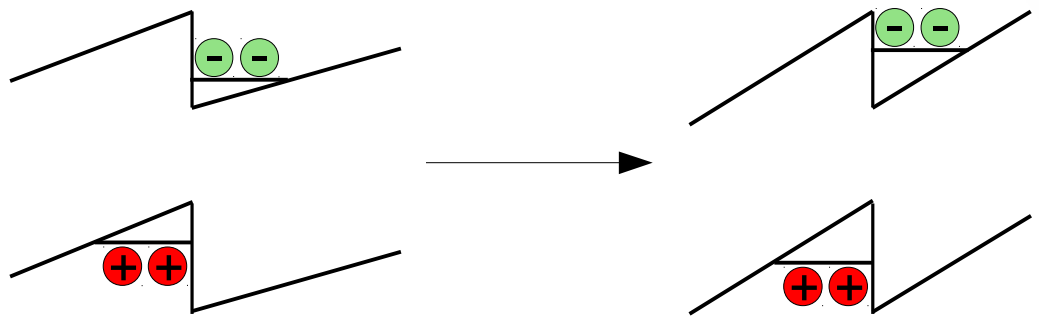
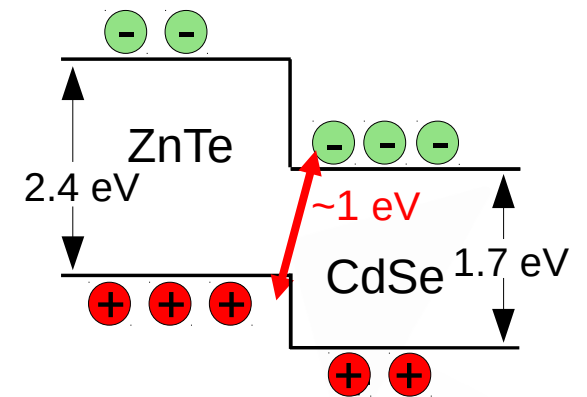
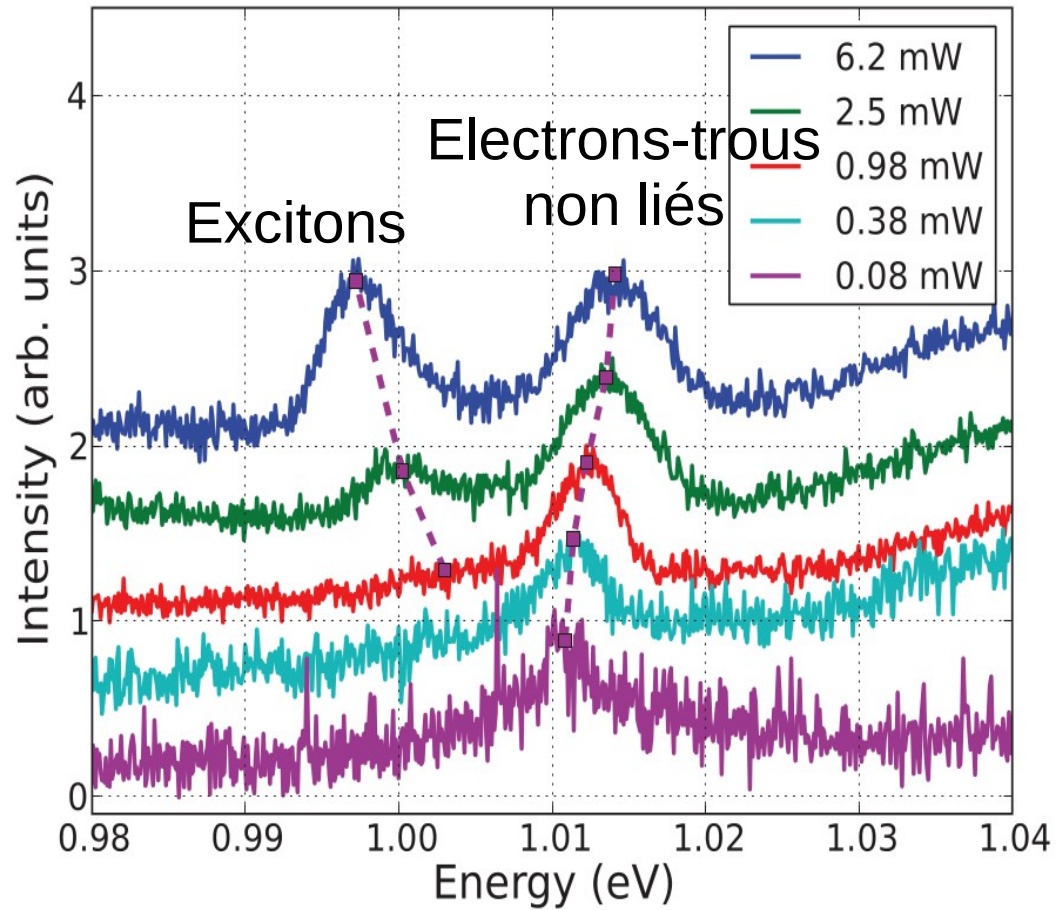
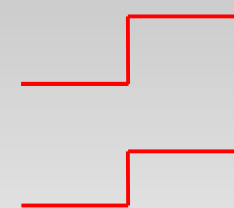
# Séparation de charges aux interfaces de type II

- ▼ 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 ?



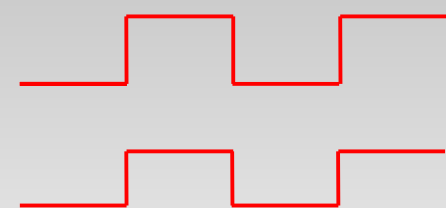


# Interface de type II simple

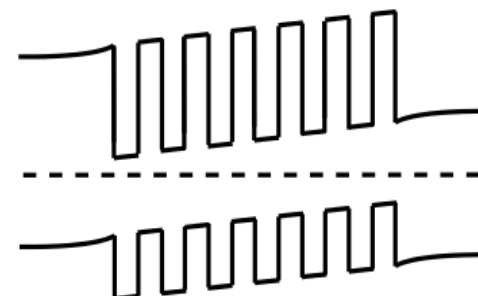
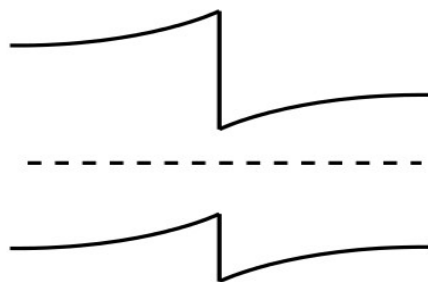
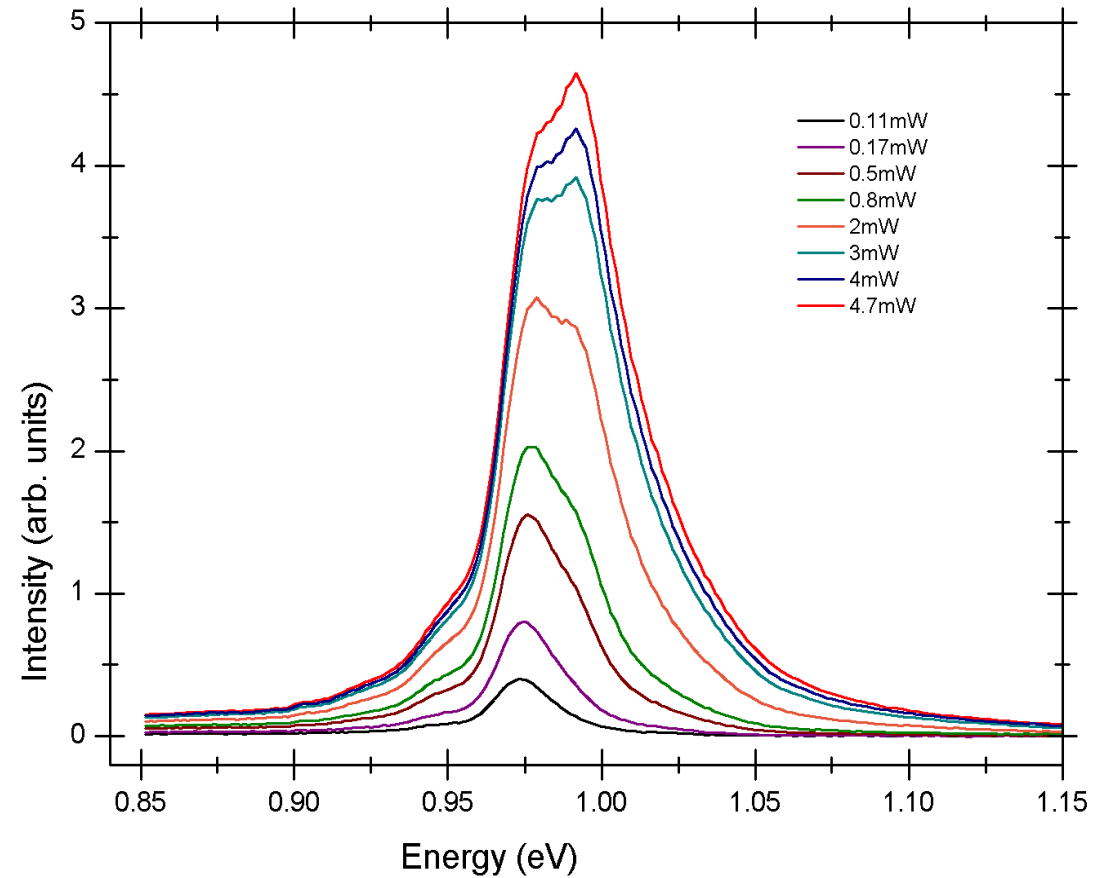
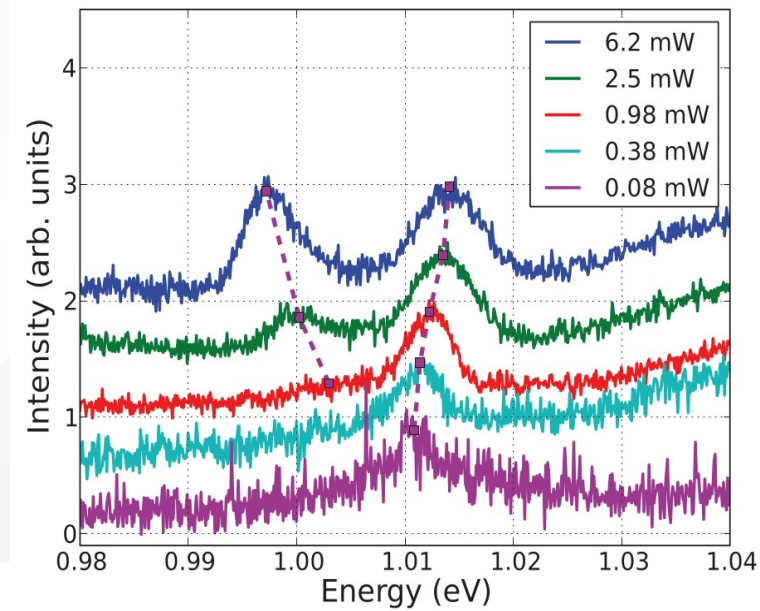


“Exciton binding energy in type-II heterojunctions”  
 Degani and Farias  
 PRB 42, 11701 (1990)

# Interfaces de type II multiples



→ superréseau grande période de type II





# Dynamique des porteurs : rappel

Equation pilote pour **excitons**

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

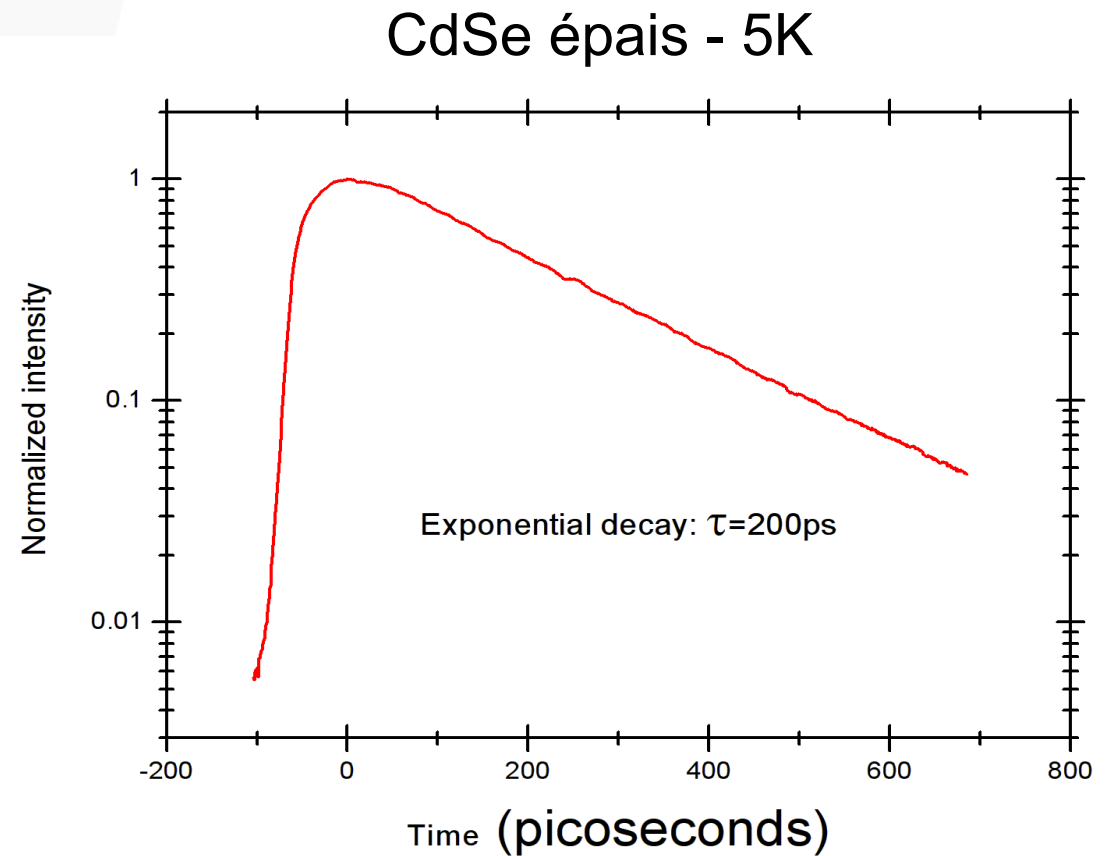
$\Gamma =$  constante

$\Gamma \propto$  recouvrement e-h

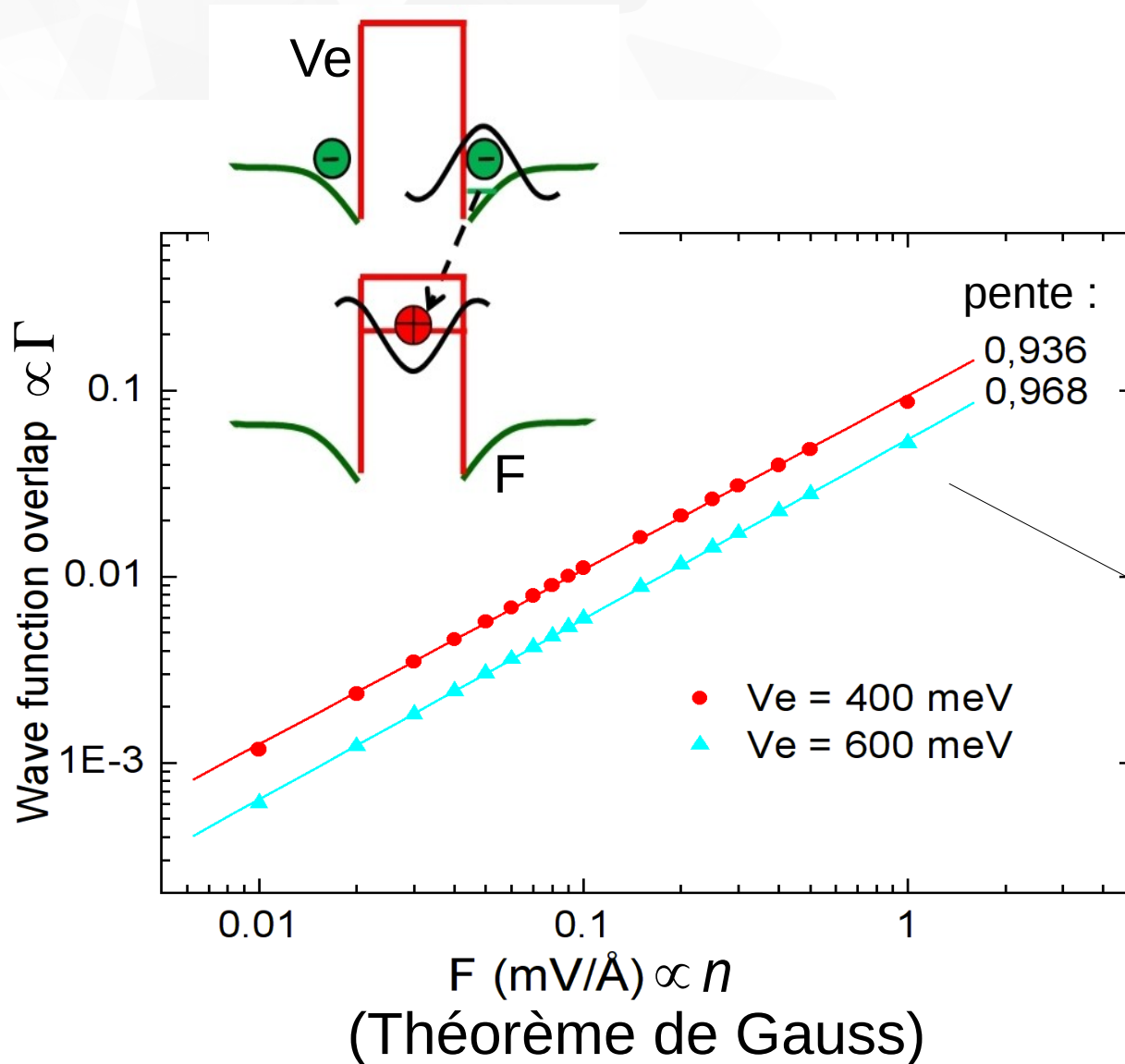
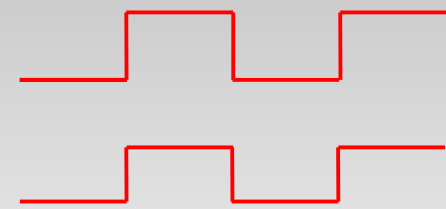
$$I(t) \propto \frac{dN}{dt}$$

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

Déclin exponentiel !



