

# Etudes Structurales MEB / MET d'hétérostructures cœur coquilles à base de nanofils de ZnO pour l'opto-électronique

L. Rapenne, T. Cossuet, R. Parize, J. Resende, F. Robaut, G. Renou, E. Appert et V. Consonni



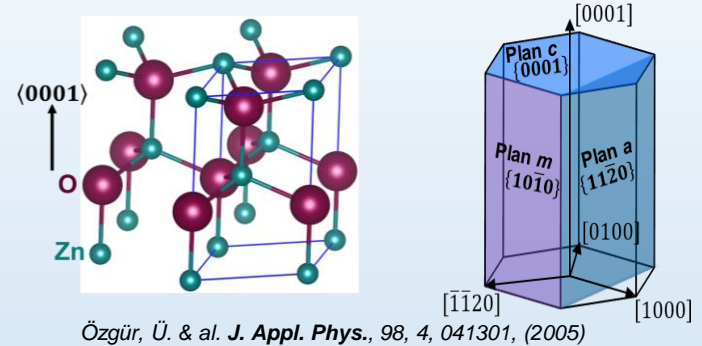
LMGP –Grenoble-INP-Minatec

# Plan

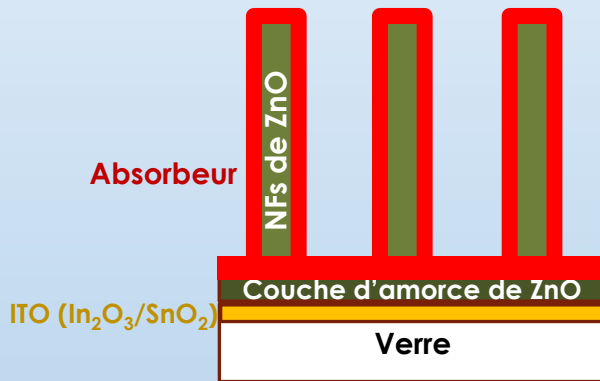
- Propriétés et synthèse des nanofils de ZnO
- Etudes structurales MEB – MET de nanofils type cœur coquille (morphologie, TKD (EBSD-t MEB), HRTEM, STEM EDX, ASTAR...)
  - Photo détecteur UV auto-alimenté ZnO-CuCrO<sub>2</sub>
  - Cellules solaires à base d'hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS

## Propriétés du ZnO

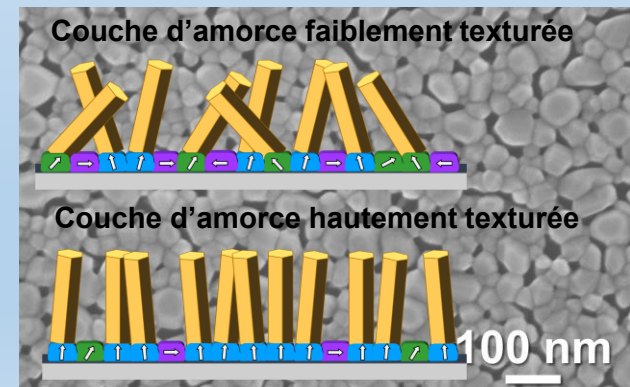
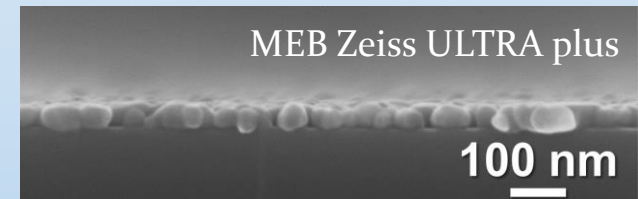
- Peu coûteux, élément abondant, non toxique et biocompatible
- Semiconducteur de type N, large Bande d'énergie interdite de 3,37 eV et Mobilité électronique élevée ( $\sim 200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- Applications: Photo détecteur UV et Cellules solaires
- Excellente cristallinité



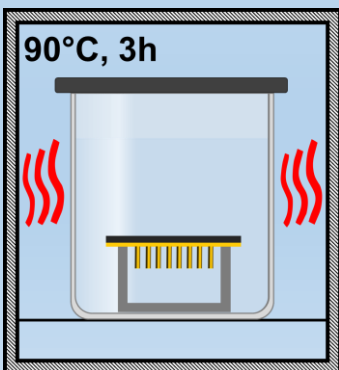
## Hétérostructures Cœur/coquille



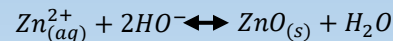
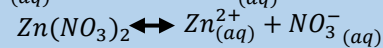
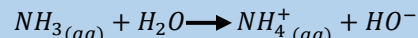
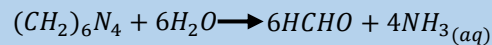
## Couche d'amorce de ZnO par procédé sol-Gel



## Procédure Dépôt par bain chimique



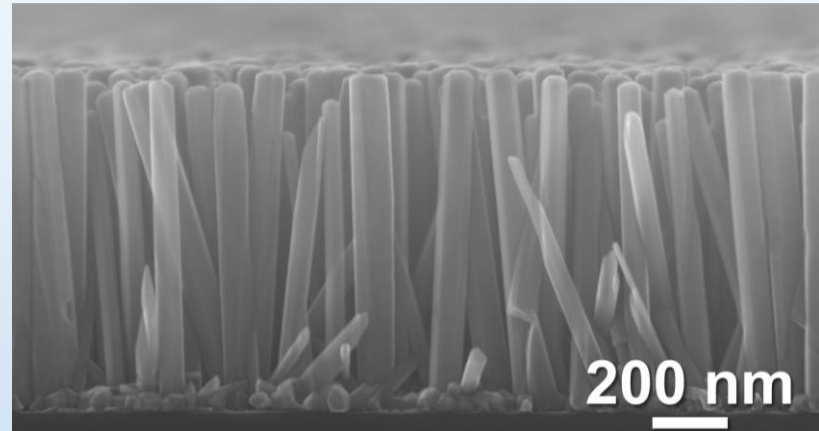
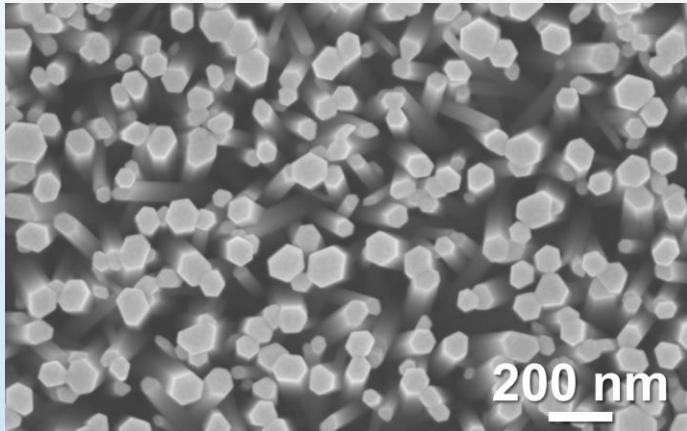
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HTMA } (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$   
dans l'eau déionisée



- Bas coût
- Basse température
- Mise œuvre simple

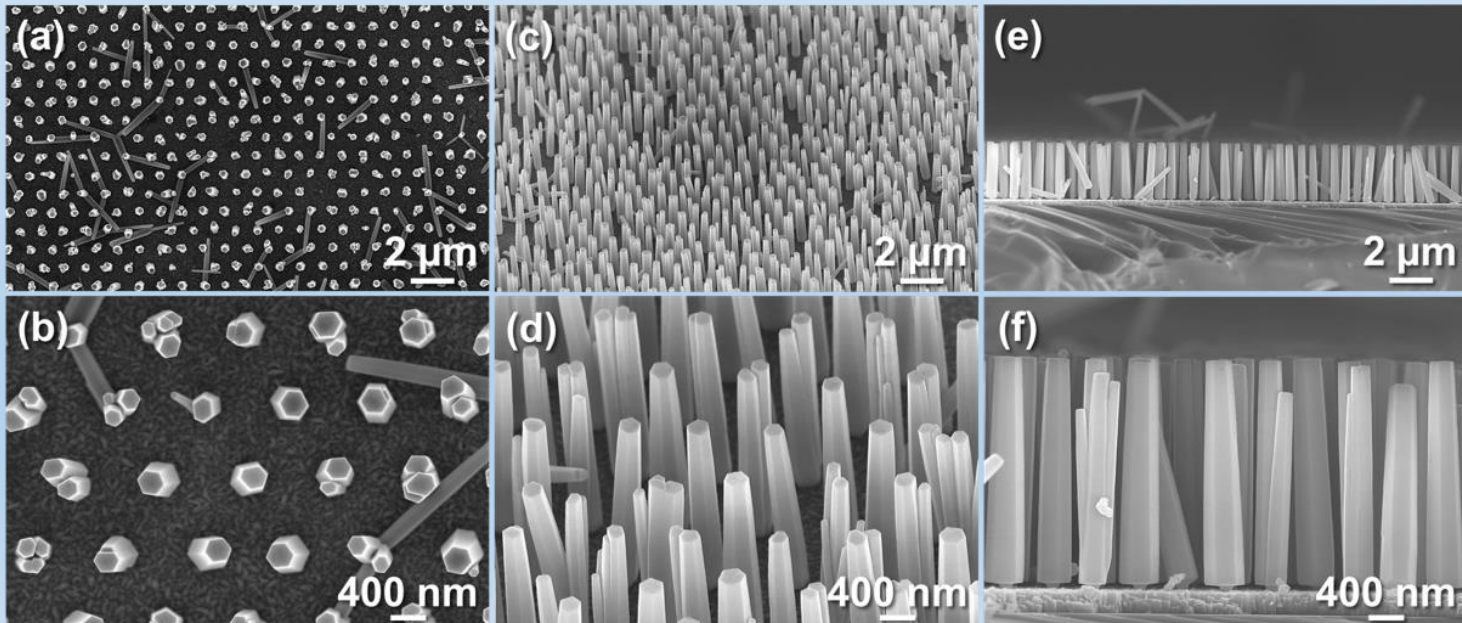
Guillemin. S. & al. *J. Phys. Chem. C*, 119, 37, 21694, (2015)

## Réseau de nanofils de ZnO



## Réseau de nanofils de ZnO localisées

### Lithographie assistée par nano-impression thermique

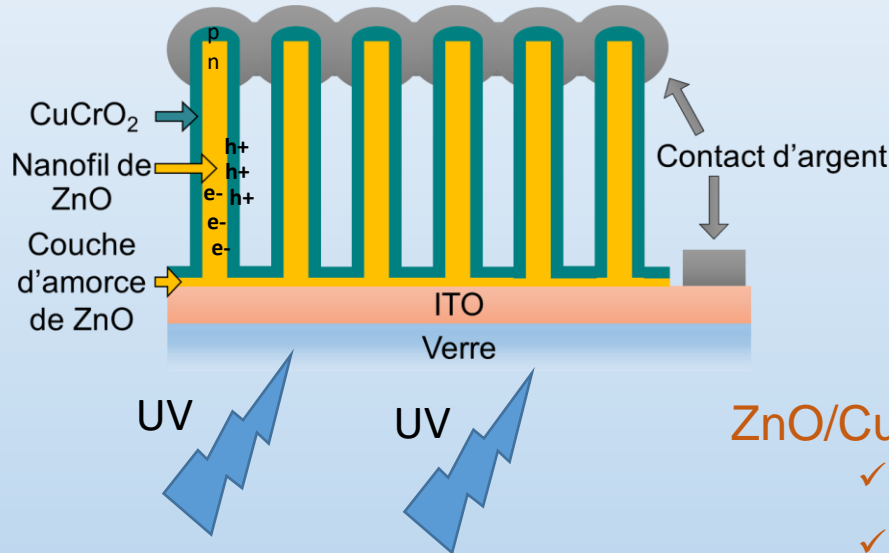


➔ Améliore le piégeage optique de la lumière

## Structure cœur /coquille:

- ❑ Cœur: nanofils de ZnO, semiconducteur de type *n*
- ❑ Coquille absorbante semiconductrice transparente de type *p*

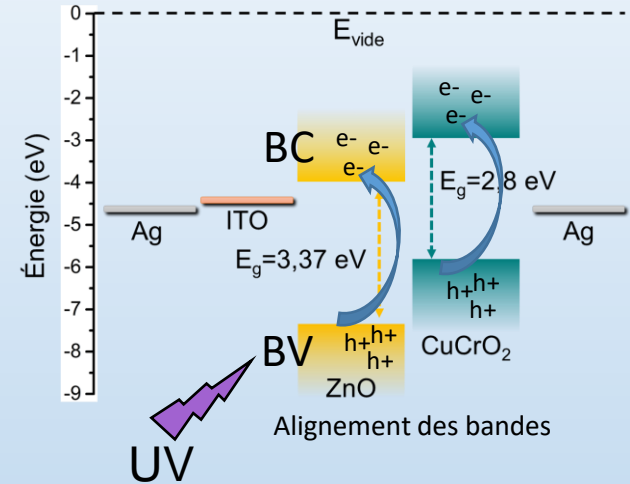
➡ Potentiel interne généré par une hétérojonction *p-n*



Dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol du CuCrO<sub>2</sub> (AA-CVD)