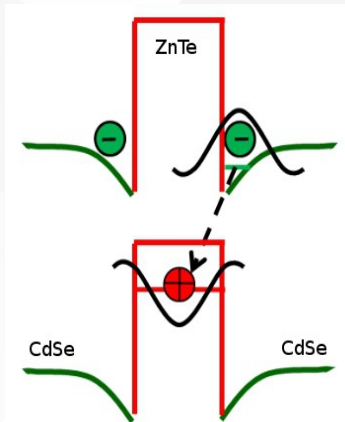
# Calcul de $\Gamma$ aux interfaces de type II



Le taux de recombinaison  
varie avec le champ  
électrique

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

# Dynamique des porteurs: solution stationnaire

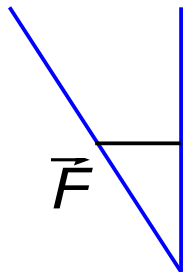


- $\frac{dn}{dt} = 0$

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

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

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

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

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

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

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

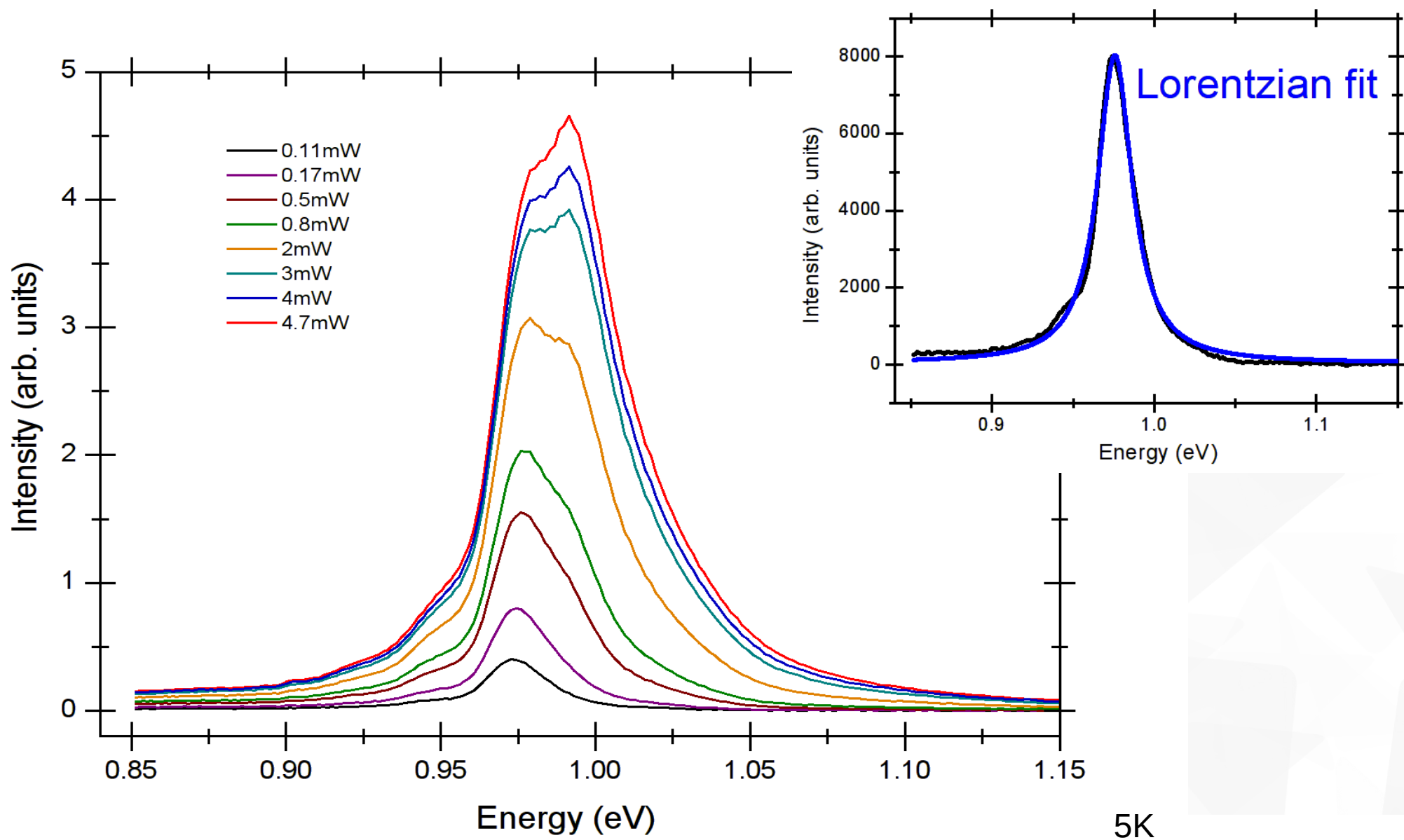
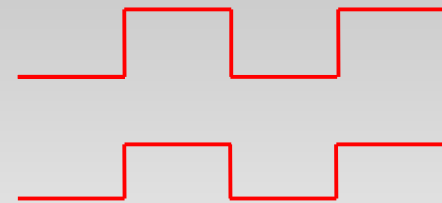
$$\Rightarrow E_C \propto P^{1/3}$$

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

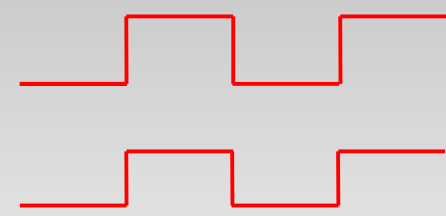
**Excitons**

**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  $P=0$

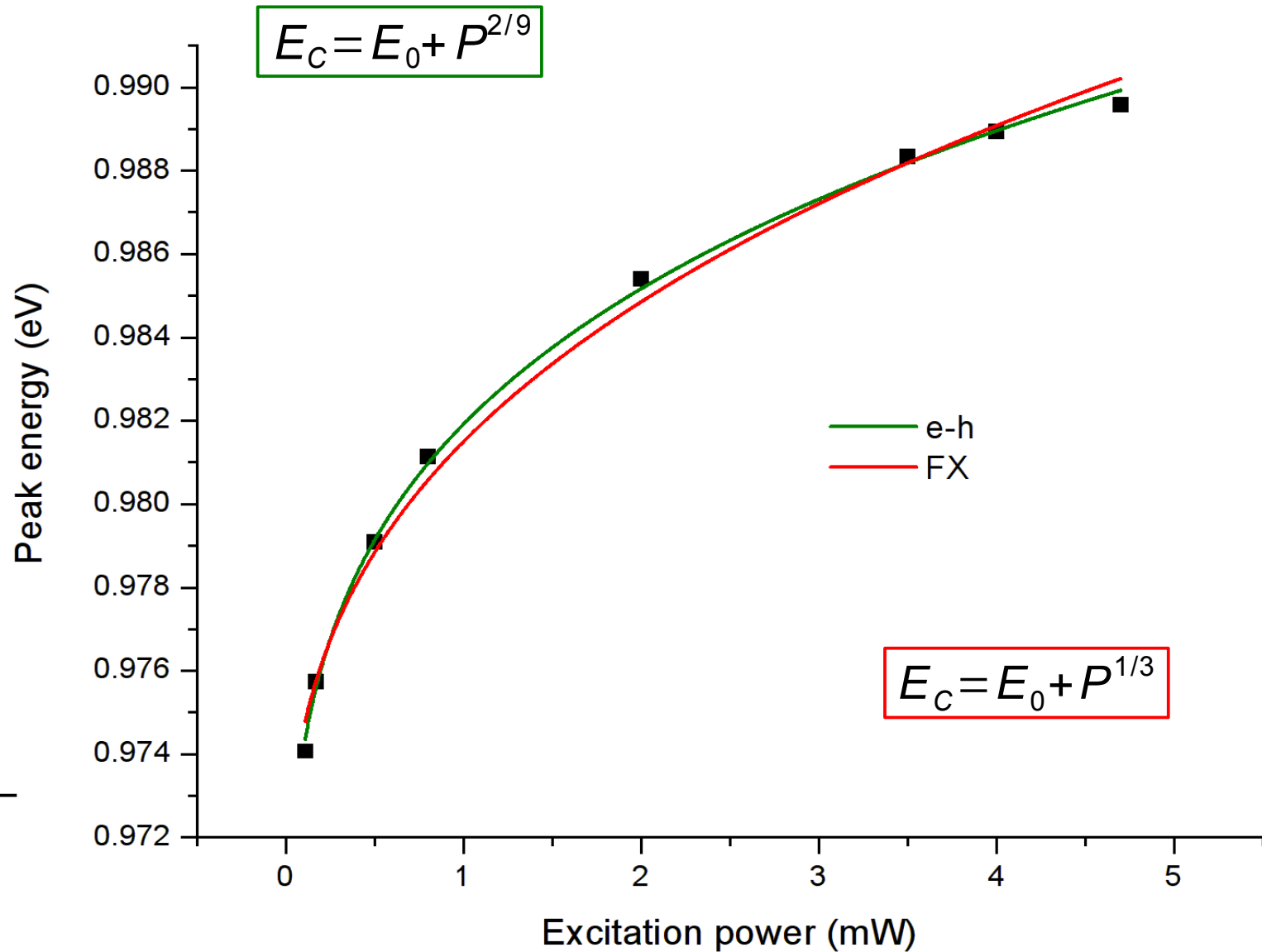
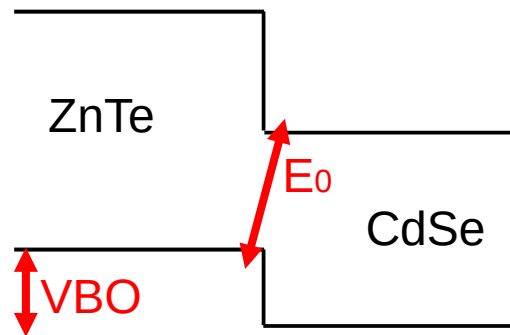
→ VBO

CdSe/ZnTe

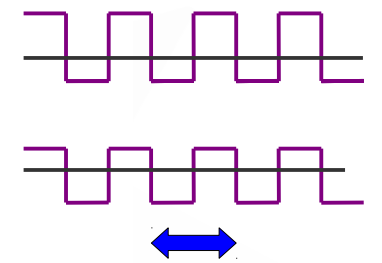
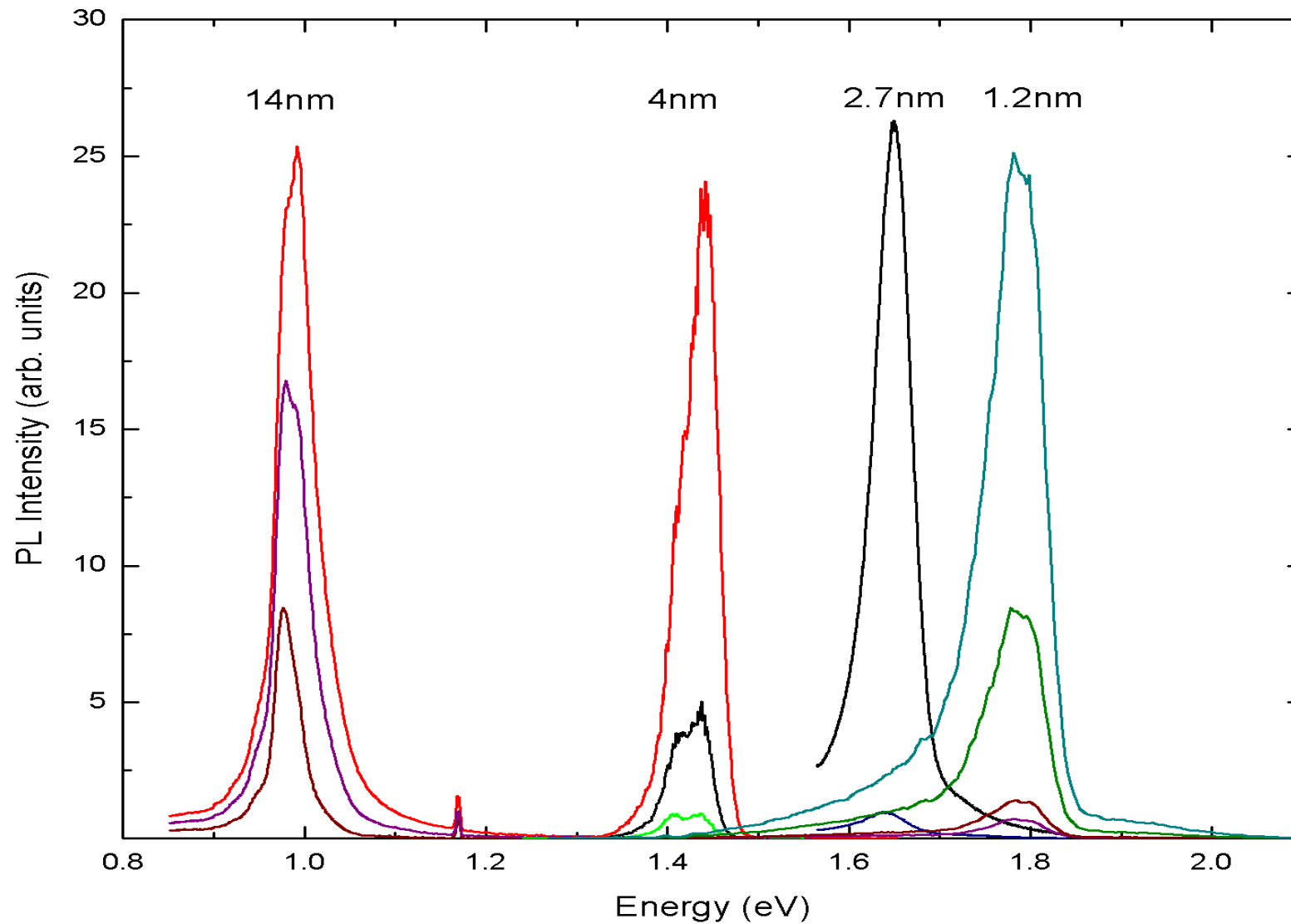
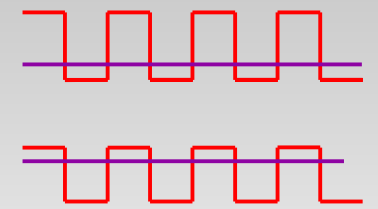
$$E_0(eh) = 0.96\text{eV}$$