## Intérêts :

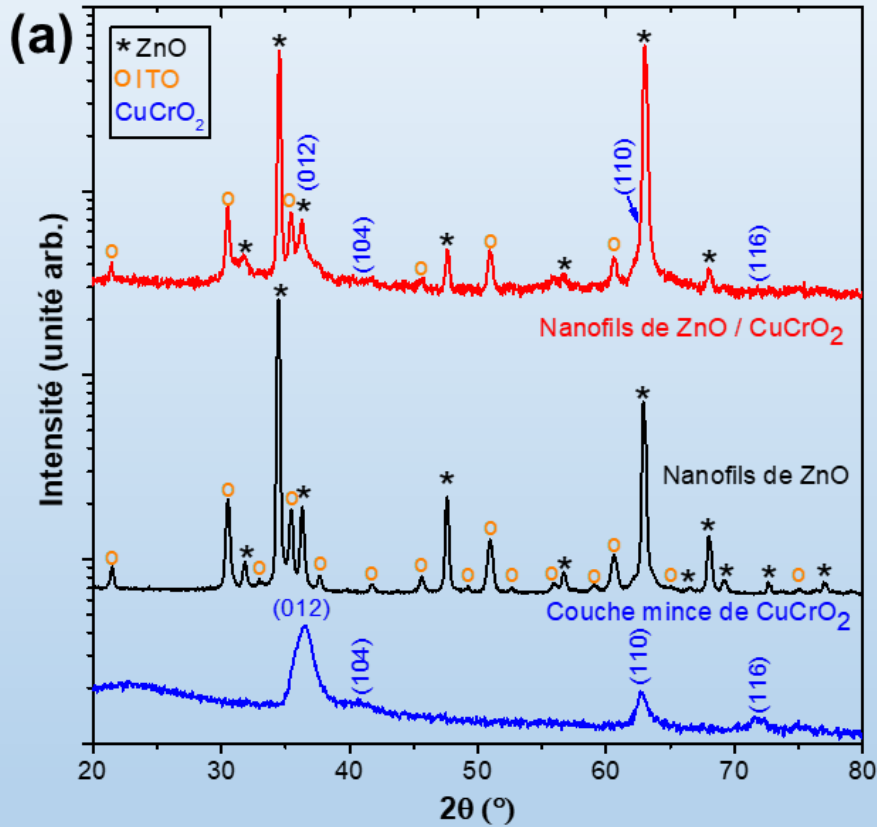
- ✓ Détection UV: incendie, l'analyse chimique et biologique (molécules), ou les communications optiques (satellites)...
- ✓ Autonomie de fonctionnement dans des dispositifs nanométriques multifonctionnels connectés qui sont en plein essor.
- ✓ Temps de réponse courts par rapport à des photo détecteurs conventionnels basés sur des processus d'adsorption et de désorption de l'oxygène et nécessitant en plus des tensions importantes.



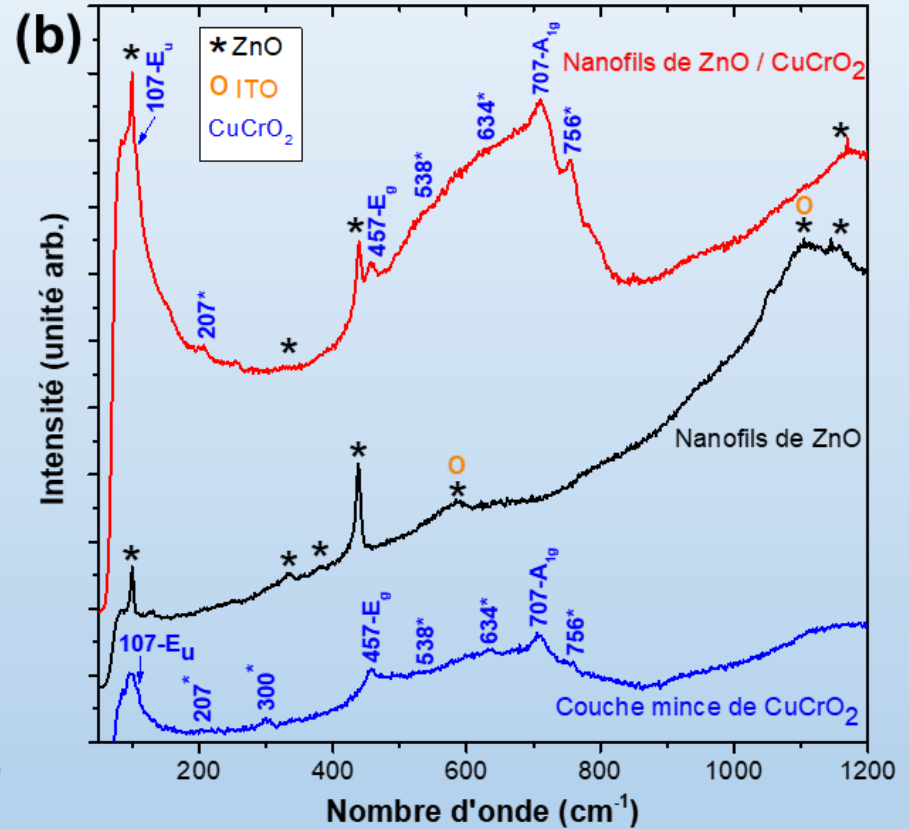
## ZnO/CuCrO<sub>2</sub>

- ✓ Oxyde transparent semiconducteur de type *p*
- ✓ Large Bande d'énergie interdite directe 2,8 eV – 3,3 eV
- ✓ Large Bande d'absorption dans l'UV
- ✓ Bonne conductivité électrique

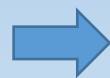
# Diffraction des rayons X et spectroscopie de diffusion Raman



DRX en incidence rasante

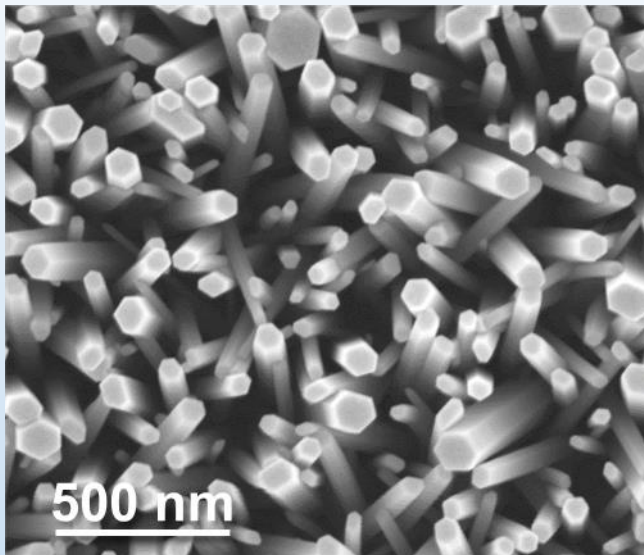


Raman

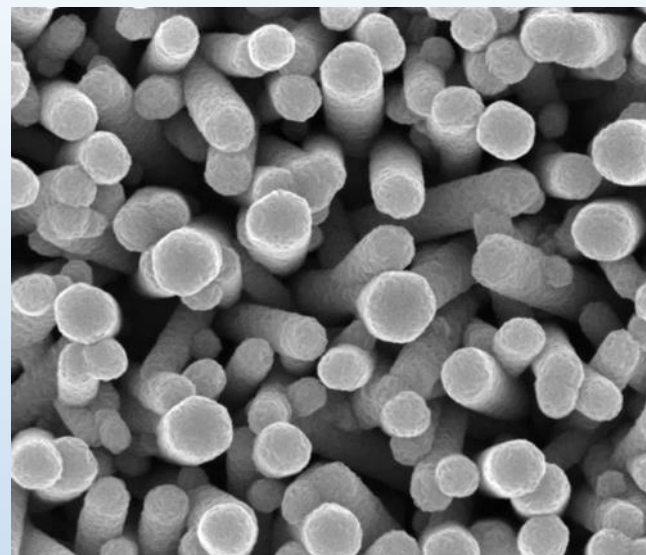
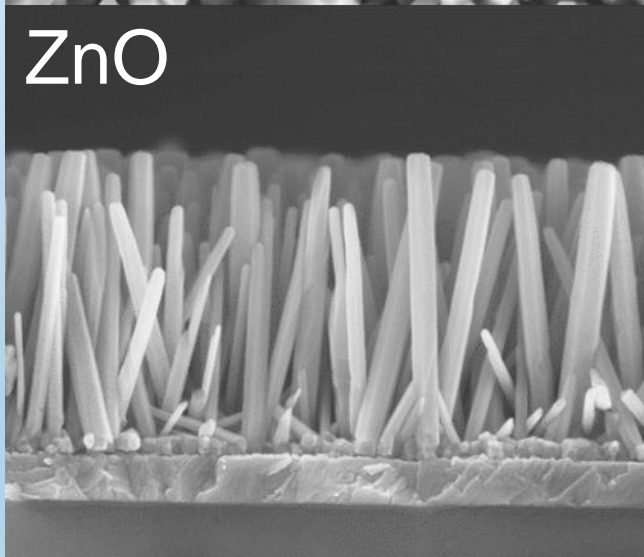


Phases ITO, ZnO et CuCrO<sub>2</sub> identifiées

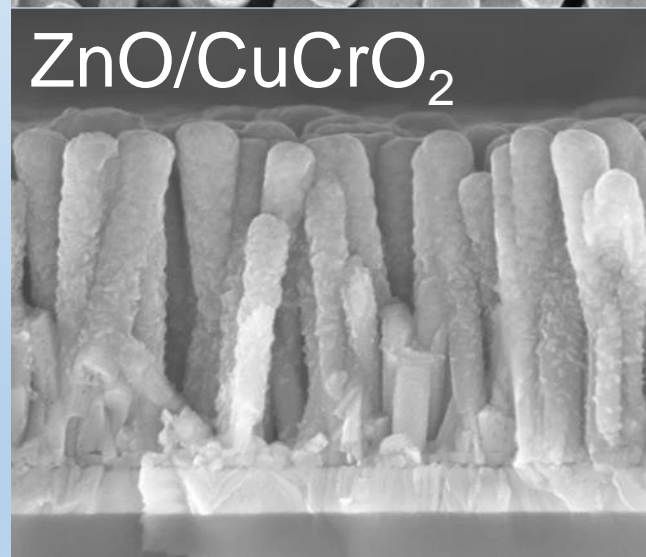
MEB FEG Zeiss ULTRA plus



ZnO

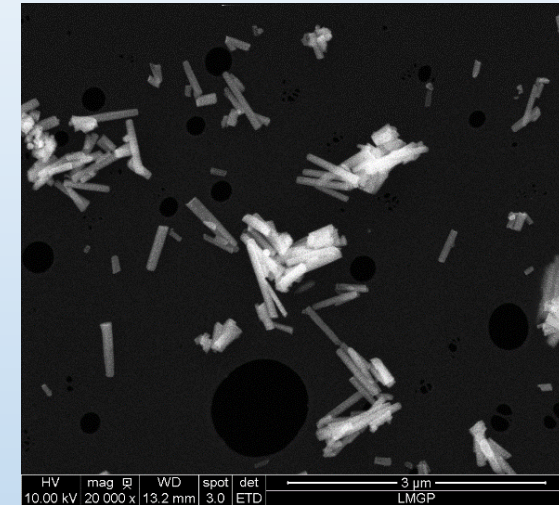
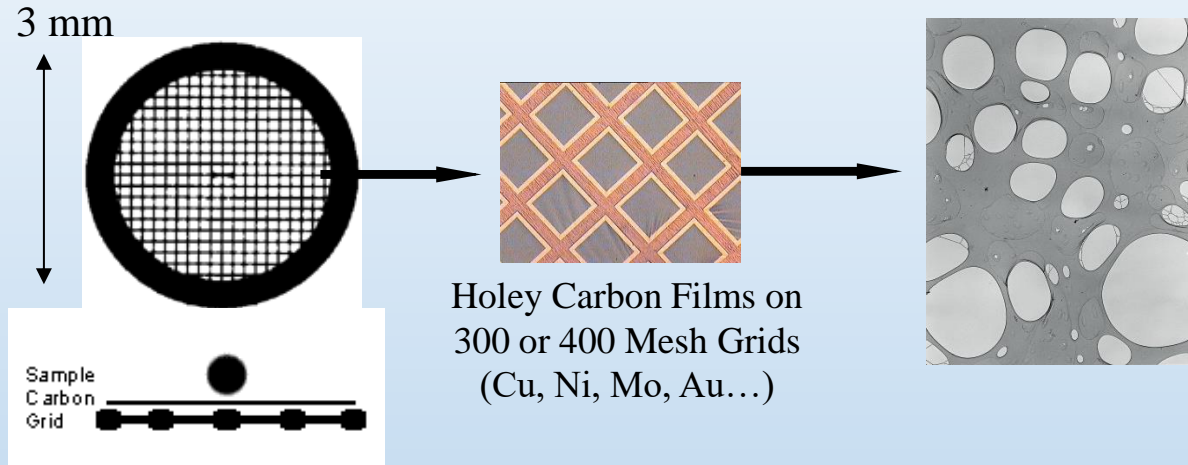


ZnO/CuCrO<sub>2</sub>



- Forme hexagonale des nanofils de ZnO
- Surface arrondie et plus rugueuse avec la coquille CuCrO<sub>2</sub>
- Bonne uniformité sur toute la longueur

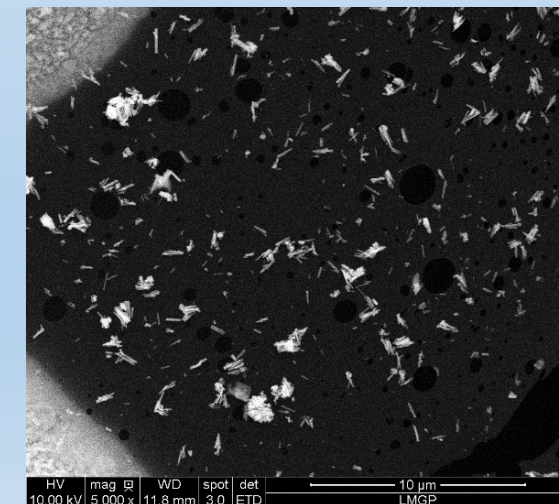
## 1) Récupération de nanofils ZnO/CuCrO<sub>2</sub> sur grille carbone à trous



Grattage sous binoculaire

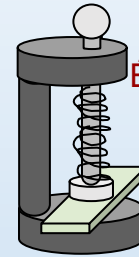
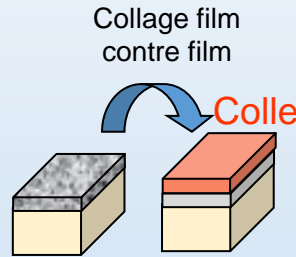
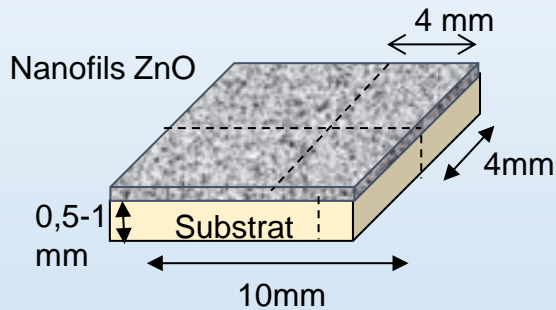


Avantages: méthode très rapide, possibilité de trouver beaucoup d'orientations des nanofils, nanofils isolés...  
Pas d'artéfact de préparation

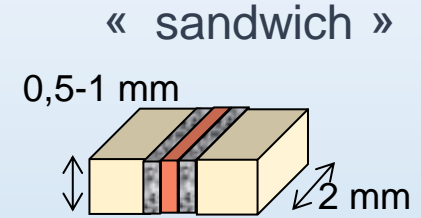


# Méthodes de préparation pour l'observation en transmission MEB(T) ou TEM

2) Préparation par polissage mécanique tripod: observation en vue transverse de l' interface substrat/nanofils



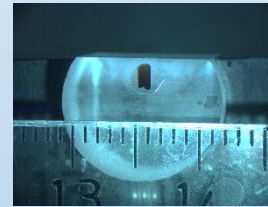
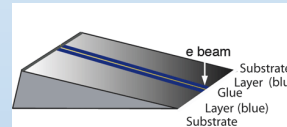
Échantillon sous presse  
150°C



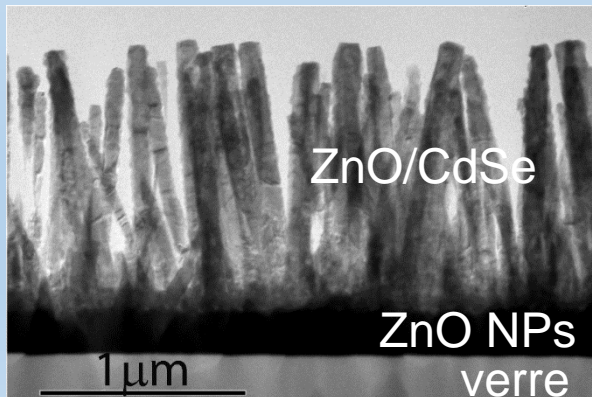
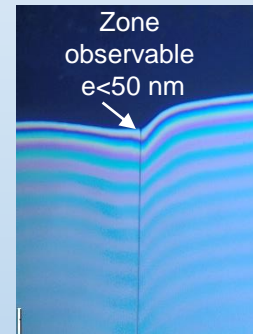
Série de disques plastifiés diamantés (0,5, 1, 3, 6, 15 µm)



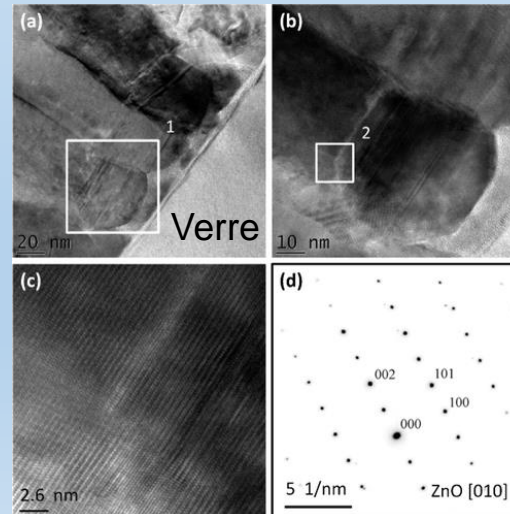
Polissage en biseau des deux faces



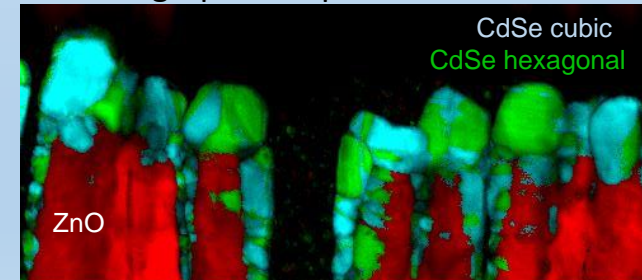
Rondelle TEM (trou 2\*1)



Visualisation de l'interface

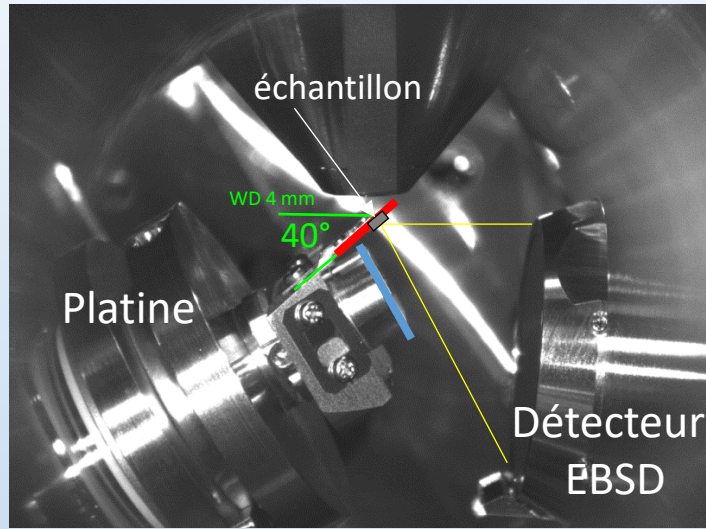


Cartographie de phases TEM ASTAR

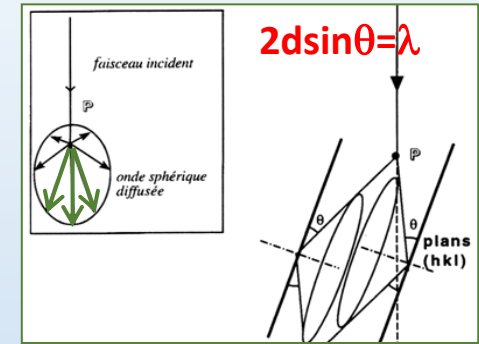
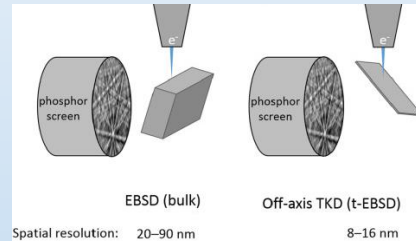
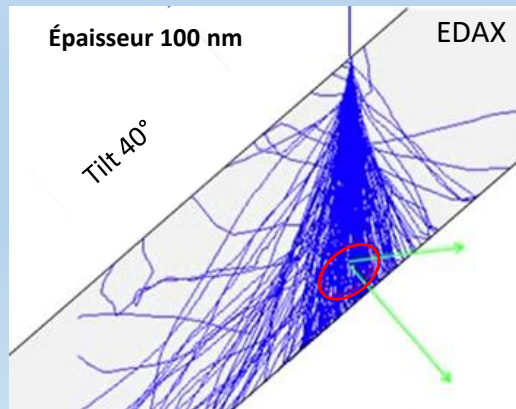
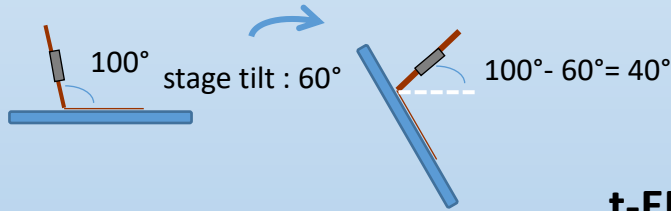


Consonni and al, Nanotechnology 27 (44), 445712 (2014)

Collaboration Florence Robaut (SIMAP)



Gemini SEM 500



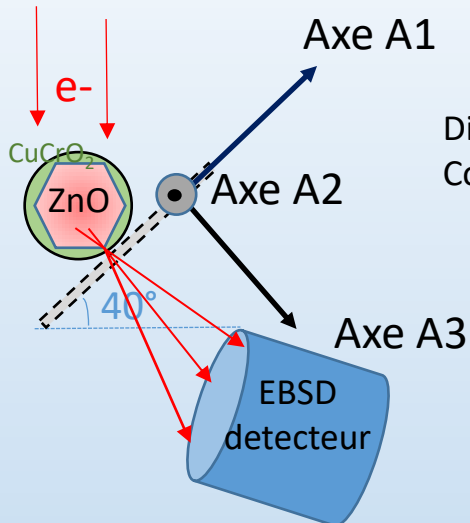
largeur bande  $\propto 2\theta \propto 1/d_{hkl}$   
 Pour  $d_{hkl}$  grand: bandes de Kikuchi étroites

- échantillon transparent aux  $e^-$  sur grilles TEM
- Optimum specimen tilt :  $40^\circ$  à l'opposé de l'écran EBSD
- $E_{e^-}$  : 15 à 30 kV
- short WD=4 mm

**t-EBSD** : cliché EBSD formé par les  $e^-$  conservant leur cohérence spatiale après diffraction . Pour les  $e^-$  diffractant près de la surface d'entrée : cohérence non maintenue sur une grande distance dans le matériau.

→ bandes de Kikuchi générées essentiellement par  $e^-$  diffractant près de la surface de sortie.

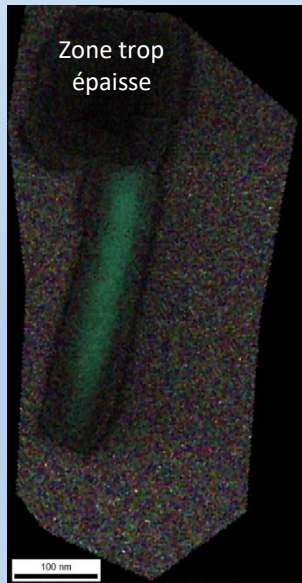
NW cœur ZnO coquille CuCrO<sub>2</sub> sur membrane C et grille Cu



Diaphragme objectif:  $\varnothing 120 \mu\text{m}$   
Courant  $\sim 10 \text{ nA}$

EBSD EDAX – CCD Hikari  
Binning 4 x 4, 190 pts/s  
pas 4 nm  
qqs. min. d'acq. (contamination)  
et pas de derive (carbone)

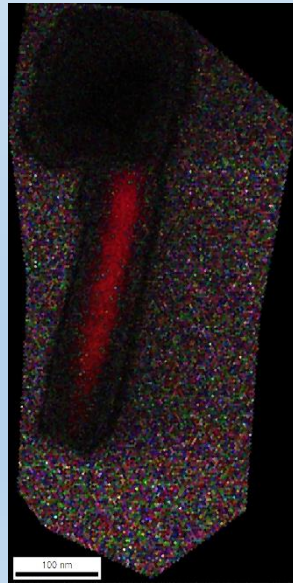
## Cartographie d'orientation EBSD TKD



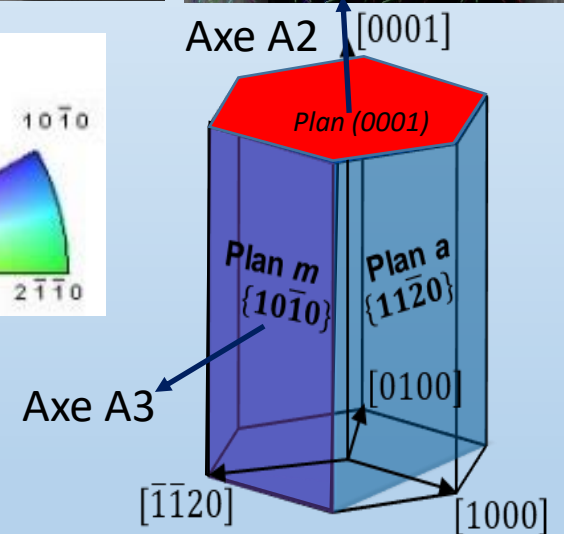
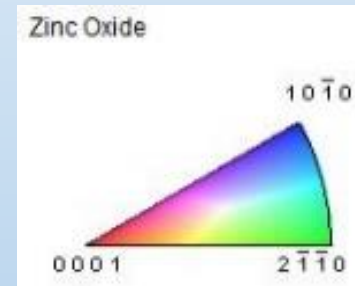
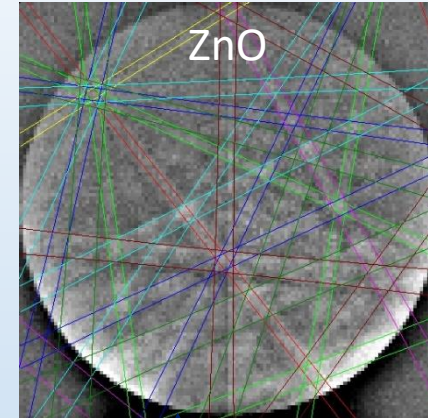
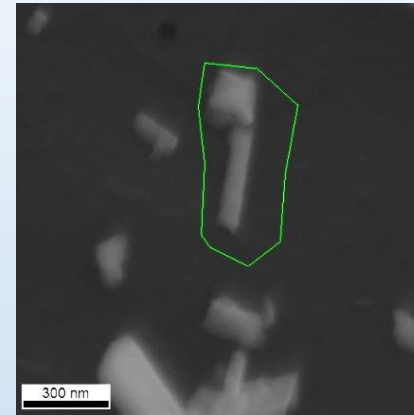
Axe de tilt A1