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

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



# Superréseaux: effets de la période



5K

# Dynamique des porteurs: déclin temporels

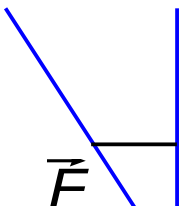
- $P=0$

- $I \propto \frac{dn}{dt}$

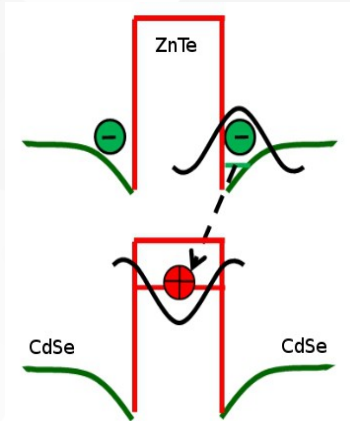
- $\Gamma(n) = \gamma \cdot n$  Type II

- $(n=p)$  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**

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

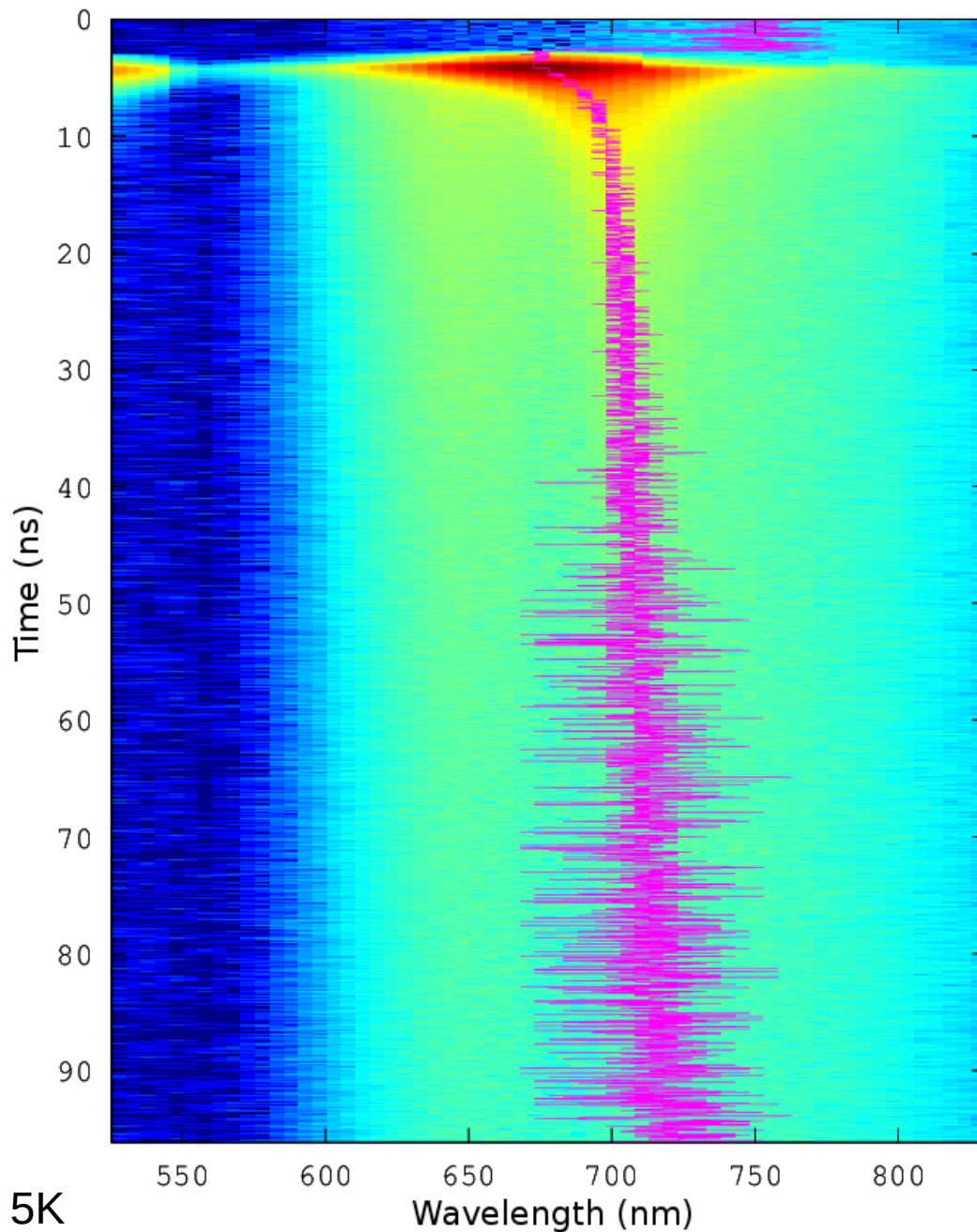
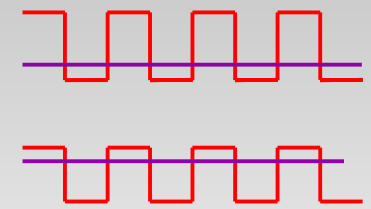
**Electrons & trous non liés**

et en même temps décalage en énergie!

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

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

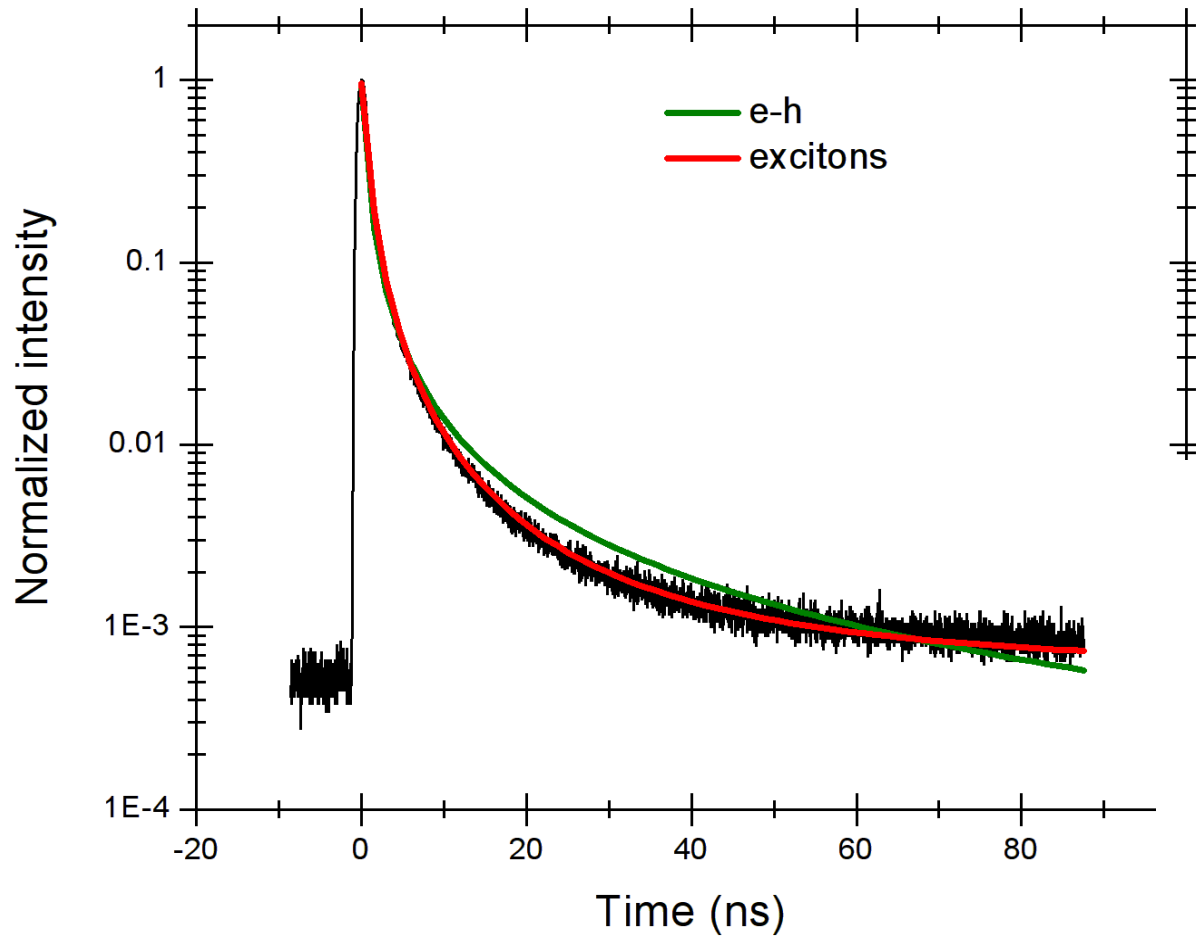
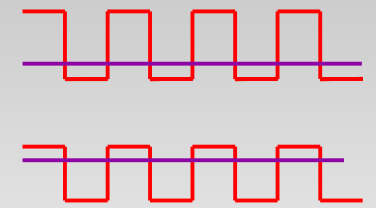
# Comment suivre simultanément les dépendances en énergie et en temps?



- ▼ 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  $I_{\max}=f(t)$



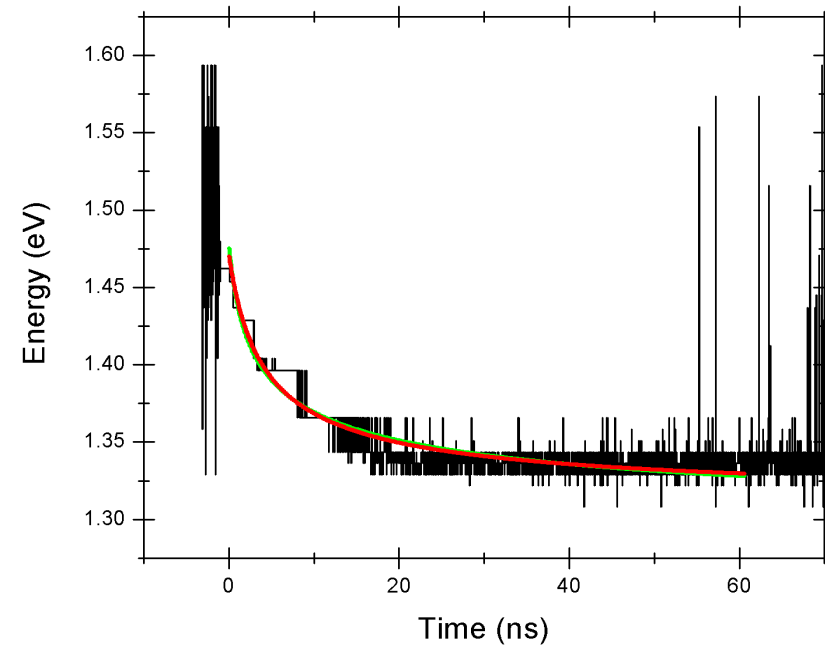
# Dynamique des porteurs: superréseaux courte période de type II



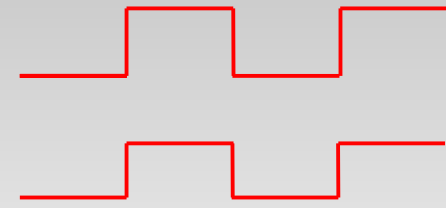
$$\Rightarrow E_c(t) \propto \frac{1}{(1+At)^{2/3}}$$

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

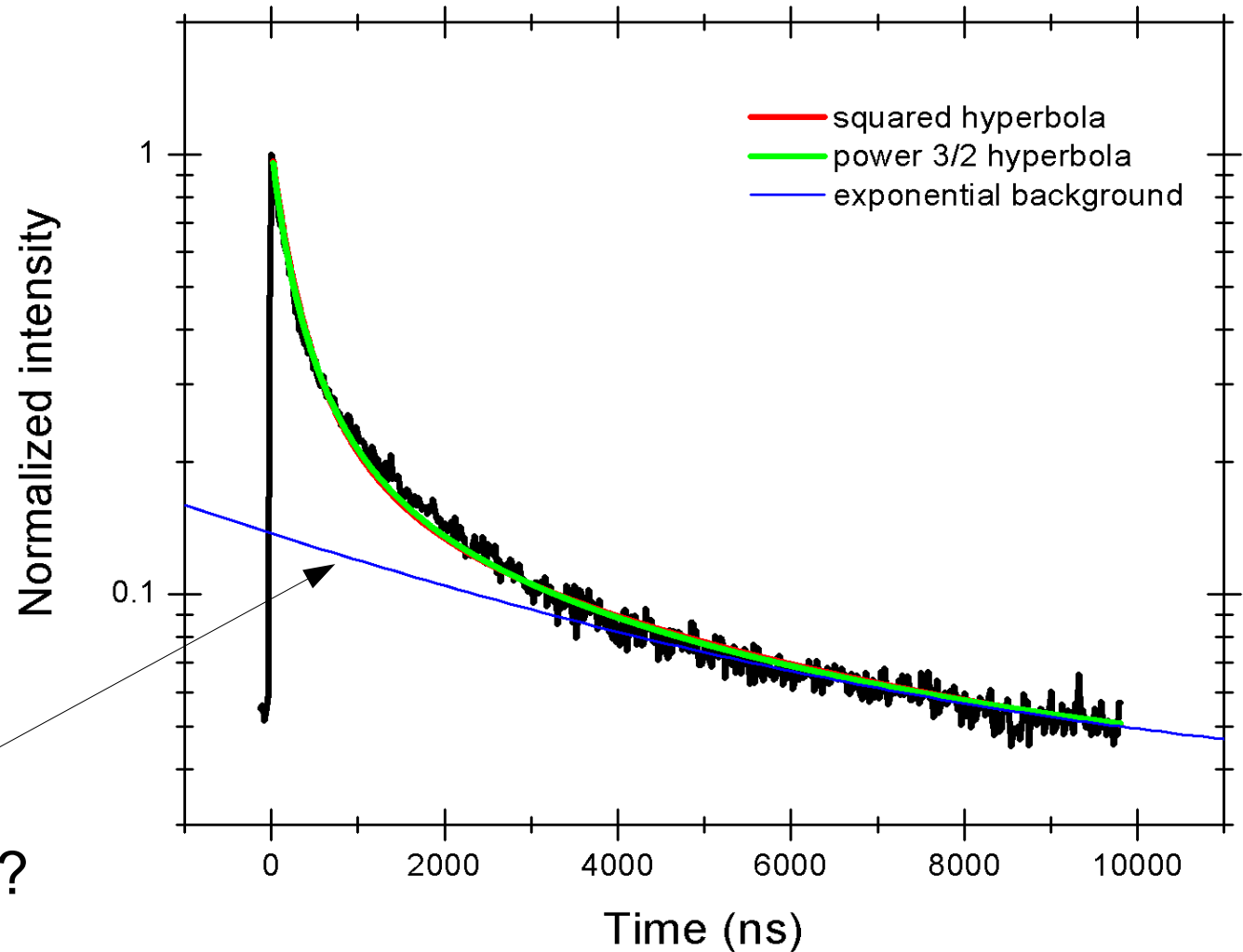
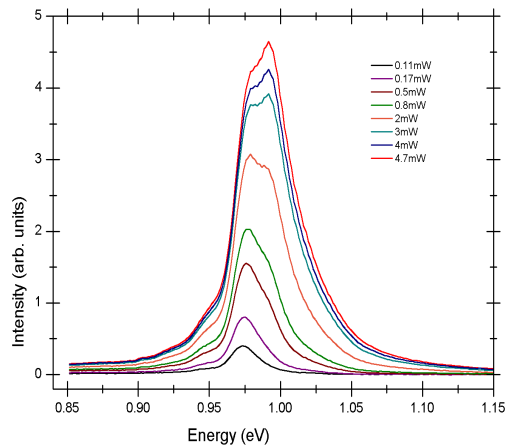
Hyperbole carrée  
→ comportement  
excitonique!



# Dynamique des porteurs: superréseaux grande période de type II



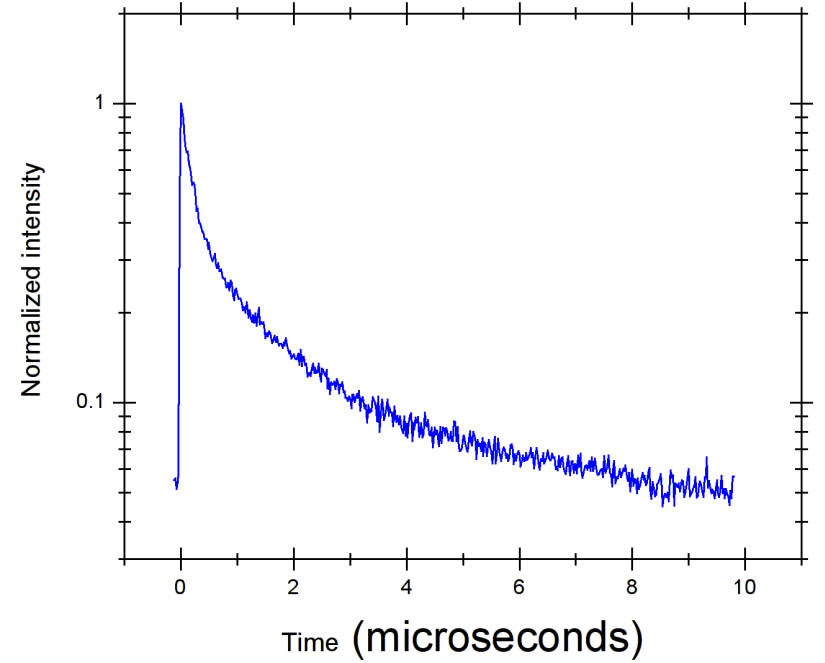
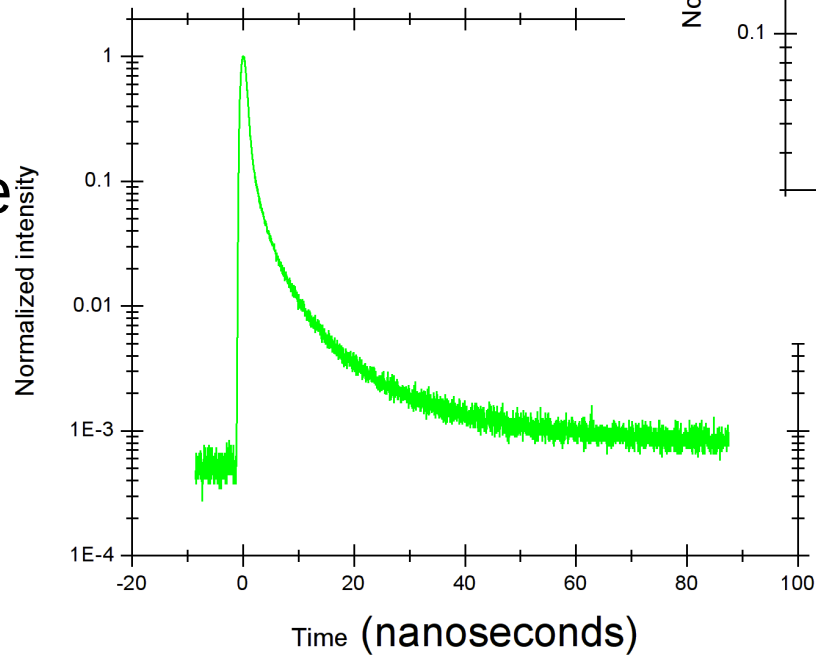
Comportement **excitonique** / **porteurs libres**?  
(**porteurs libres** d'après la dépendance en puissance d'excitation)



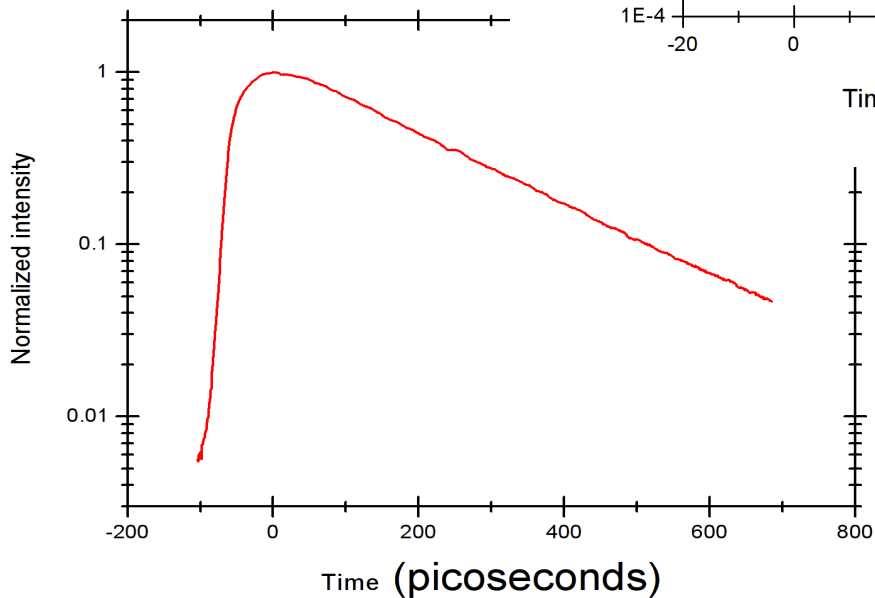
Ligne de base  
exponentielle  
→ présence de défauts ?

# Temps de déclin

Superréseau  
courte période



Superréseau  
grande période



Semiconducteur  
à gap direct

T=5K

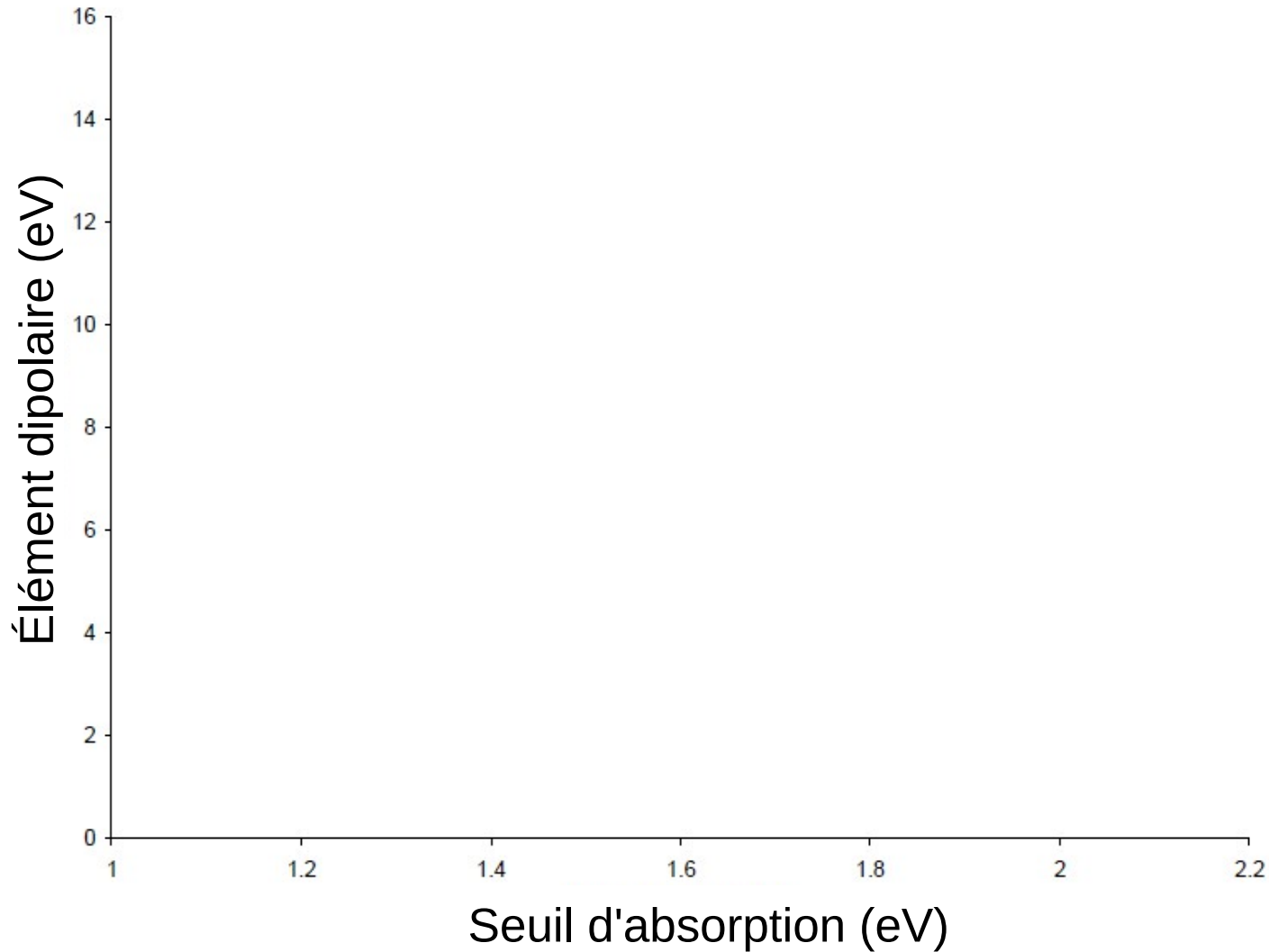
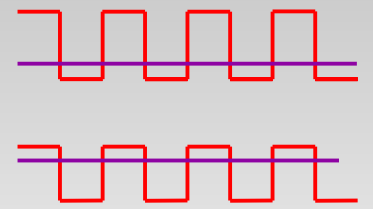


- ▼ **Mise en évidence de la configuration type II avec un décalage de bandes de valence : 0.80eV**
- ▼ **Caractéristiques optiques d'une transition de type-II**
  - Décalage en énergie avec la puissance d'excitation
  - Temps de déclin longs comparés à des transitions directes
  - Dynamique spécifique: 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



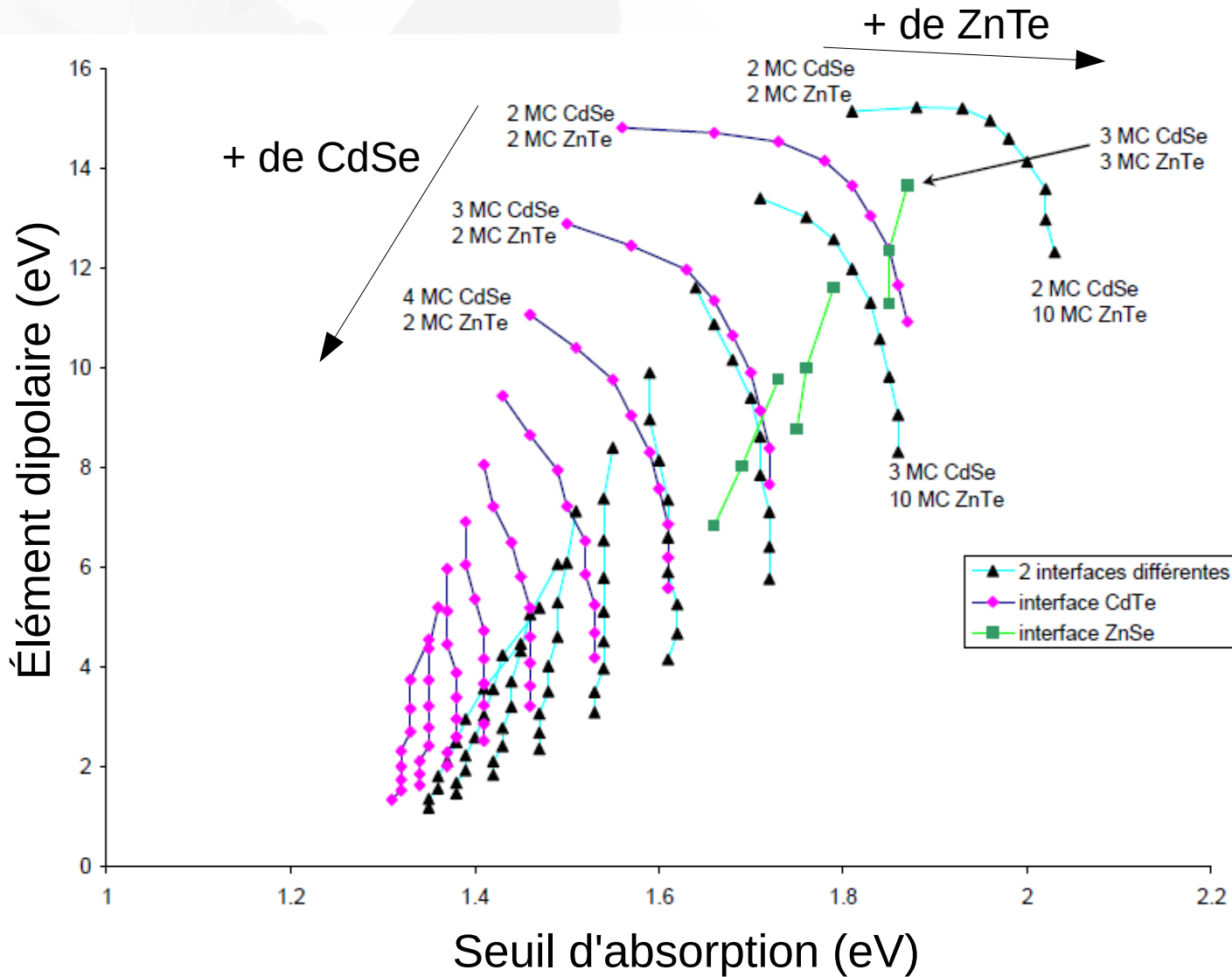
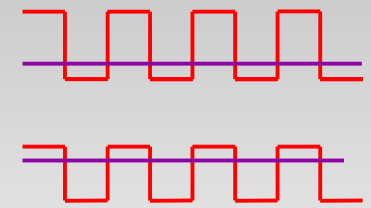
- ▼ Introduction
- ▼ Structures pour le photovoltaïque
  - Superréseaux de type II
  - Choix des matériaux
- ▼ Problématique Matériaux
  - Epitaxie d'hétérostructures ZnTe/CdSe
  - Structures des interfaces
- ▼ Spectroscopie optique d'interfaces de type II
  - Détermination du décalage de bandes de valence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

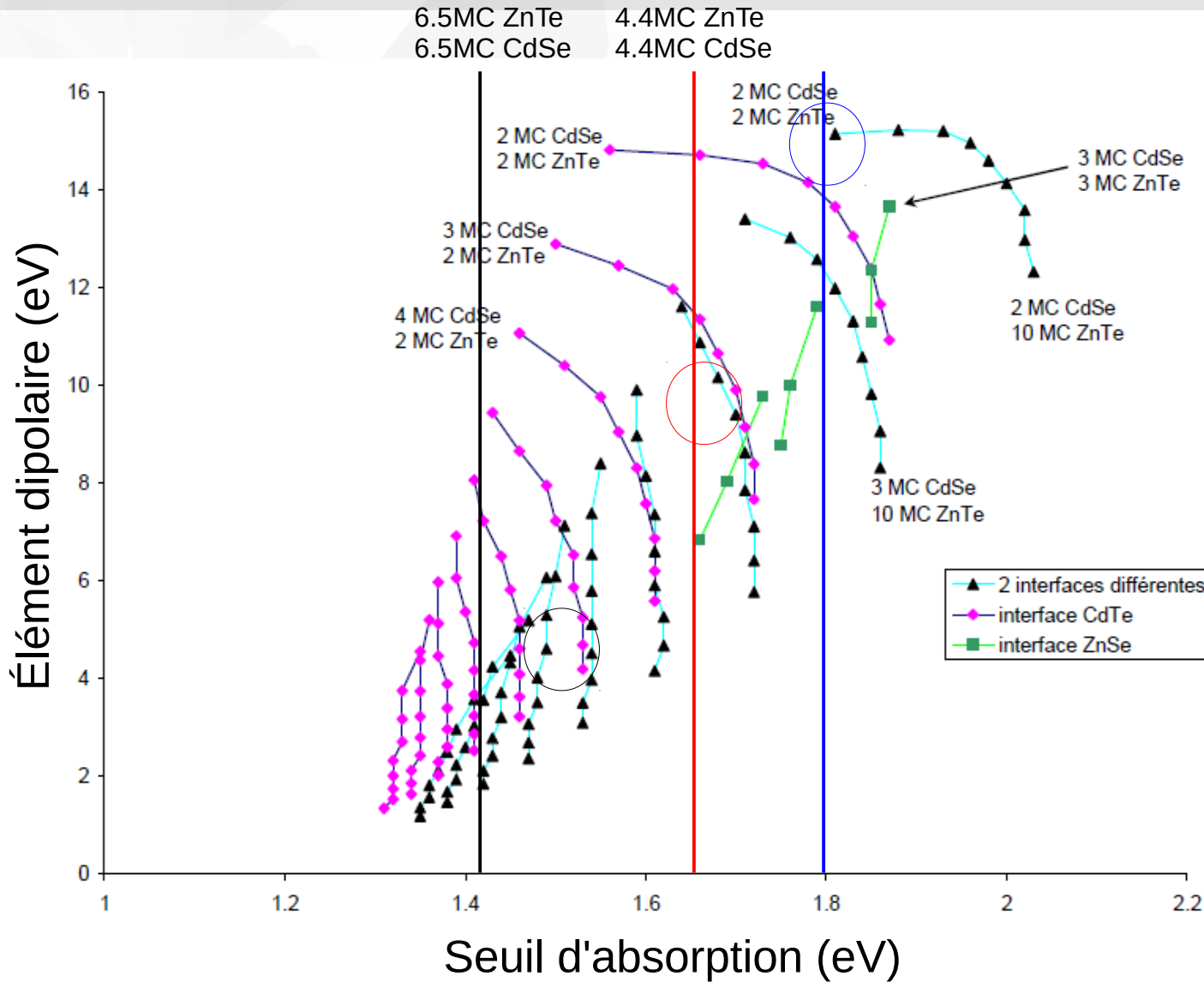
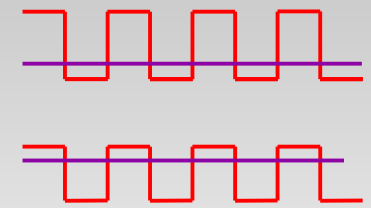