Normal échantillon  
axe A3



Axe A2



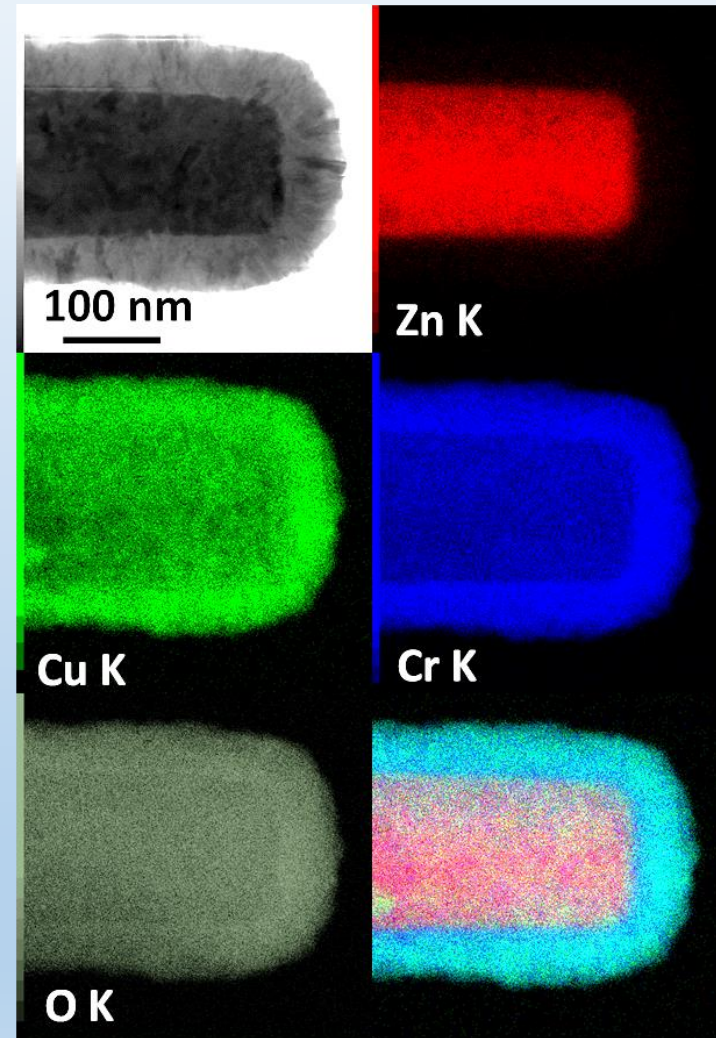
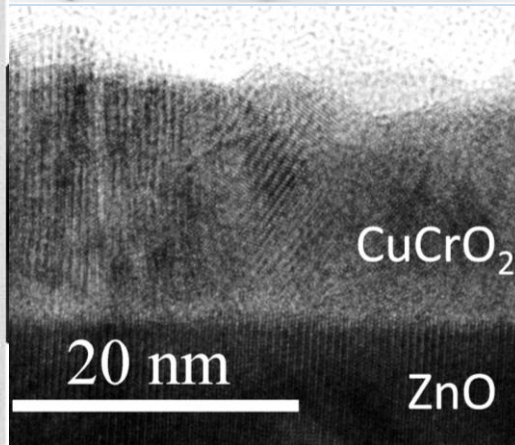
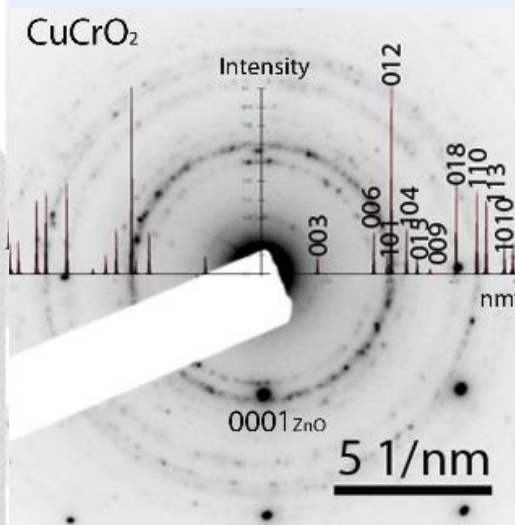
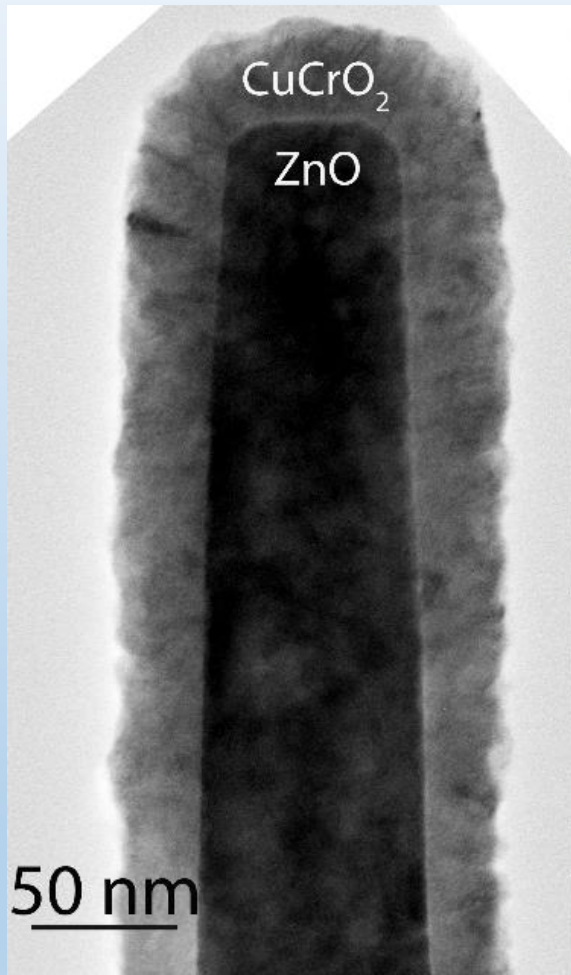
- Coïncidence des axes du cristal avec le repère macroscopique de l'échantillon
- On ne détecte que le nanofil de ZnO. Pas de signal du CuCrO<sub>2</sub>
- Résolution améliorée d'un facteur 3 par rapport à l'EBSD conventionnel ( $\sim 10 \text{ nm}$ )

Pour contrôler les interfaces et améliorer la séparation des charges

TEM

Rhombohedral CuCrO<sub>2</sub> phase

STEM EDX

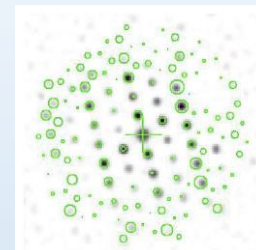
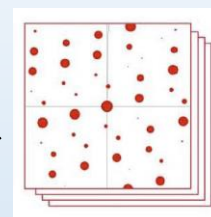
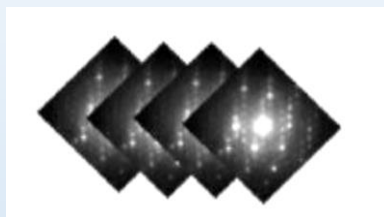
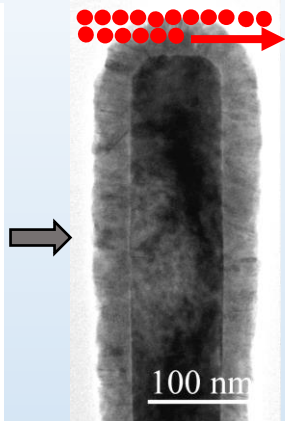
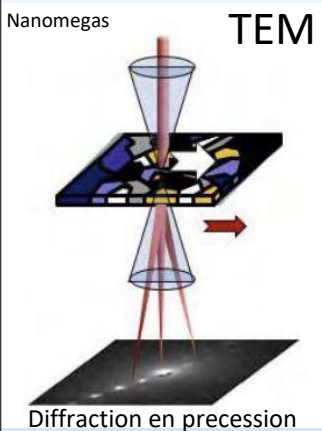


Bon recouvrement,  
Uniformité de la coquille de CuCrO<sub>2</sub>

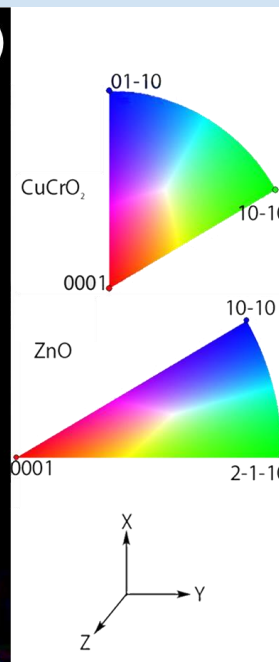
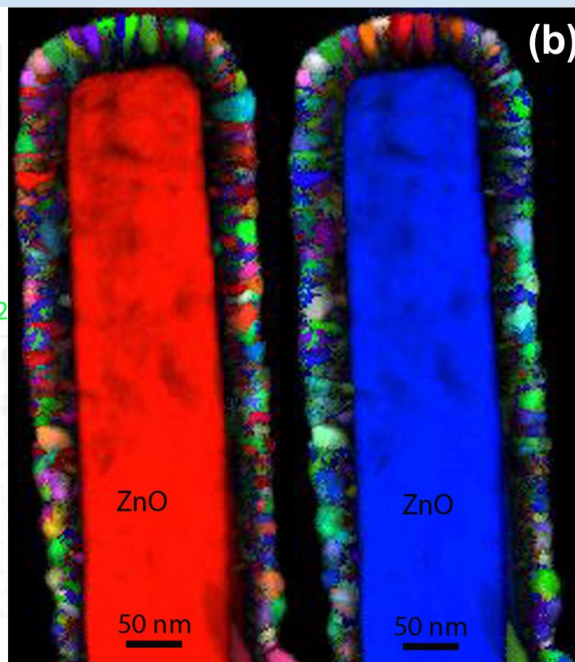
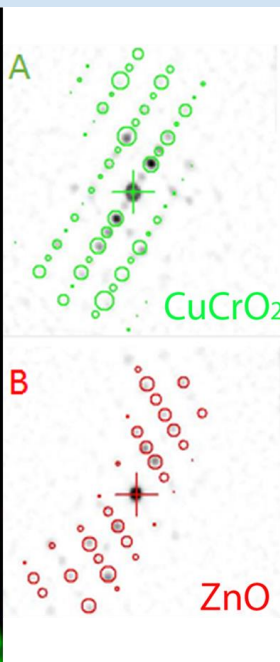
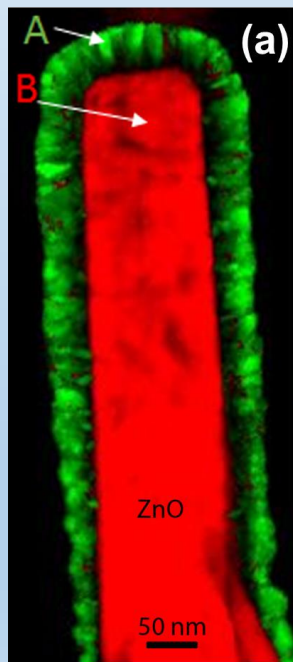
Coeur: éléments Zn et O  
Coquille: Cu, Cr et O

CuCrO<sub>2</sub>/ZnO

Collaboration G. Renou (SIMAP)



2 critères d'évaluation: **index de corrélation et de fiabilité** pour optimiser la phase



- Croissance colonnaire  
- Orientations variées

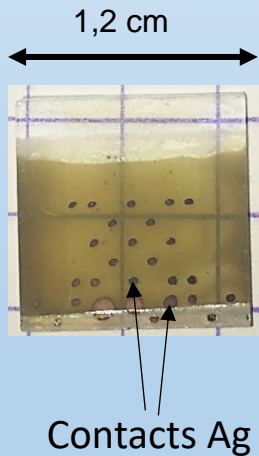
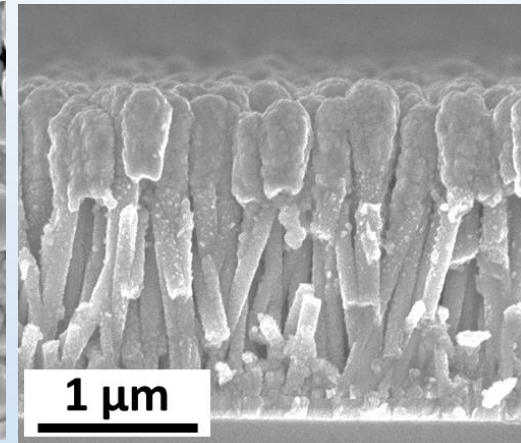
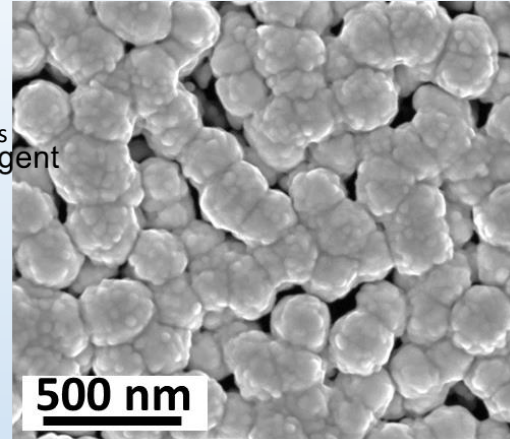
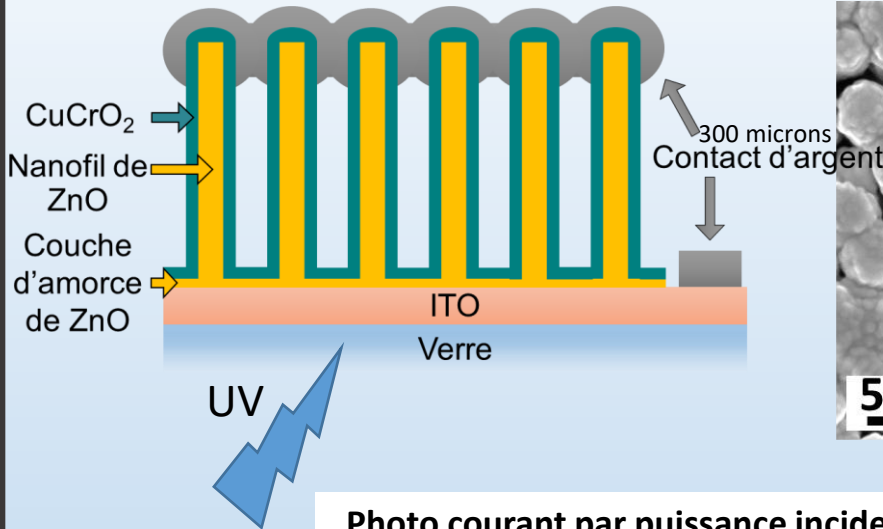
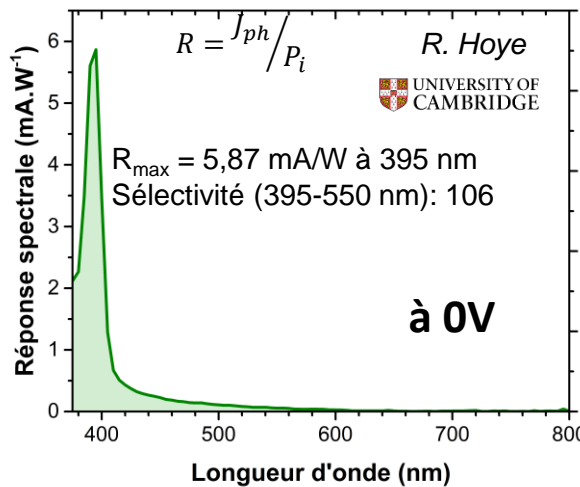
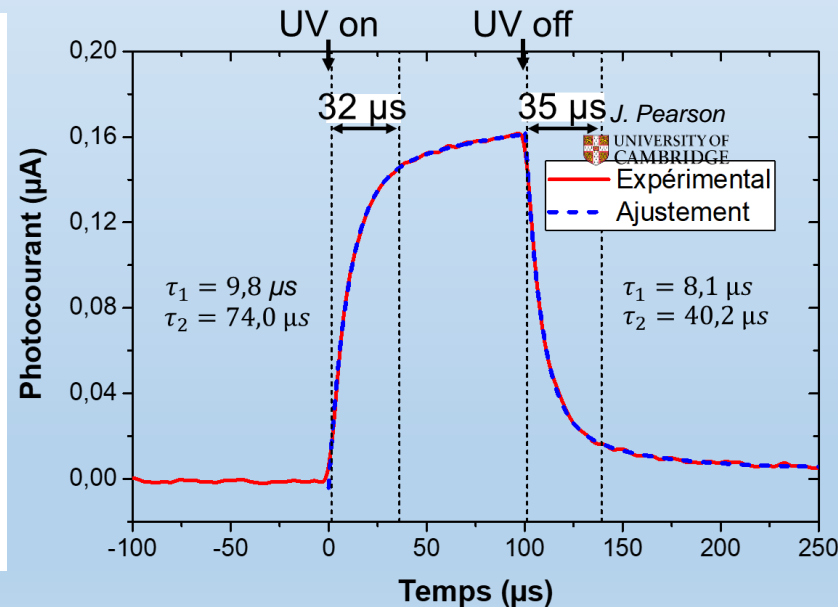


Photo courant par puissance incidente d'UV



Cossuet, T. et al. *Adv. Funct. Mater.*, 1803142, (2018)

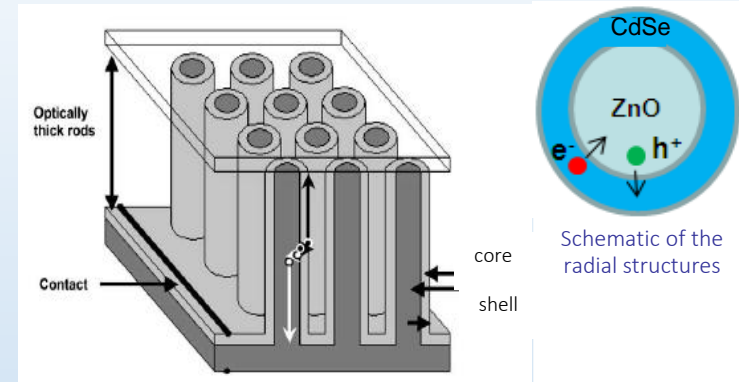


- ✓ Bonne sélectivité UV du dispositif et temps de réponse très rapide à 0V
- ✓ Capacité du dispositif à détecter les UVs de façon autoalimenté.
- ✓ Un effet photovoltaïque observé sous illumination

➡ Résultats très prometteurs

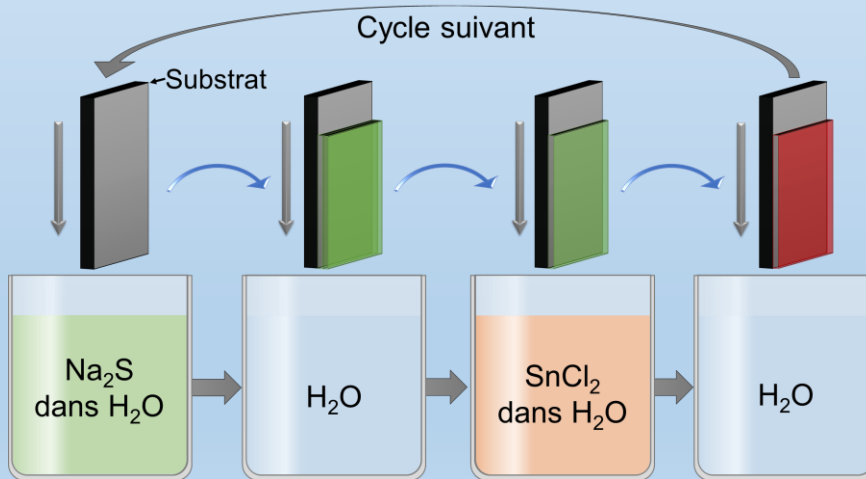
La conversion photovoltaïque est un procédé très attractif pour la fourniture d'énergies propres et renouvelables.

Les charges sont séparées grâce à la jonction p-n et ensuite collectées par une électrode de chaque côté. Les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince (ETA) apparaissent comme une solution prometteuse.



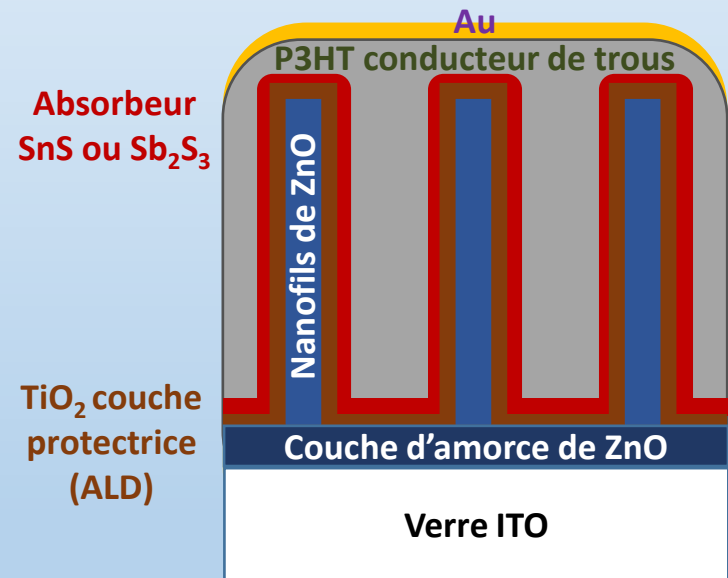
## Dépôt de SnS par SILAR

développé au LMGP



Parize, R. *CrystEngComm*, 20, 31, 4455, (2018)

- Température ambiante
- Bas coût
- Mise en œuvre simple



Avantage SnS:

- Bande d'énergie interdite faible (1,1 eV et 1,8 eV)
- Fort coefficient d'absorption dans le visible, supérieur à 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, et bonne conductivité électrique.

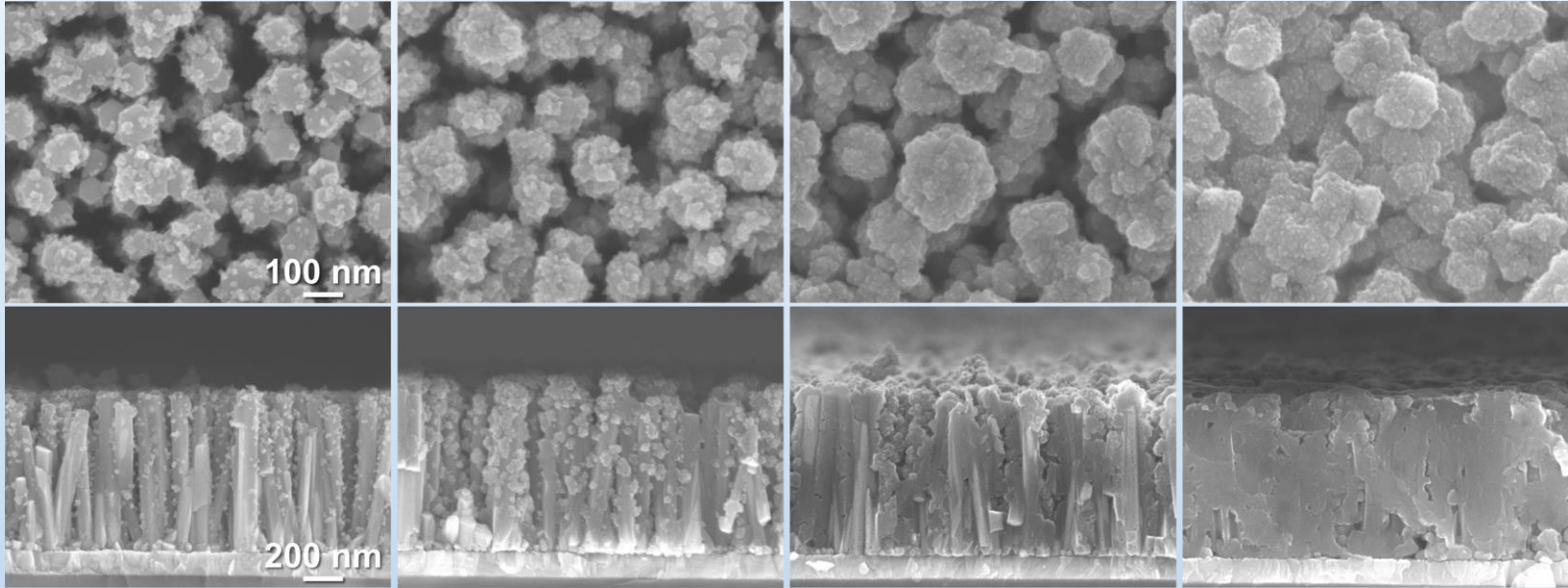
## Nanofils de ZnO spontanés

10 cycles

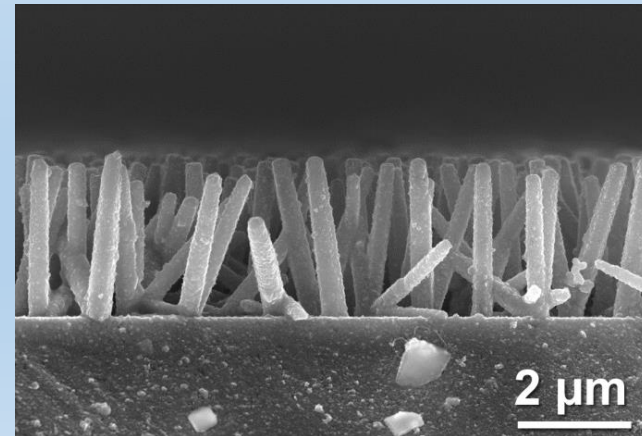
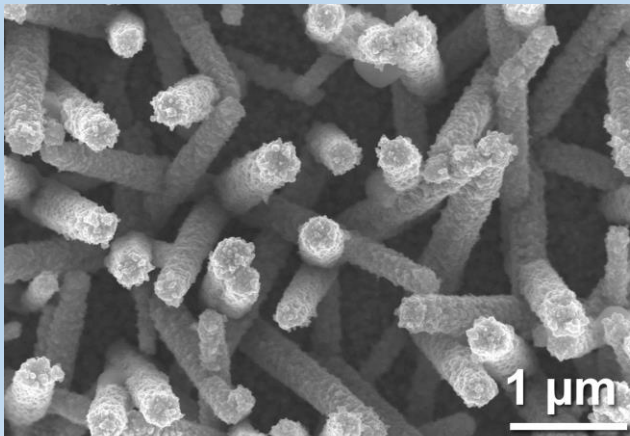
20 cycles