- Simulation liaisons fortes
- Épaisseurs de couches SR
- Nature des interfaces :
  - 2X CdTe
  - 2X ZnSe
  - CdTe & ZnSe



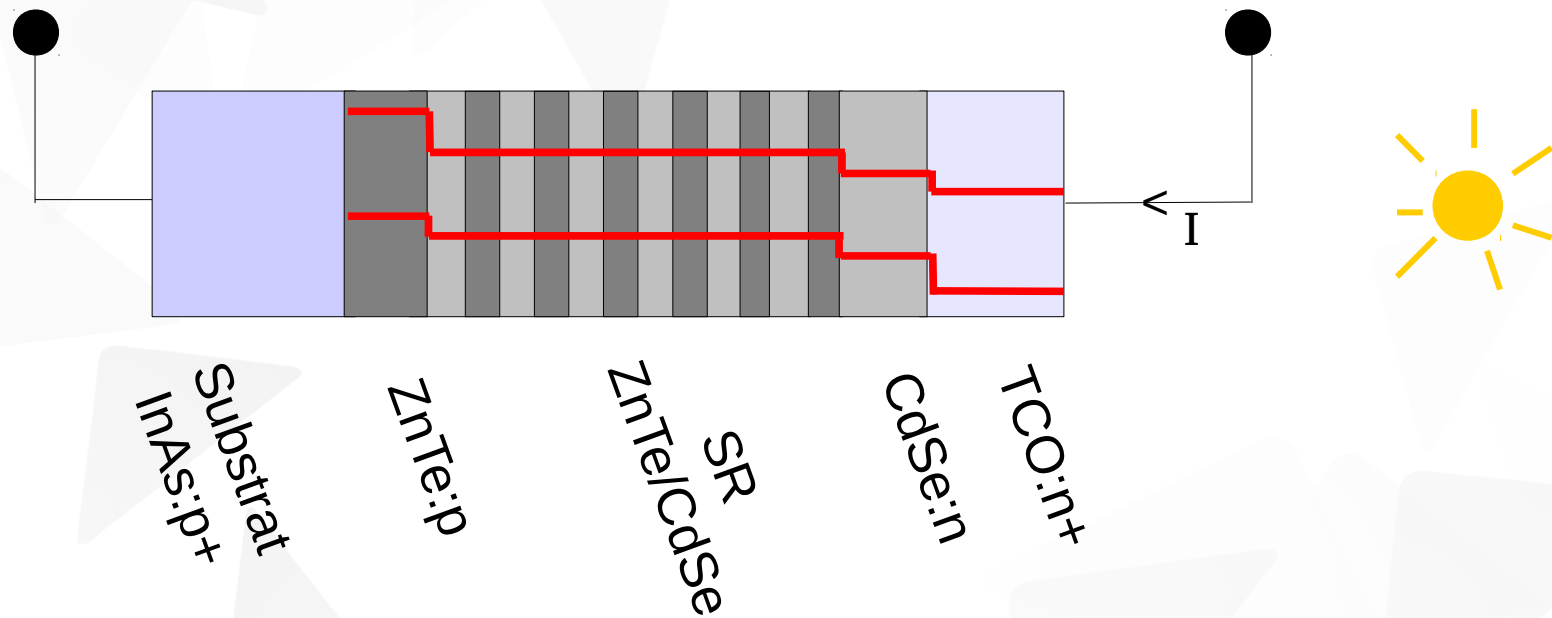


# Optimisation des superréseaux CdSe/ZnTe

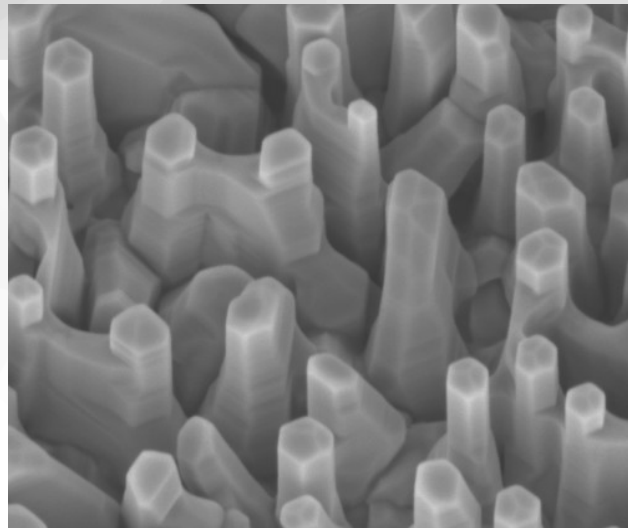


- ▶ Simulation liaisons fortes
- ▶ Epaisseurs de couches SR
- ▶ Nature des interfaces :
  - 2X CdTe
  - 2X ZnSe
  - CdTe & ZnSe

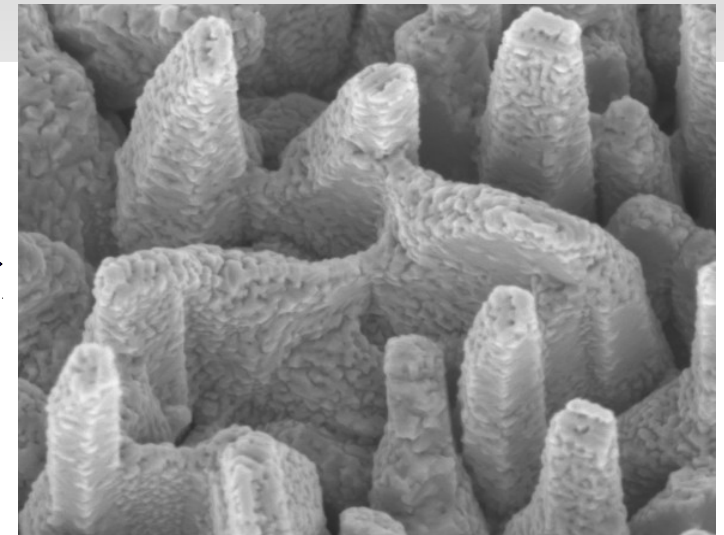
# Réalisation de cellules photovoltaïques



# Nanofils cœur-coquille à interface de type II

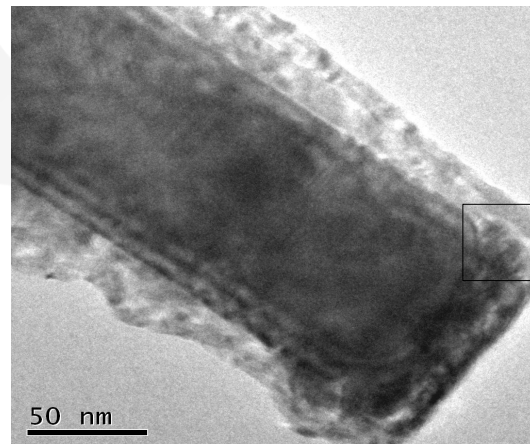


200 nm  
Nanofils de ZnO  
(MOCVD, CEA LETI)

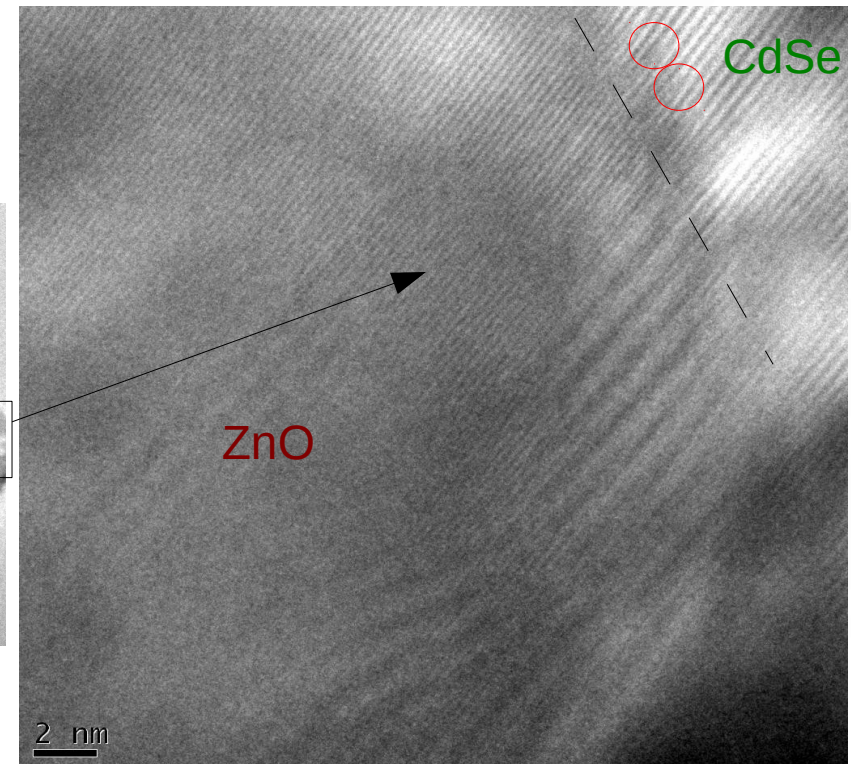


Recouvert de CdSe (MBE)

Absorption et  
séparation des  
charges décorréées



50 nm



ZnO

CdSe

2 nm

# Conclusion

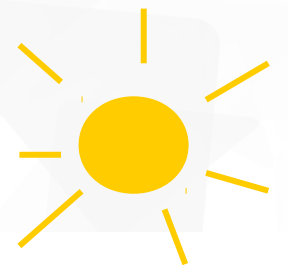
## **Croissance de superréseaux ZnTe/CdSe**

- 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

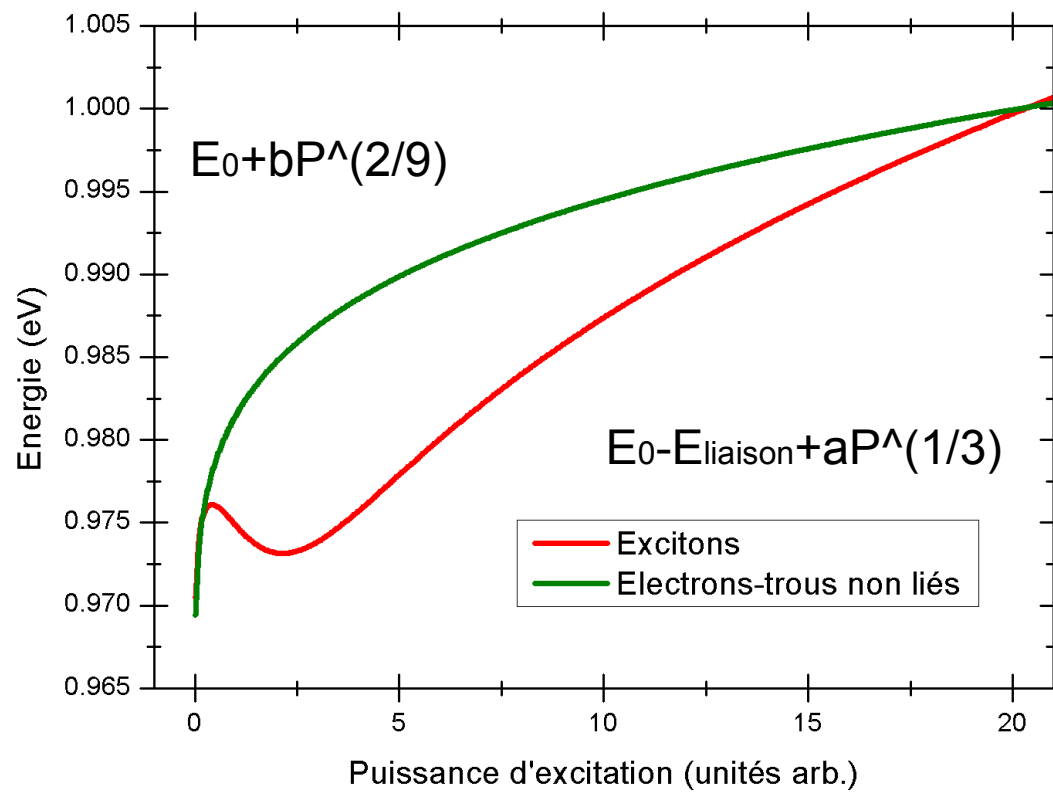
Mes encadrants  
Régis, Joël



Et toute l'équipe  
Nanophysique et  
Semiconducteurs!

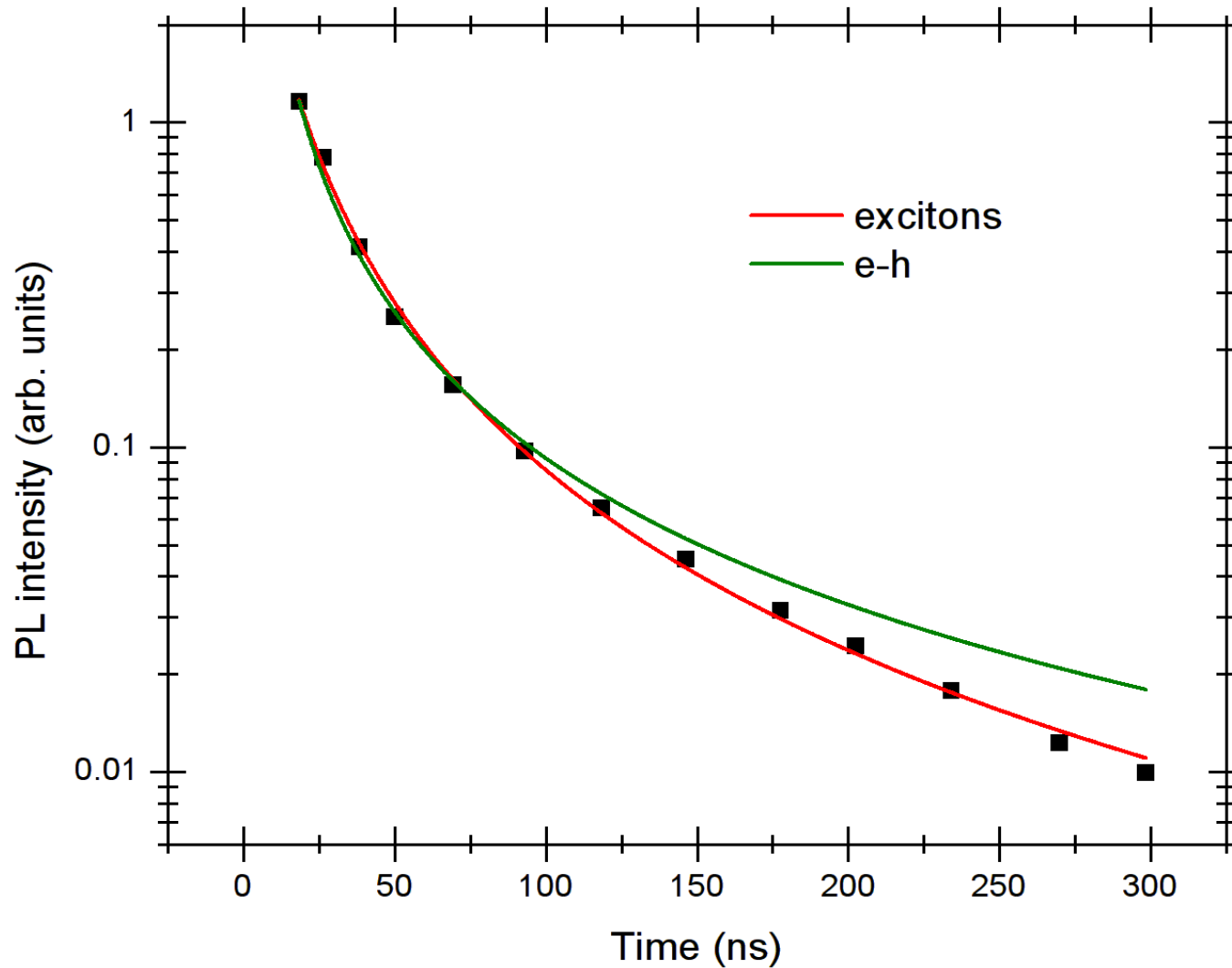


# Explication des modulations visibles dans les pics?





# D'autres matériaux & structures

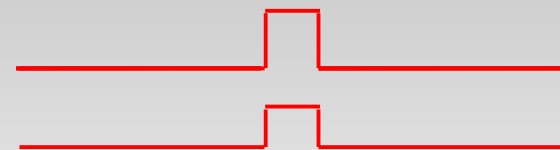


Nanostructures  
cylindriques  
ZnTe / ZnSe

Données extraites de  
Shuvayev et al.  
PRB 79, 115307 (2009)

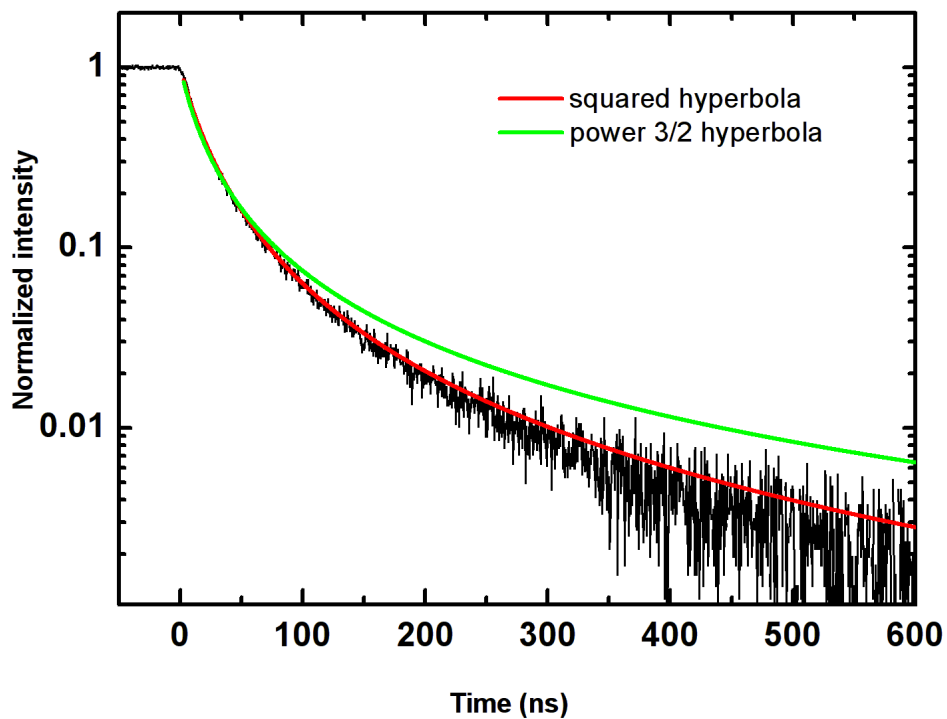
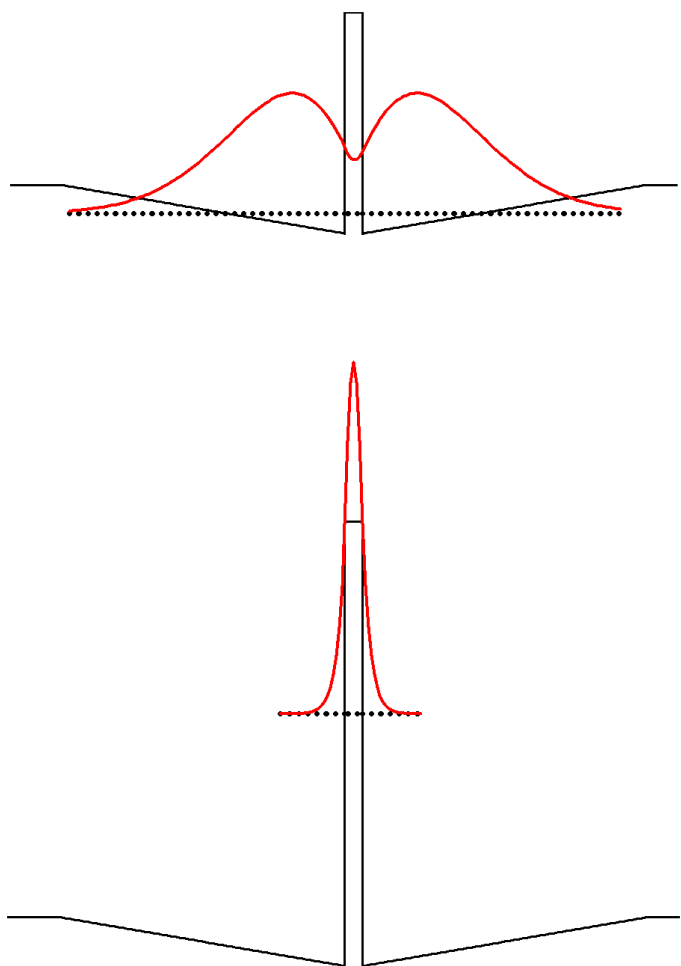
Ajustées par notre  
modèle analytique

# D'autres matériaux & structures



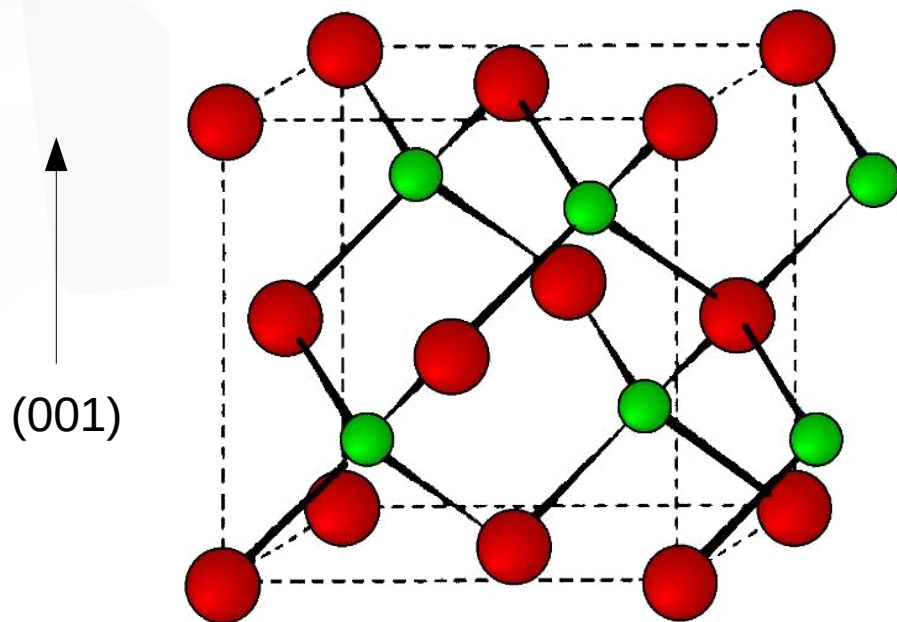
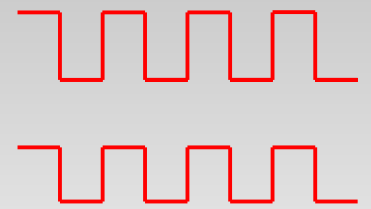
Puits quantique ZnTe (0.6 nm)  
dans du ZnSe

Excitonique!



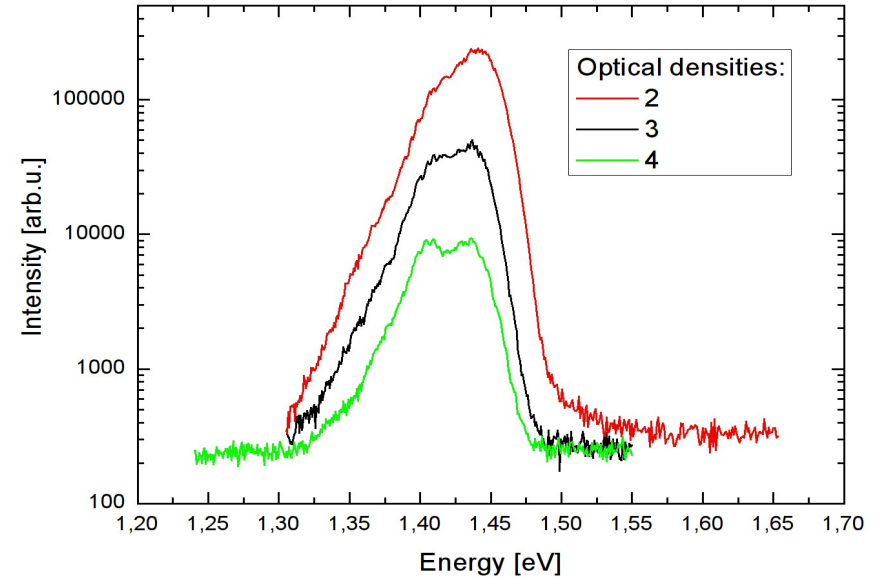
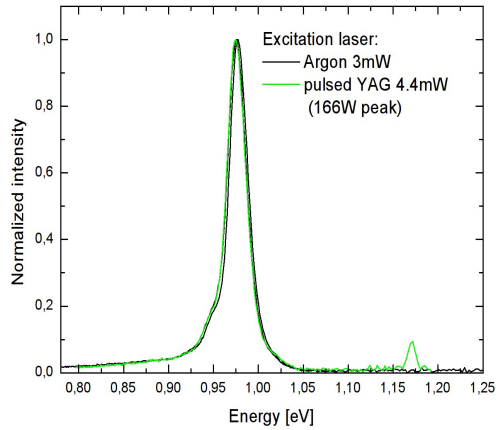
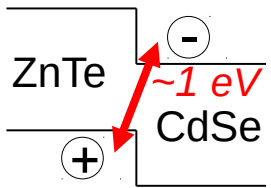


# Epitaxie de ZnTe / CdSe

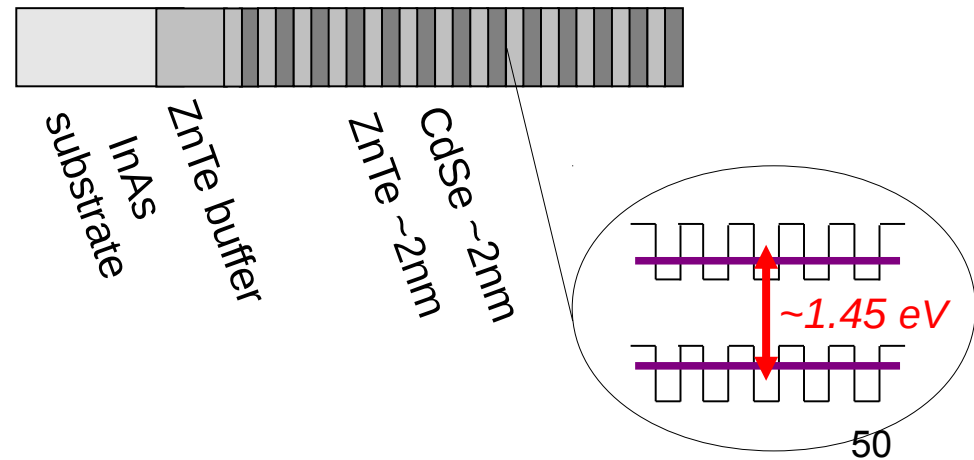
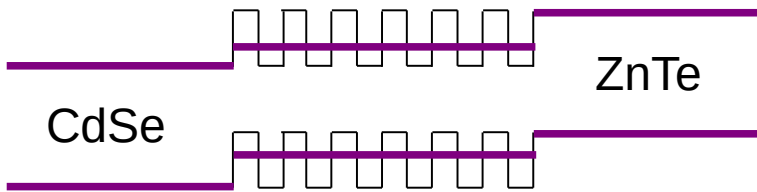


- ▼ Croissance ZnTe maîtrisée
- ▼ Croissance CdSe zinc-blende peu connue
  - Meilleure qualité excès Se ou Cd ?
- ▼ Un seul type d'atomes par plan
  - Interface Zn – Se ou Cd – Te !
- ▼ Substrat ZnTe ou InAs

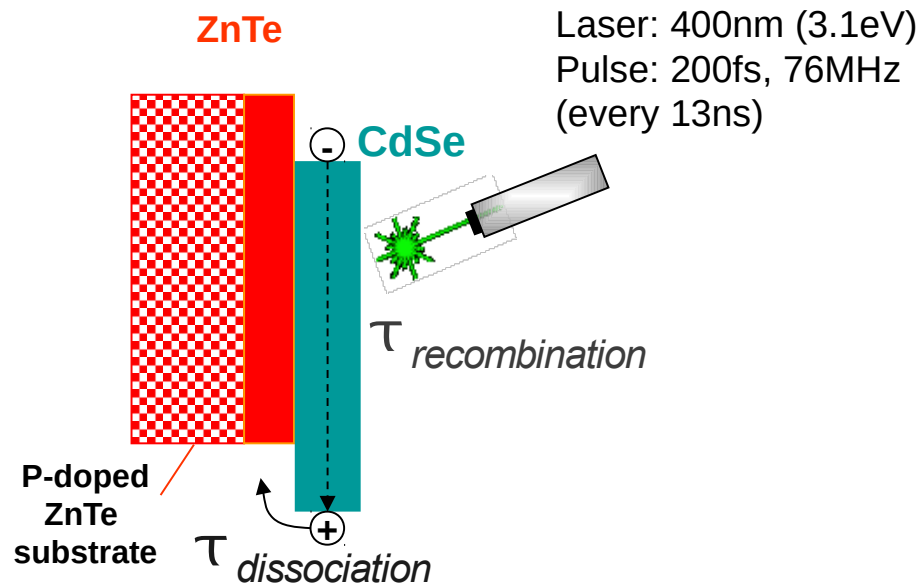
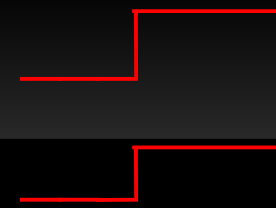
# long period superlattice



Proposal:  
 short period superlattice as pseudo-material  
 → adjustable absorber with two type-II interfaces