30 cycles

40 cycles

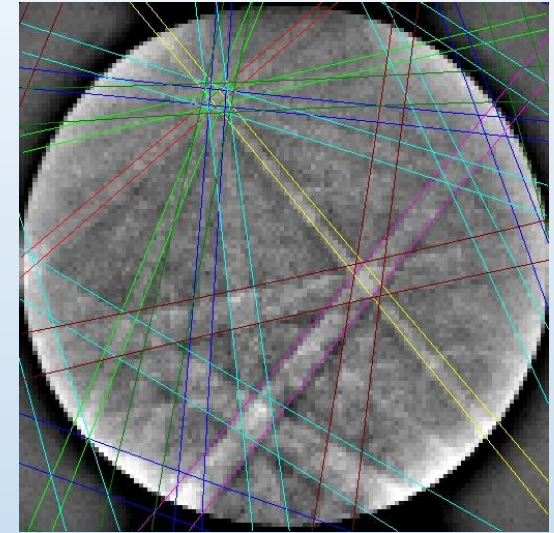
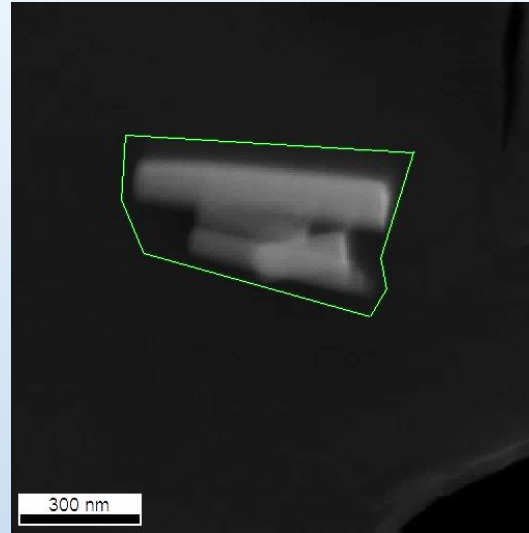
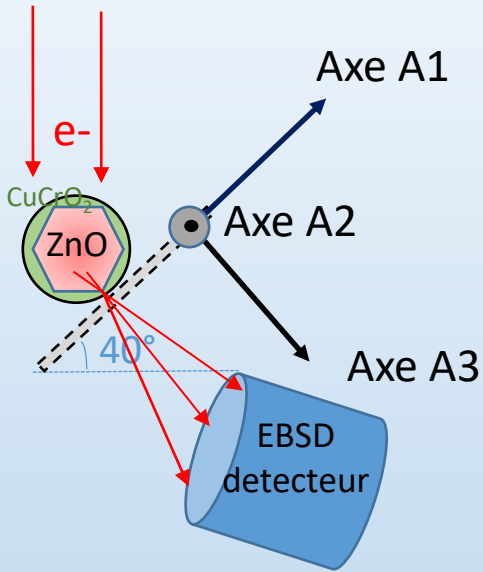


## Nanofils de ZnO localisés: meilleur recouvrement du SnS



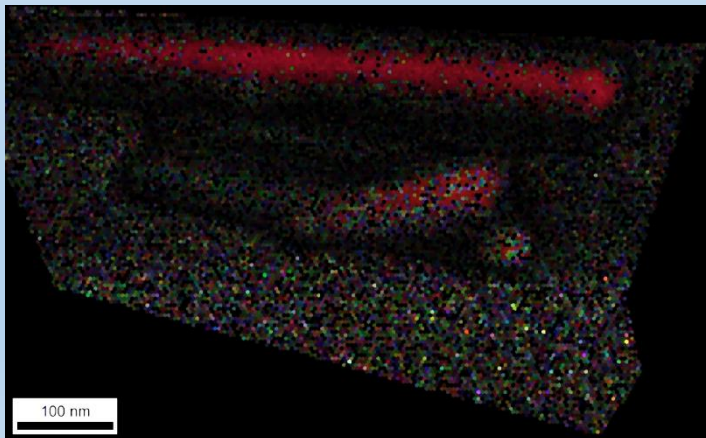
NW cœur ZnO coquille TiO<sub>2</sub> sur membrane C et grille Cu

Collaboration Florence Robaut (SIMAP)

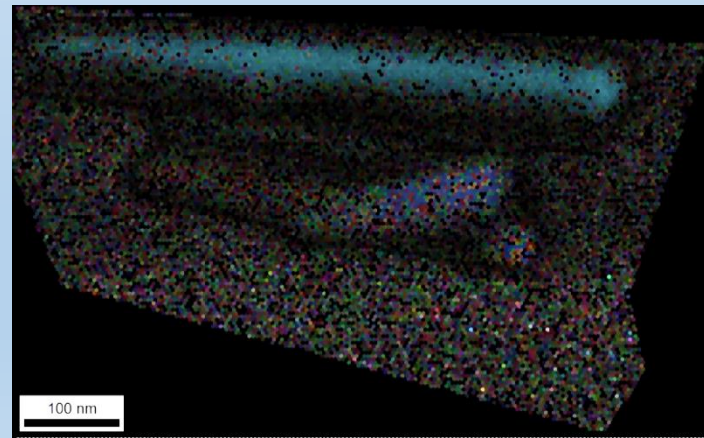


Cliché EBSD de la phase ZnO

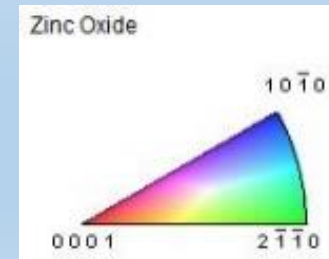
## Cartographies d'orientation

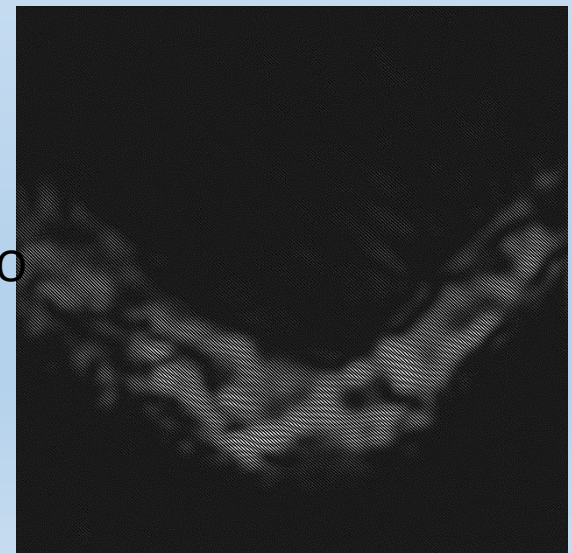
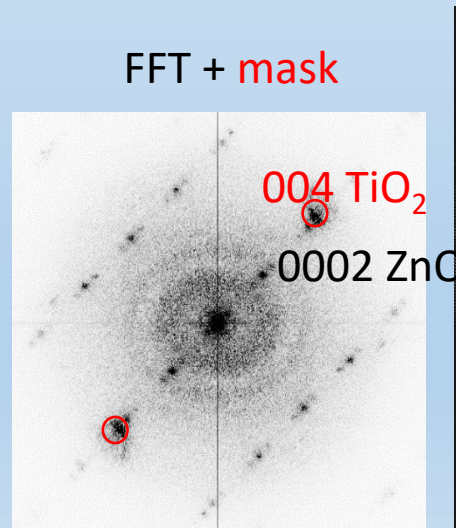
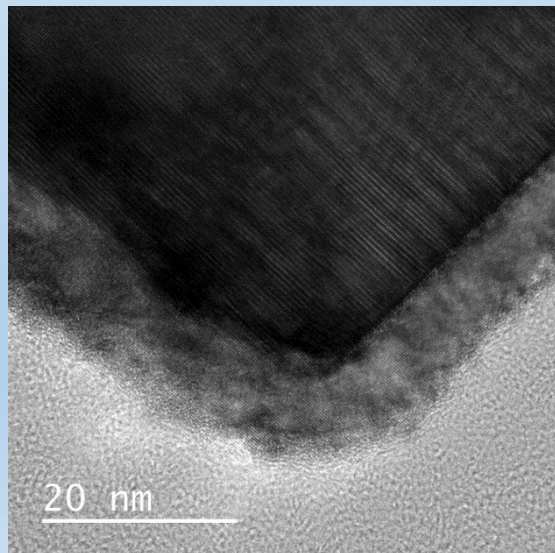
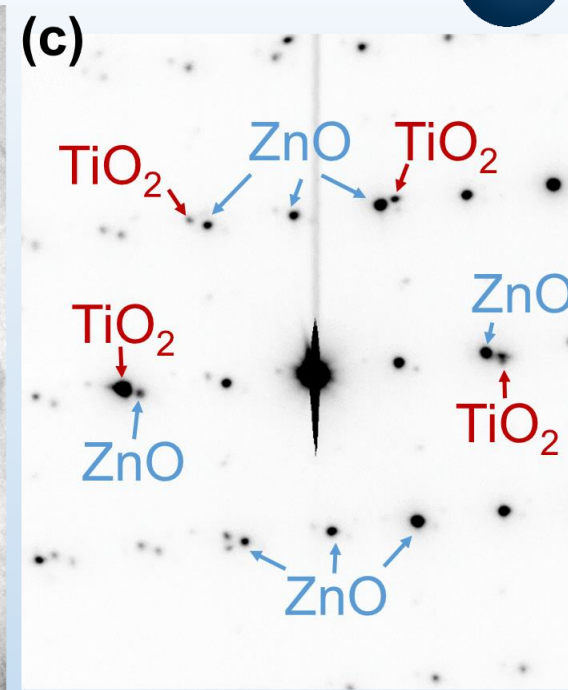
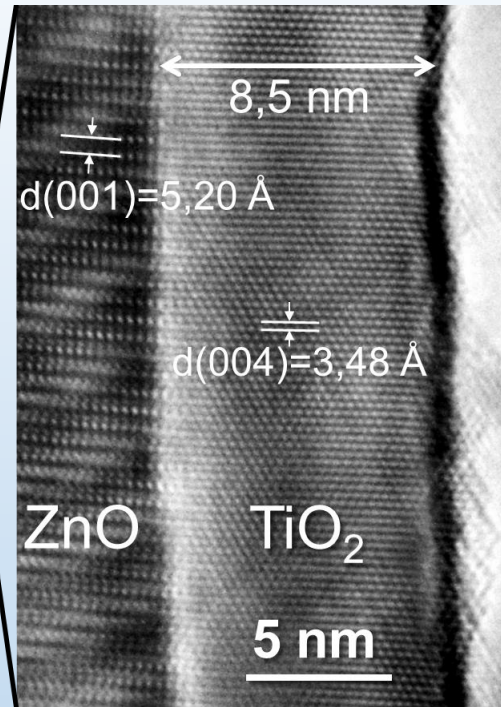
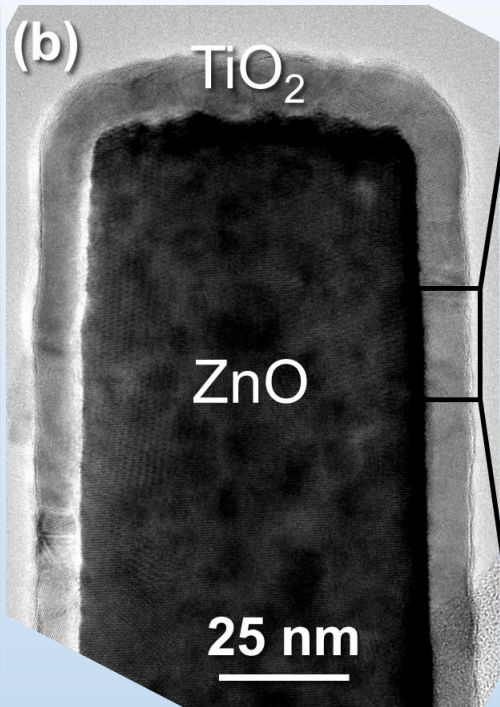
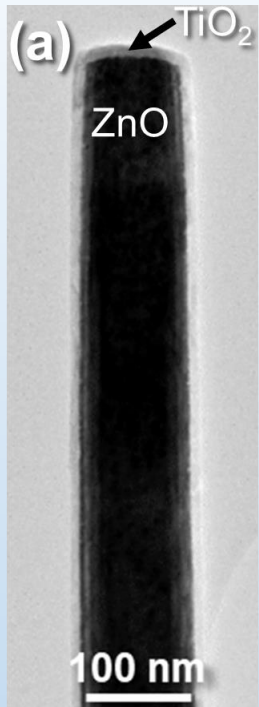


l'axe de tilt A2



Normal échantillon axe A3

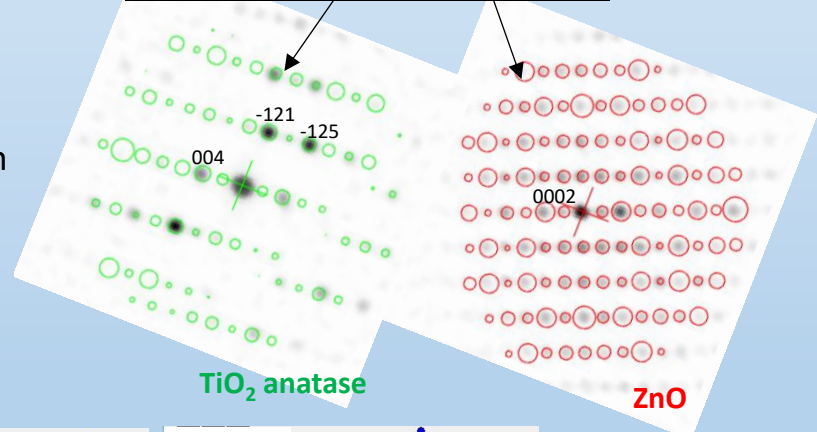
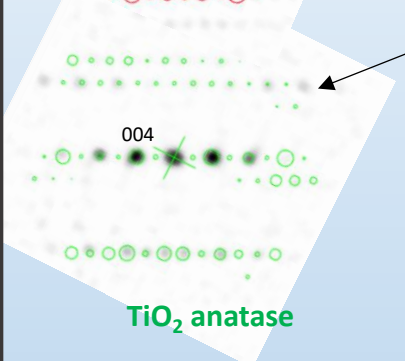
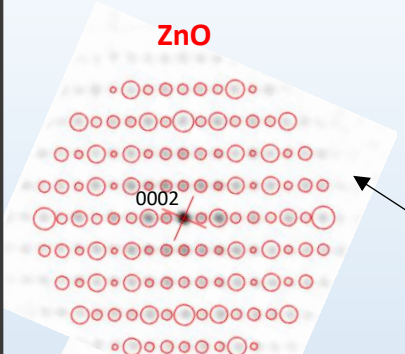
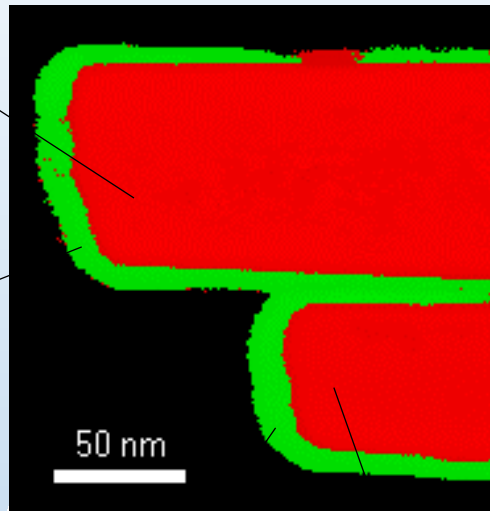