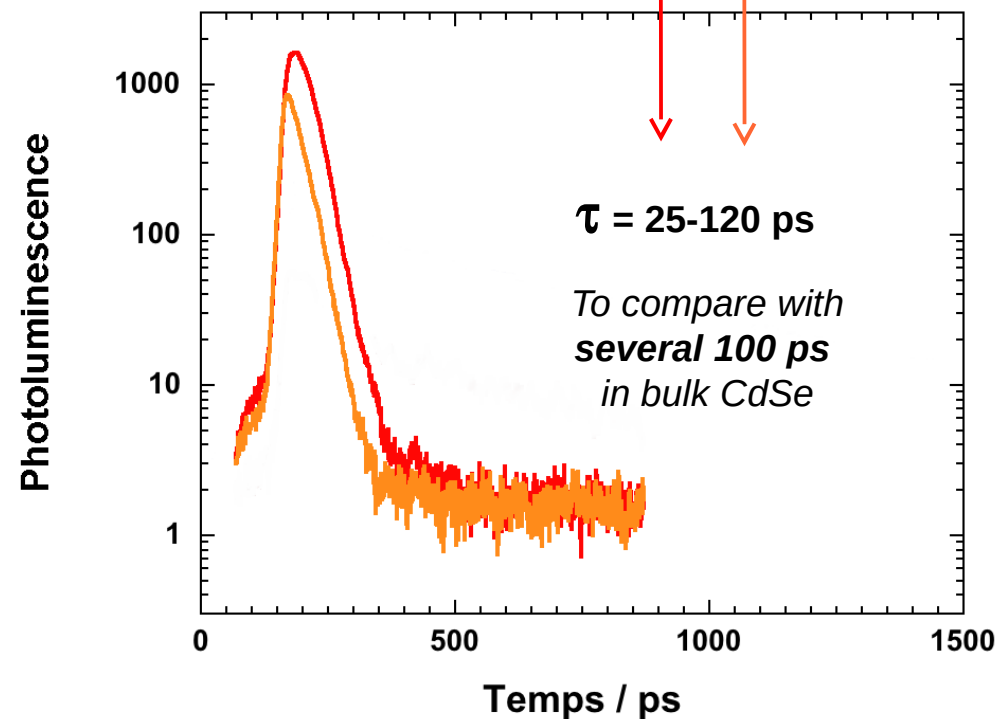
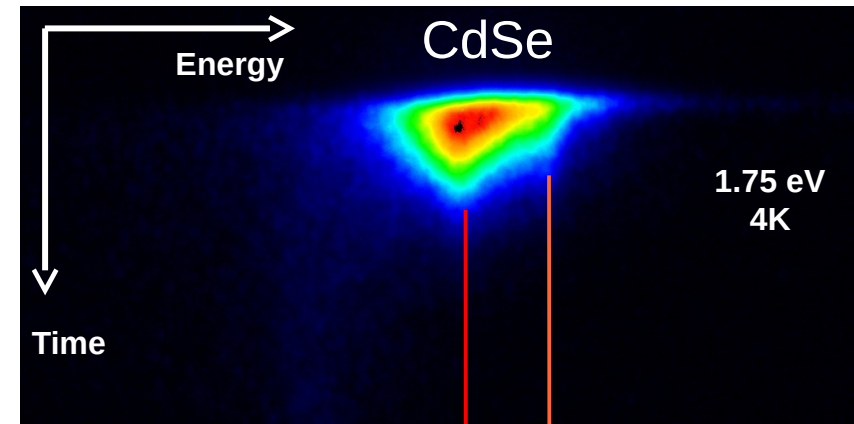


# Luminescence of the absorber → in the visible!

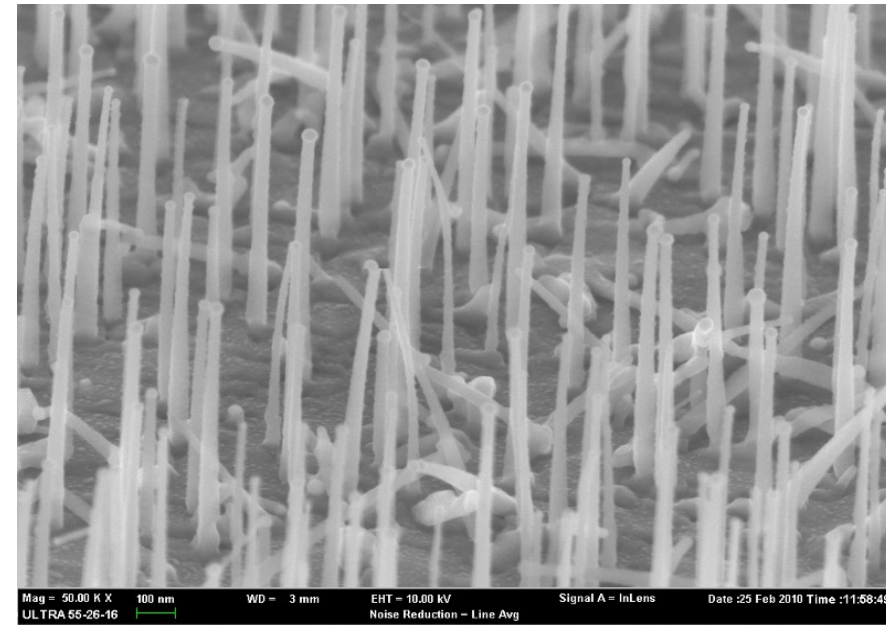
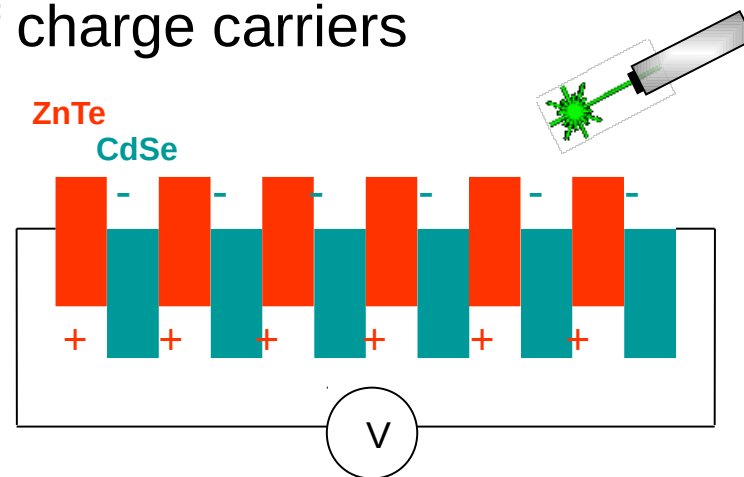


PL: Very fast decay!

- effect of the type-II interface?
- of surface recombinations?
- another effect?

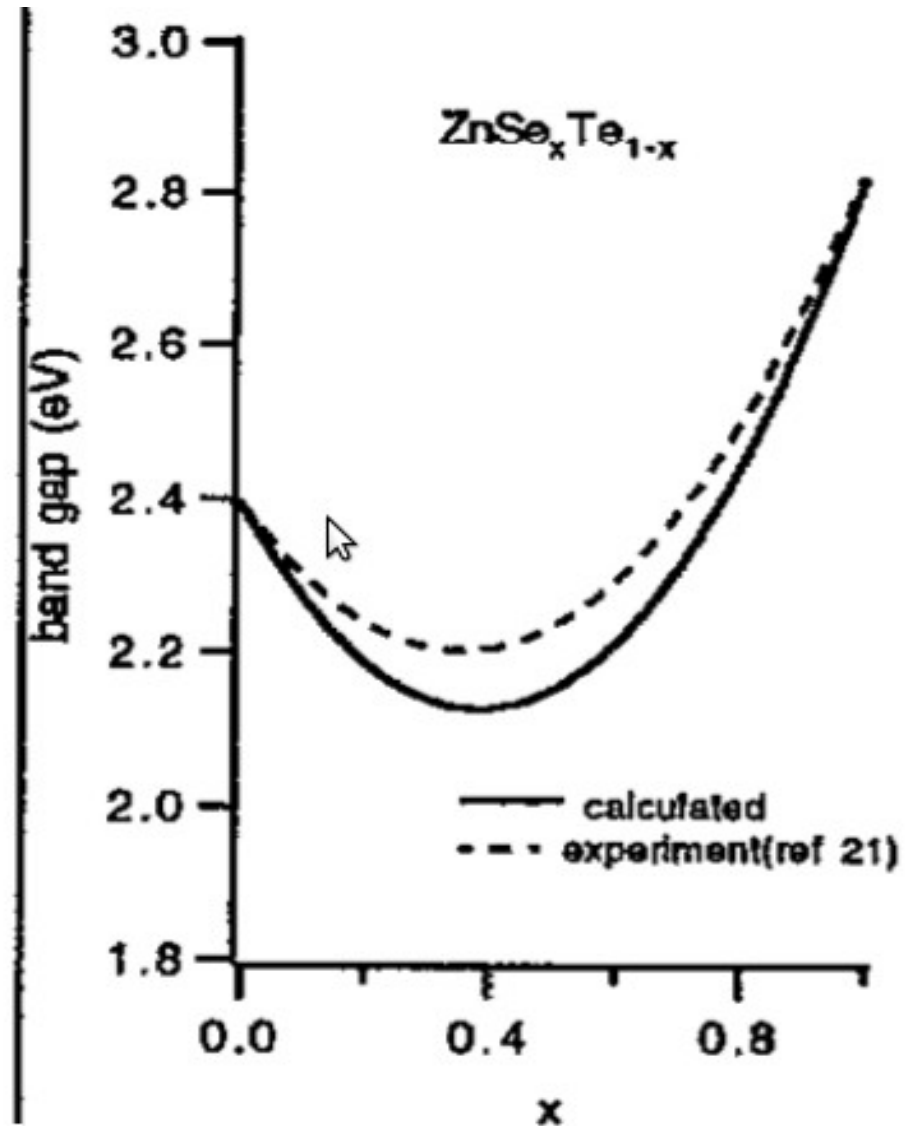
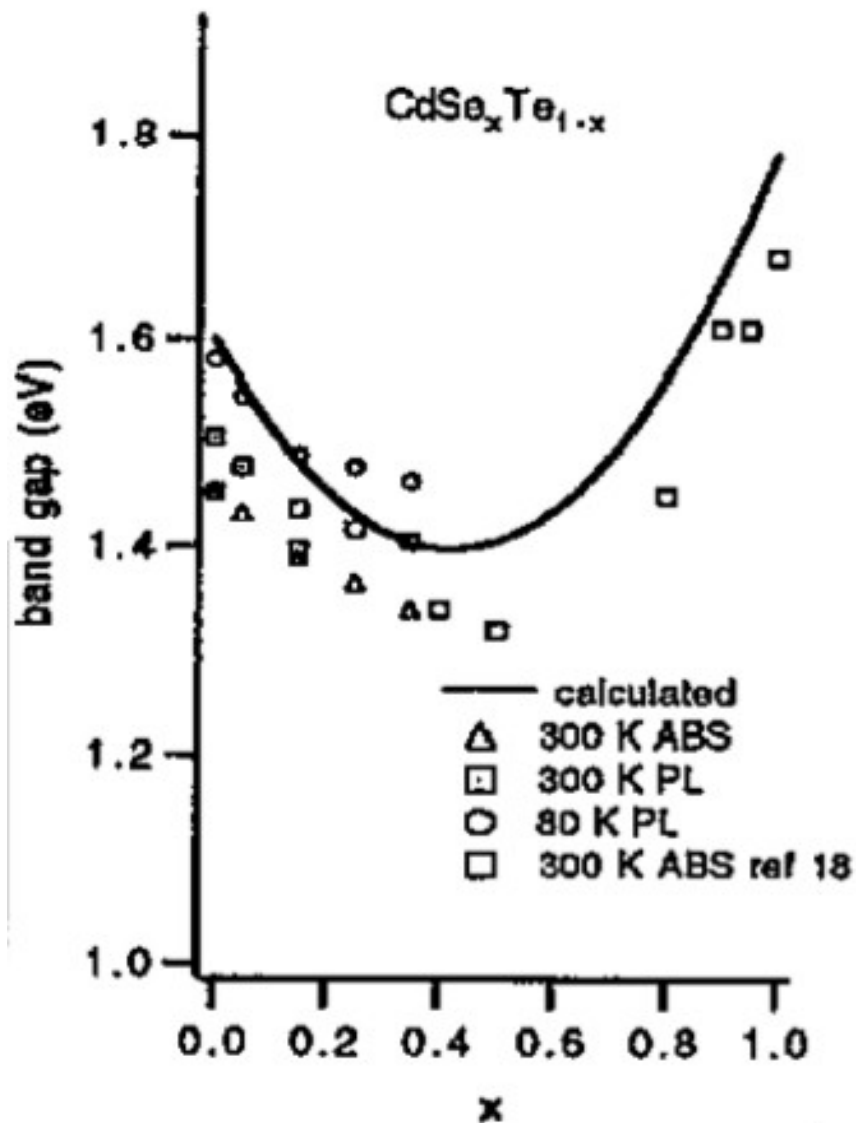


- ZnTe nanowires with a CdSe shell
- Time-resolved photo-voltage  
→ Access dissociation time of charge carriers

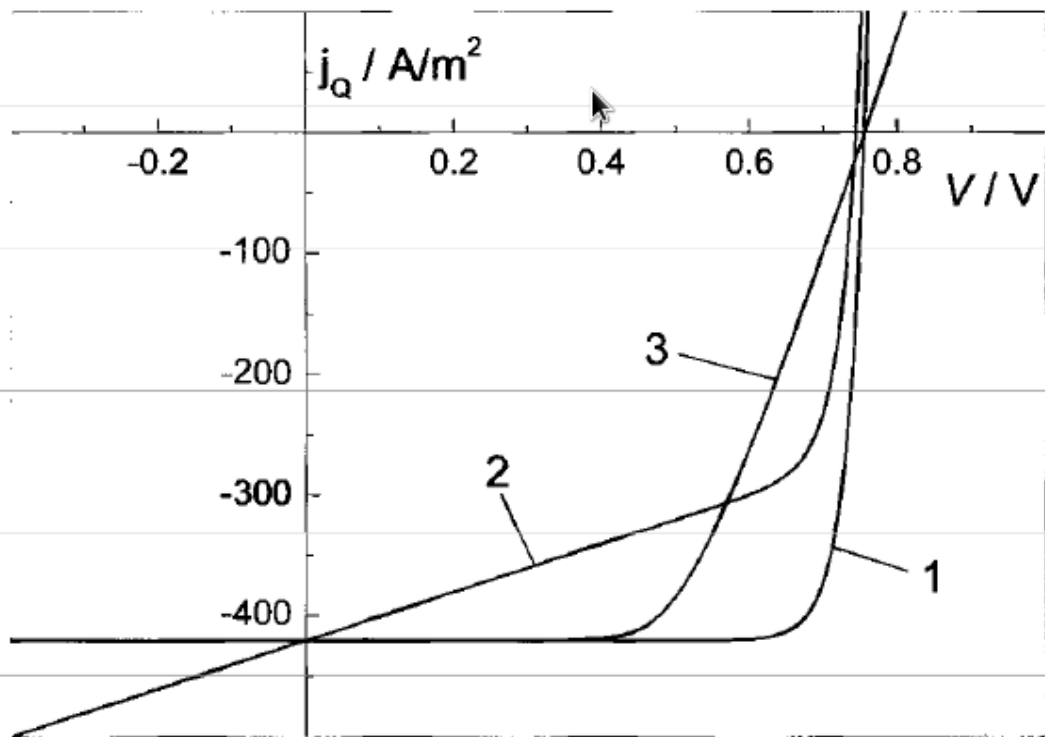


- Control of the doping in the structure
- Application to photovoltaic devices

# Problèmes potentiels : « Bandgap bowing »



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



**Figure 7.11:** Current–voltage characteristic of a solar cell with: (2)  $R_S = 0\ \Omega$ ,  $R_p = 50\ \Omega$ ; and (3)  $R_S = 5\ \Omega$ ,  $R_p = \infty$ , compared with (1)  $R_S = 0\ \Omega$  and  $R_p = \infty$ .

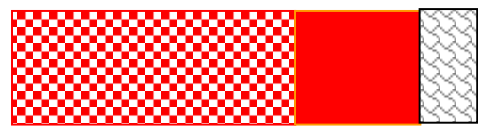
# A la recherche de la structure idéale

- Epaisseur de matériau absorbant : Compromis à trouver
  - Epaisseur suffisante pour absorber toute la lumière
  - Distance à l'interface pour séparer les charges

substrat ZnTe  
(100) dopé p



CdSe 85 nm



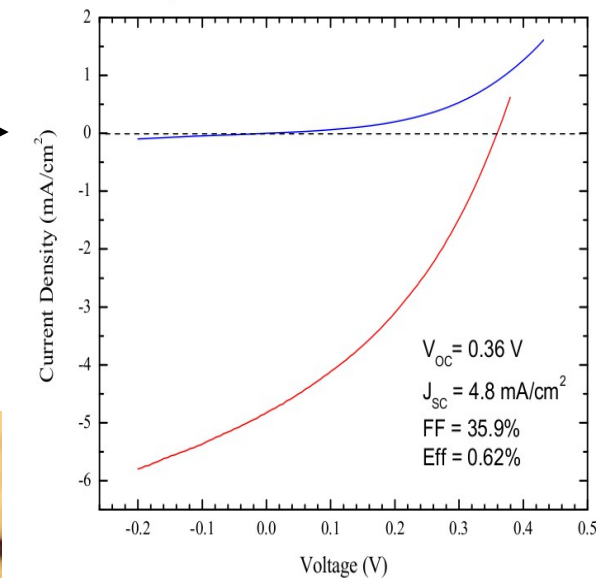
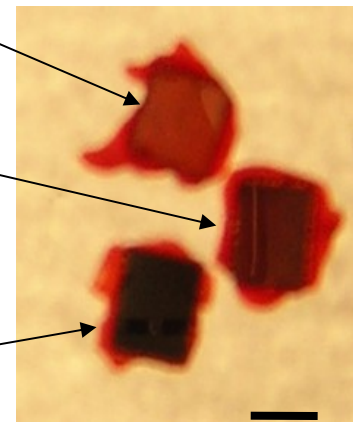
CdSe 150 nm



CdSe 300 nm



CdSe 600 nm

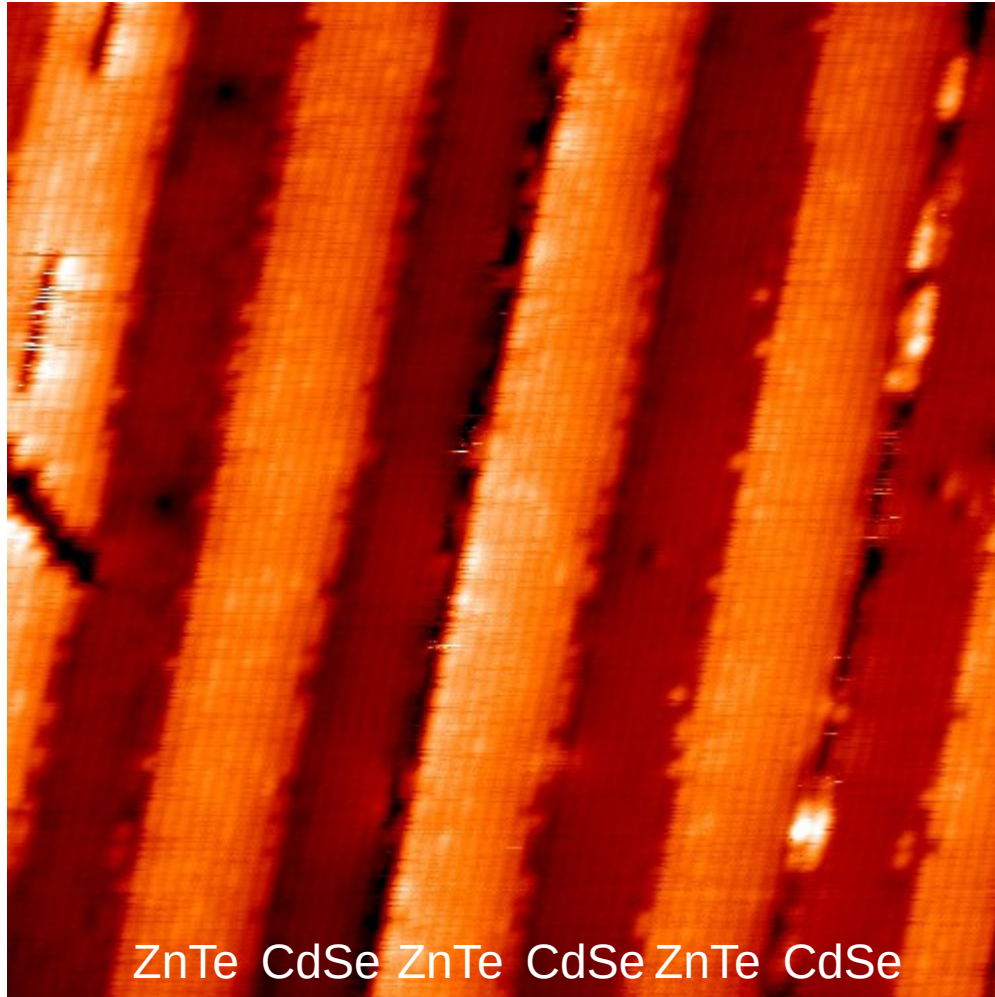
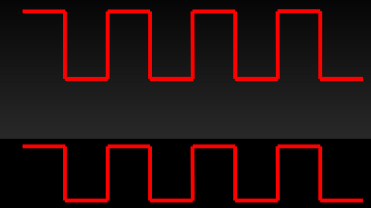


Transparence  
vue "à l'œil"

5 mm



# Stacked interfaces



ZnTe CdSe ZnTe CdSe ZnTe CdSe

Filled states topography  
STM image

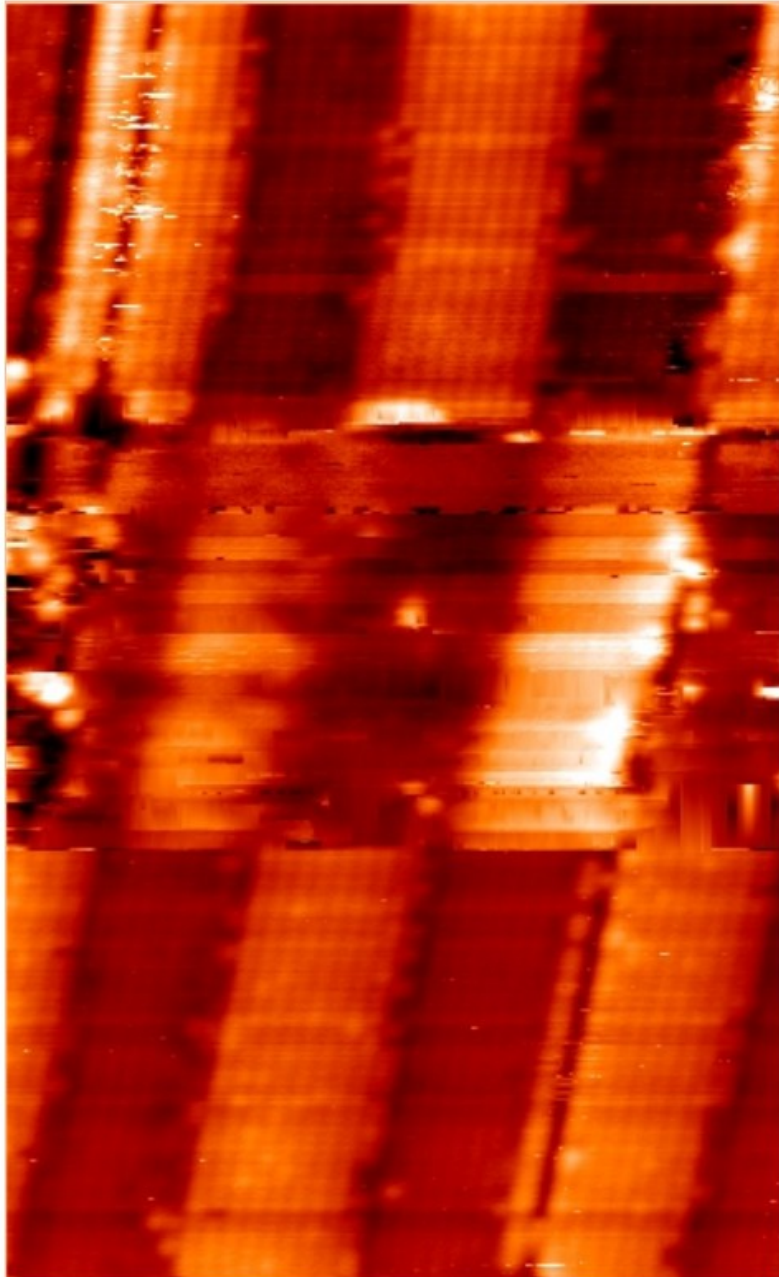
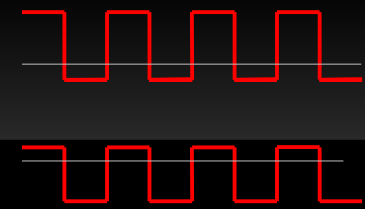
- good quality of the sample
- abrupt interfaces

Collaboration with Eindhoven University

Juanita Bocquel  
Group of Pr. Paul Koenraad



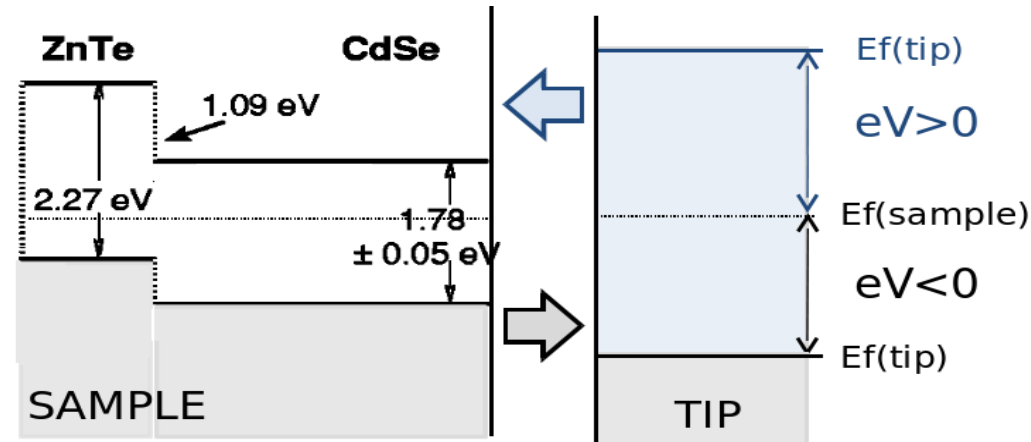
# STM measurement



-3.8V

Qualitative proof of the type-II band alignment at the interface!

+3.8V



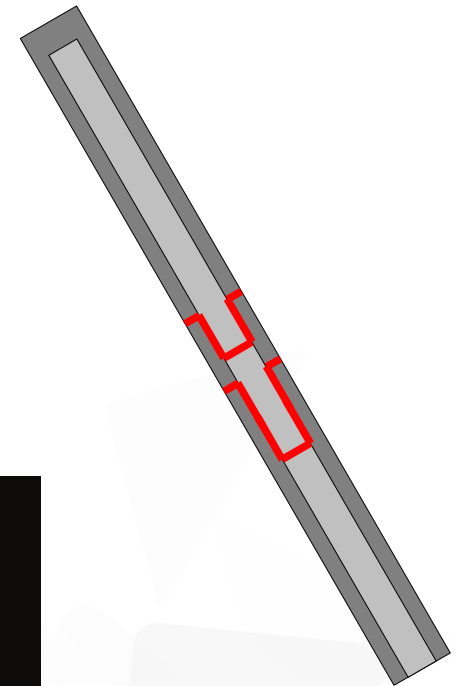
-3.8V

Collaboration with Eindhoven University  
Juanita Bocquel  
Group of Pr. Paul Koenraad

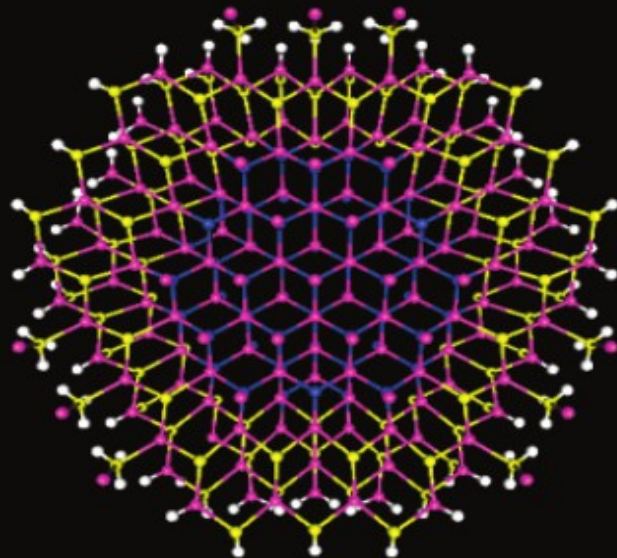
# Concept 2 : nanofils cœur-coquille à interface de type II



- Absorption et séparation des charges décorrélées
- Canal de transport de charges évident
- Favorise matériau de meilleure qualité
- Texturation de surface
  
- Prise de contacts difficile
- Recombinaisons de surfaces élevées

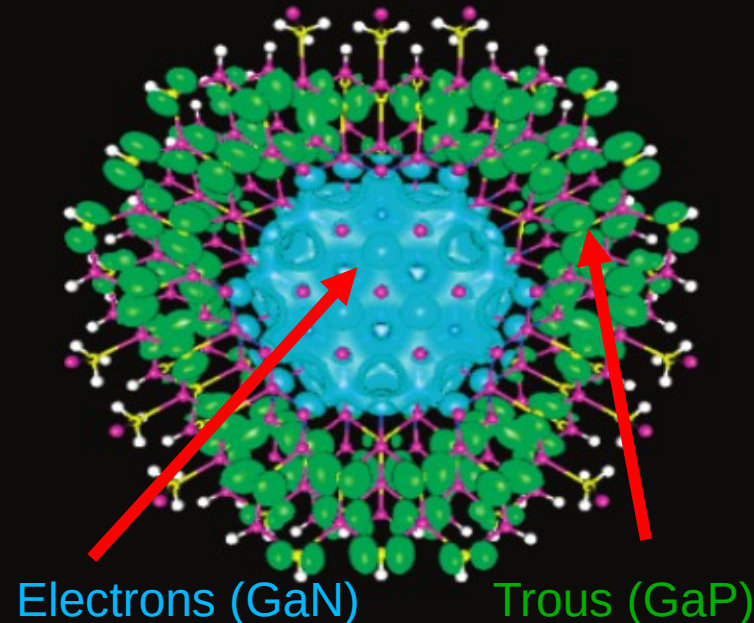


Structure atomique



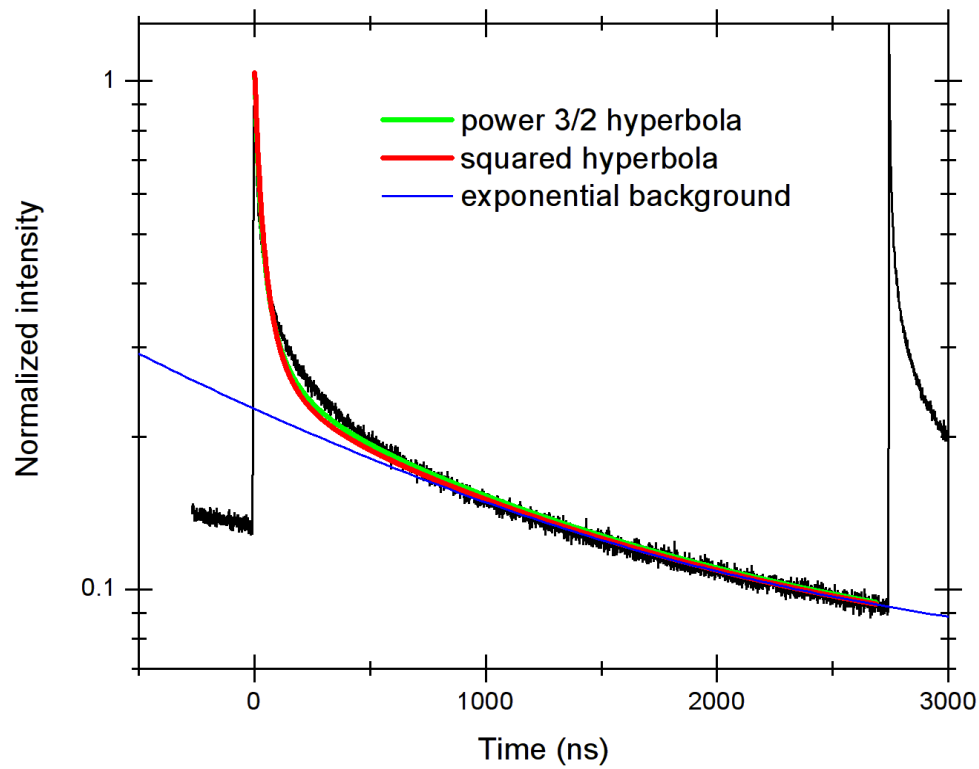
Zhang et al. Nano Letters, 2007

Distribution des charges



Exemple :  
Nanofils cœur-coquille  
GaN/GaP  
(vue en coupe)

# Premiers résultats de photoluminescence



Nanofils cœur-coquille  
ZnO / CdTe