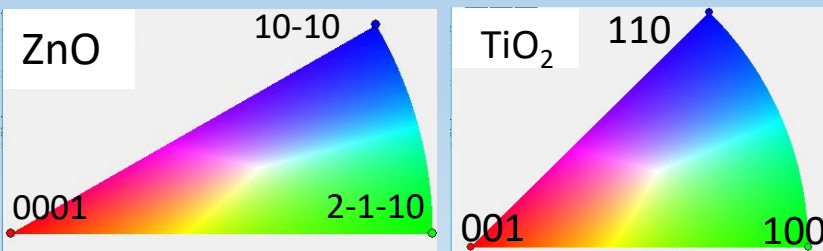
Relation d'orientation entre TiO<sub>2</sub> et ZnO

# ASTAR: Automated Crystal Orientation Mapping with precession (EBSD-TEM like procedure)

## Cartographies de phases

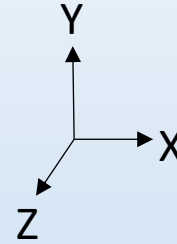


Taille de spot: 2nm  
precession: 1.2°

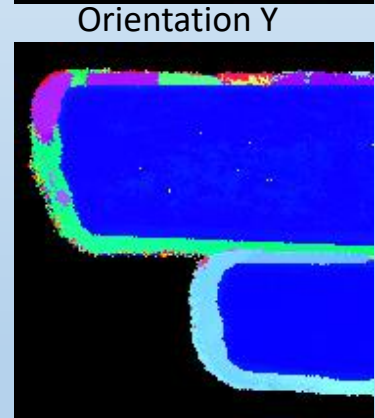
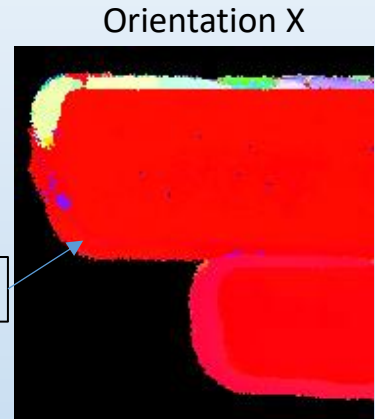


(Collaboration Gilles Renou SIMAP)

## Cartographies d'orientation

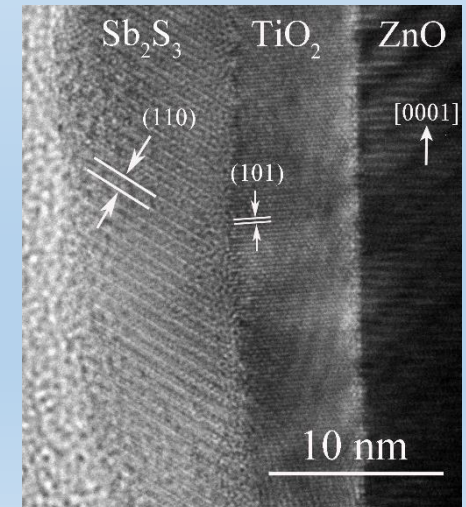
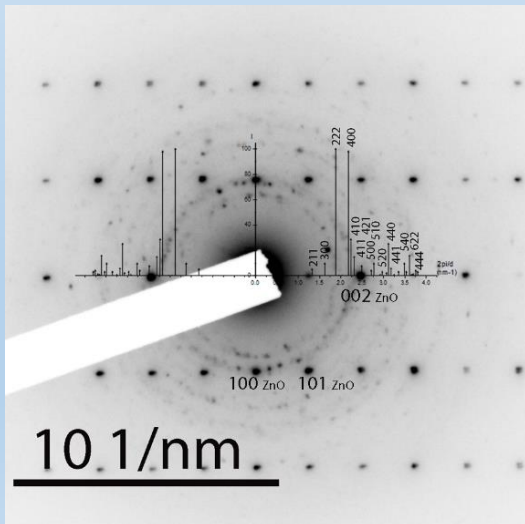
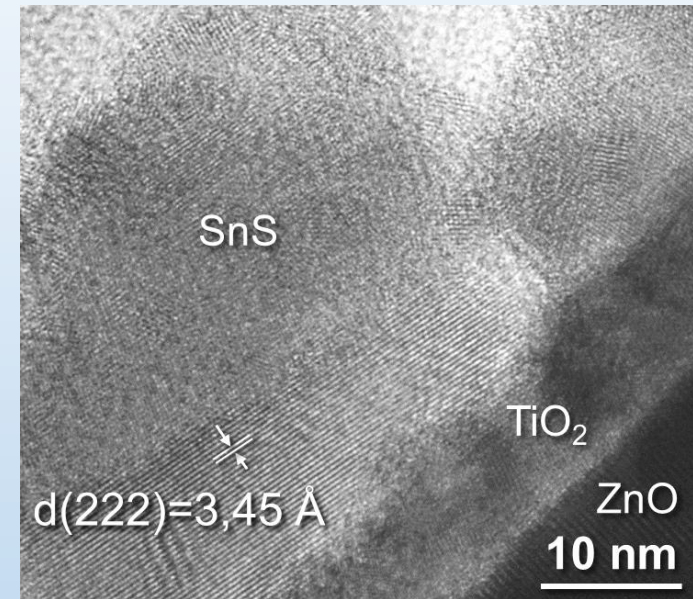
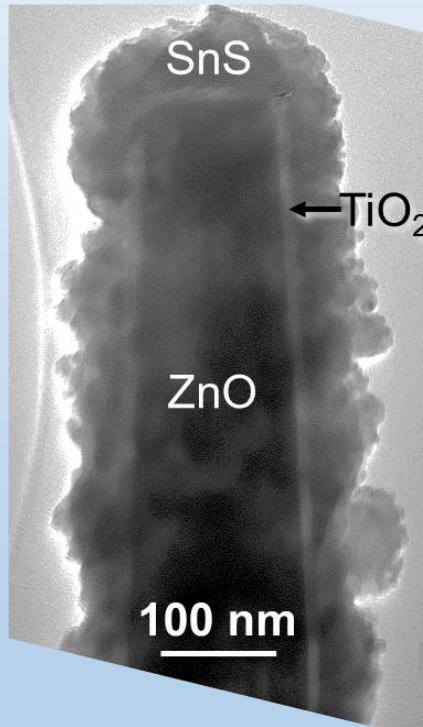
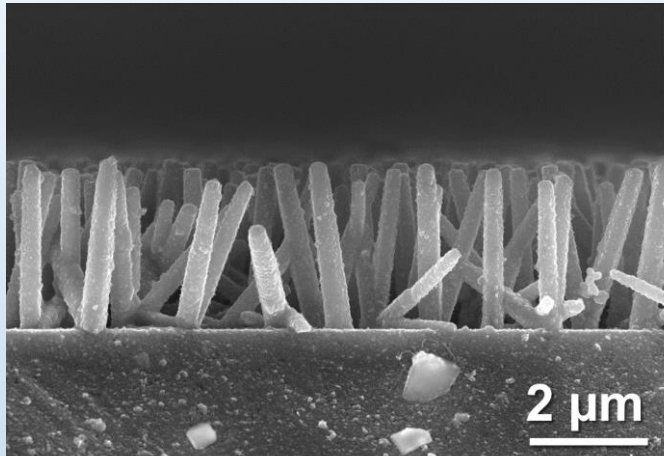


(001)TiO<sub>2</sub> // (0001)ZnO



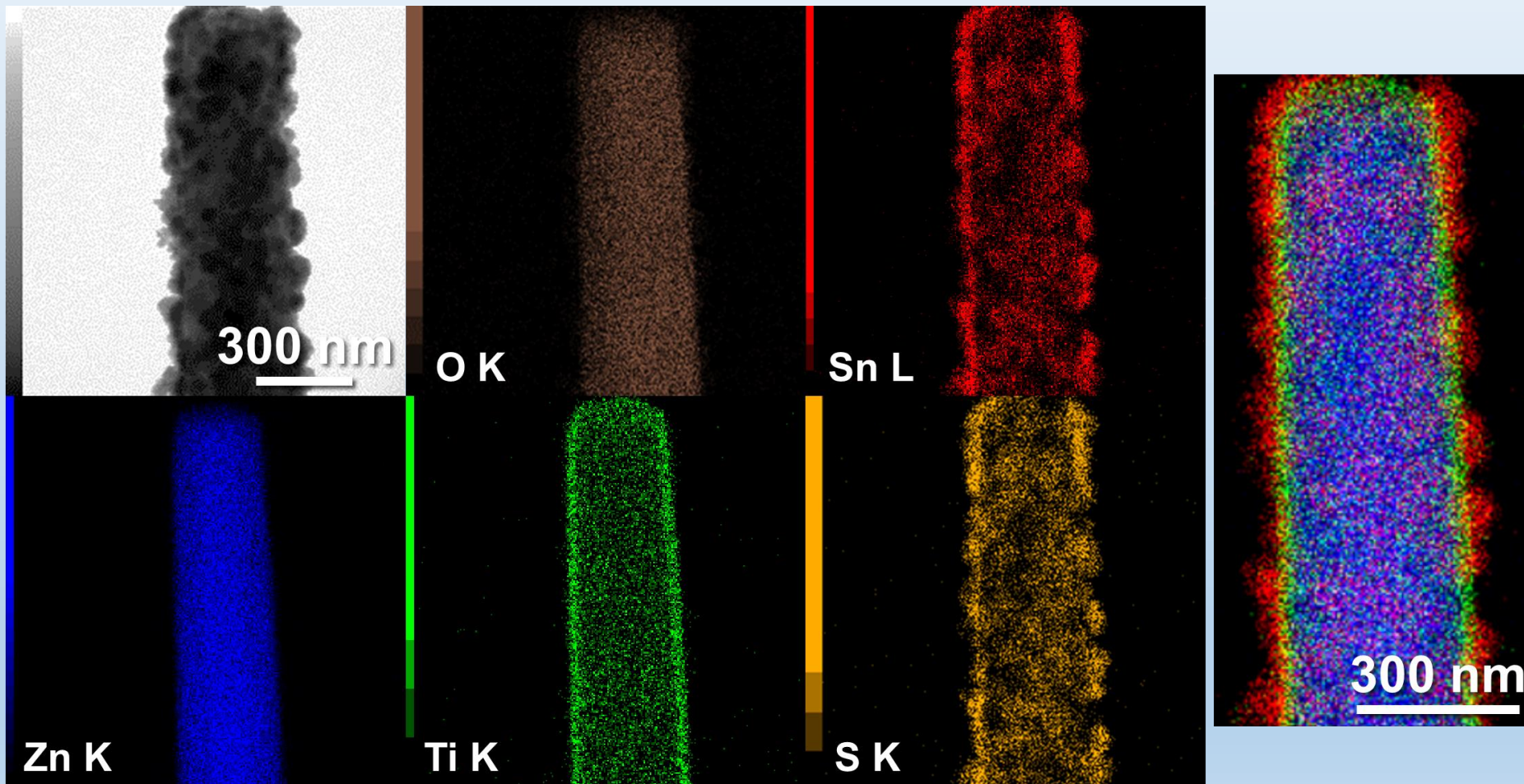
- Des interfaces en épitaxie permettent un meilleur alignement des bandes et donc une meilleure séparation des charges.

# Cellule solaire - Hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

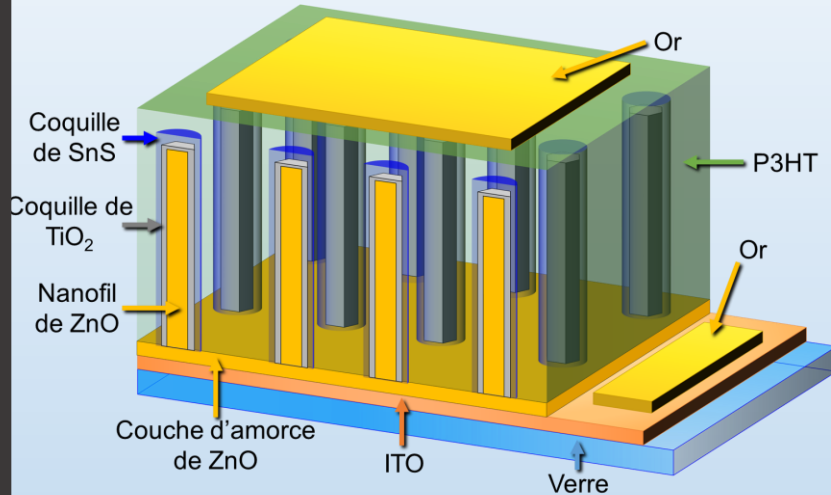


SnS Polycristallin, identification des interfaces difficiles

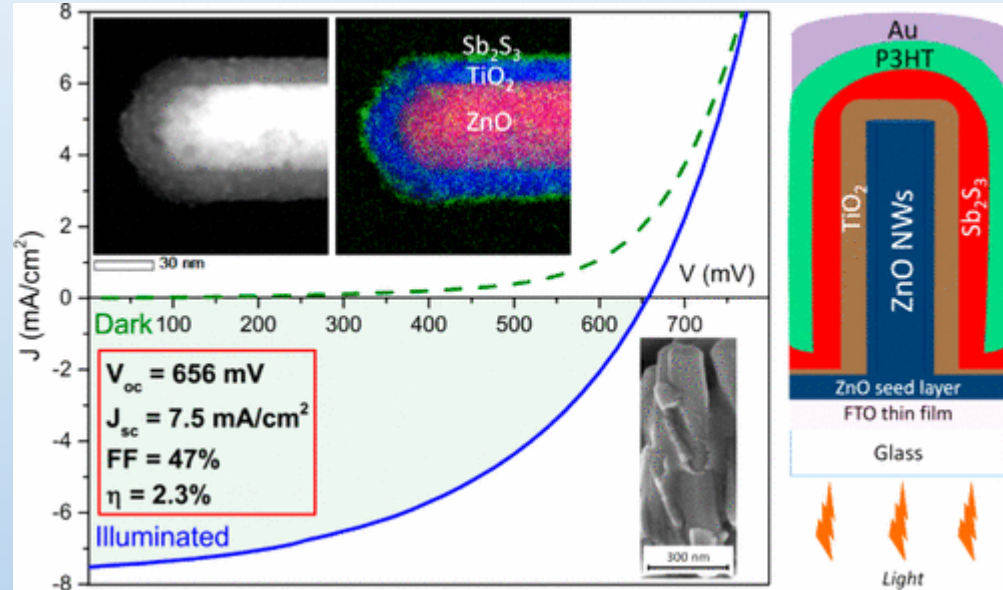
# Etudes STEM - EDS Hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS



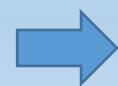
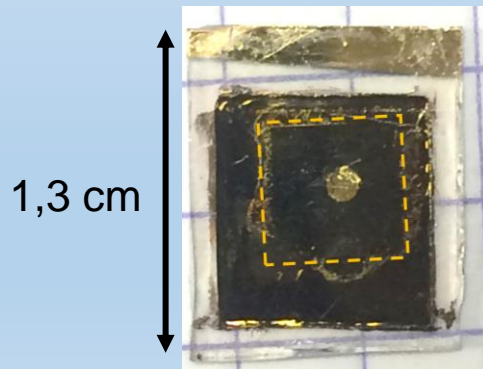
# Cellule solaire - Hétérostructures localisées ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS



## Caractérisation photovoltaïque



R. Parize & al, The Journal of Physical Chemistry C 121 (18), 9672-9680 (2017)



Première cellule solaire à nanofils de  
ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> localisés

# Conclusions

- ❖ Les études par MEB ont permis de visualiser la morphologie des nanofils et l'uniformité de la coquille afin d'optimiser la croissance de ces hétérostructures cœurs-coquilles.
- ❖ Les études en TKD ont mis en évidence la phase et l'orientation des NFs de ZnO mais n'ont pas permis d'identifier la coquille  $\text{CuCrO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  présente autour des nanofils à ces échelles.
- ❖ L'accès à des techniques plus poussées en TEM (HRTEM, ASTAR, et EDX) a permis de caractériser finement les interfaces cœur coquille des nanofils et de visualiser des relations d'épitaxie qui sont recherchées pour une meilleure séparation des charges.

A scanning electron microscope (SEM) image showing a dense field of nanowires. The nanowires are cylindrical with hexagonal cross-sections. They are oriented in various directions, some parallel to each other and others at different angles. The background is dark, and the nanowires are light gray. The text "Merci de votre attention..." is overlaid in white, and a scale bar labeled "400 nm" is in the bottom right corner.

Merci

de

votre

attention...

400 nm

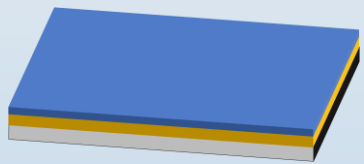
A white horizontal scale bar located at the bottom right of the image, below the text "400 nm".



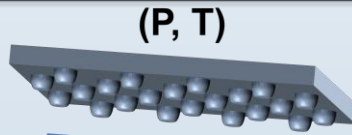


# Croissance localisée sur couche d'amorce de ZnO

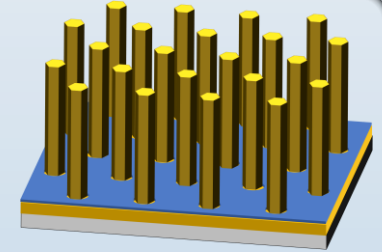
## Protocole



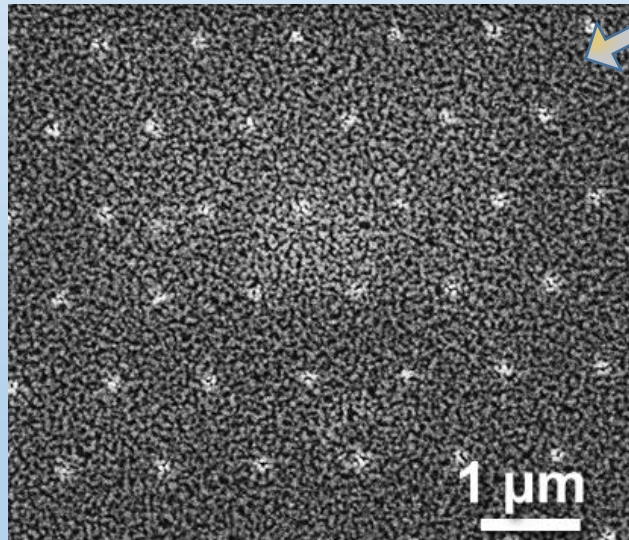
1 Dépôt de PMMA



2 Nano-impression

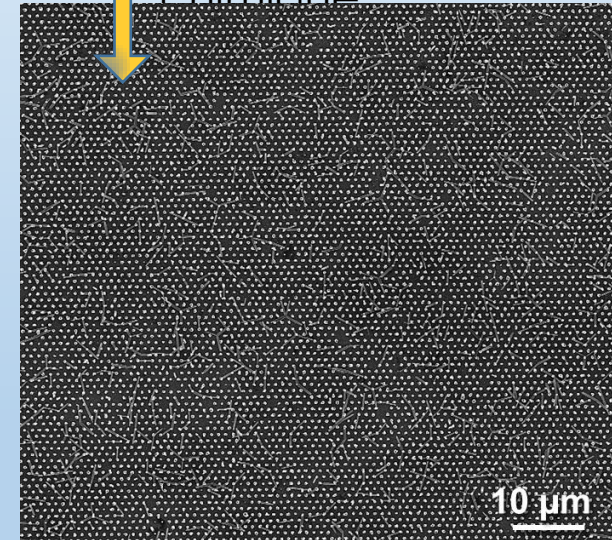


3 Dépôt en bain chimique

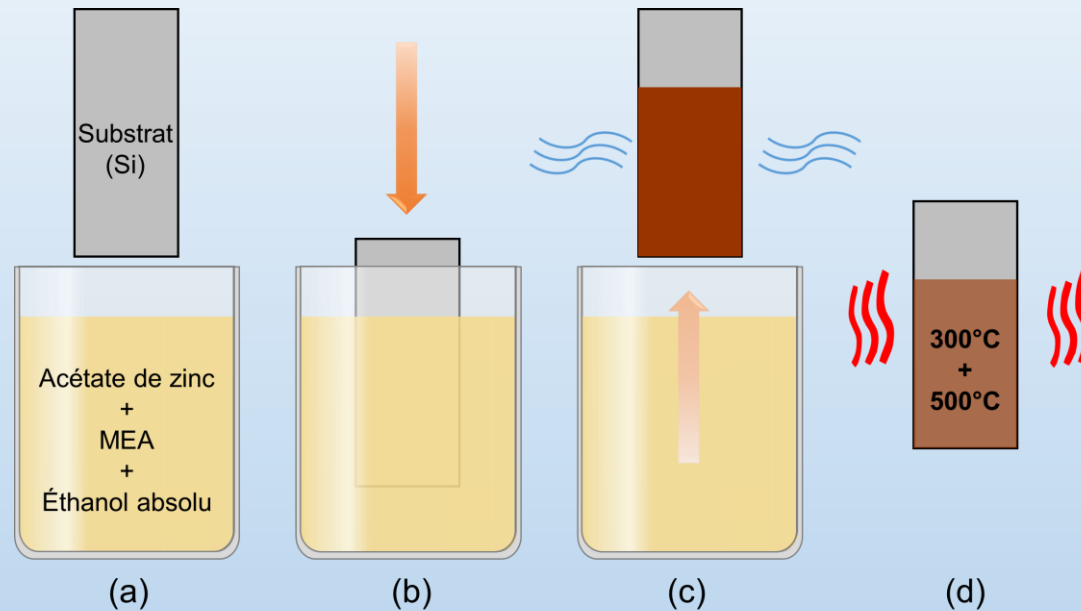


❑ Bonne résolution spatiale

❑ Croissance localisée sur de large surfaces



# Procédé sol gel pour la fabrication de la couche d'amorce ZnO



**Figure 3.2** Représentation schématique du procédé de dépôt d'une couche d'amorce de ZnO par trempage. (a) Préparation de la solution d'acétate de zinc et de MEA dans l'éthanol absolu, (b) trempage du substrat, (c) retrait et séchage du substrat et (d) recuits.

Sur la période 2014-2019, ces mécanismes ont été étudiés sur un grand nombre de surfaces de nucléation, allant i) de la couche d'amorce polycristalline de ZnO élaborée par procédé sol-gel (*i.e.* dip coating) et dont le processus de structuration et d'orientation selon l'axe polaire  $\pm 0001$  (*i.e.* *c*) a été mis en évidence [2015.13], ii) au monocristal de ZnO, notamment orienté selon des plans semi-polaires permettant de réaliser des nanofils de ZnO uniformément inclinés avec un angle fixe et de revisiter le mécanisme général de croissance [2018.10]. De plus, la chimie des précurseurs a été étudiée plus en détail, notamment les rôles multiples de l'hexaméthylènetétramine agissant comme agent adsorbant sur les plans *m* non-polaires des nanofils de ZnO ont été démontrés [2016.44]. L'accent a été mis de plus sur le développement de la croissance localisée de ces nanofils avec une excellente uniformité structurale (*i.e.* diamètre, longueur, période) par l'utilisation de procédés technologiques en salle blanche employant des techniques de lithographie avancée (*i.e.* lithographie assistée par faisceau d'électrons, par nano-impulsion, ...) [2014.6]. Une méthode originale de fabrication de nanofils de ZnO a également été montrée par la conversion de couches minces à haute température en nanofils à la suite de transitions de formes successives [2015.14]. Les propriétés des nanofils de ZnO ont également été étudiées précisément et optimisées avec le souci de contrôler au mieux leur dopage, notamment celui à l'Al en solution aqueuse dont l'effet du pH a été montré pour la première fois [2017.50, 2017.51], et les effets liés à leur polarité oxygène ou zinc par des techniques de caractérisation de pointe en lien avec l'axe « Caractérisation Avancée » [2017.22].

En parallèle, nous avons développé également la synthèse de semiconducteurs plus exotiques à bande interdite directe (*i.e.* CuSCN, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [2017.39]...) par dépôt en bain chimique, SILAR et ALD. Leur combinaison avec les nanofils de ZnO dans des hétérostructures coeurs-coquilles a permis de créer i) la première cellule solaire à absorbeur ultra-mince combinant des nanofils de ZnO avec une coquille double de TiO<sub>2</sub> et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ayant un rendement de 2.3% [2017.40]. ainsi que ii) des photo-détecteurs UV dits autoalimentés combinant des nanofils

Dans ce dispositif, les photons incidents illuminent d'abord le substrat verre/ITO. La transmittance de la couche d'ITO est de l'ordre de 55 % pour les photons ayant une longueur d'onde d'environ 365 nm ( $\sim 3,396$  eV), et celle-ci augmente à 80 % entre 400 nm et 800 nm [656]. Une partie significative des photons incidents du domaine UV sont dès lors transmis à travers le substrat et sont donc susceptibles d'être absorbés par les nanofils de ZnO ou par la coquille de CuCrO<sub>2</sub>, provoquant la photo-génération de paires électrons-trou au sein des deux couches.

L'hétérojonction p-n formée par le CuCrO<sub>2</sub> et le ZnO permet ensuite la séparation des paires électrons-trous au niveau de l'interface, puis le transport des électrons et des trous à travers les nanofils de ZnO et la coquille de CuCrO<sub>2</sub>, respectivement, et leur collecte au niveau de la couche d'ITO et des contacts d'argent. Avec des affinités électroniques de l'ordre de 4,2 eV pour ZnO [657] et 3,0 eV pour CuCrO<sub>2</sub> [624] et des bandes d'énergies interdites de 3,37 eV pour le ZnO [65] et de 2,8 eV à 3,3 eV pour le CuCrO<sub>2</sub> [616, 618, 624, 625], le ZnO et le CuCrO<sub>2</sub> forment un alignement de bandes de type II. Cela favorise une séparation et une collecte efficace des porteurs de charge photo-générés et donc la génération d'un photocourant. La structure cristalline délafoffite, Rhomboédrique,  $a=b=2.97\text{Å}$ ,  $c=17.10\text{Å}$

La détection du rayonnement UV pour: - détection incendie, l'analyse chimique et biologique, ou les communications optiques.

La plupart des photodétecteurs UV sont à base de silicium ou de semiconducteurs à large bande interdite sous forme de couches bidimensionnelles. Cependant, leur coût, consommation d'énergie, tension de travail, et temps de réponse sont incompatibles avec leur utilisation dans des dispositifs nanométriques multifonctionnels connectés, qui sont en plein essor.

Objectif : Fabriquer une nouvelle classe de photodétecteurs UV autoalimentés basés sur des hétérojonctions p-n ZnO/ CuCrO<sub>2</sub> à large bande interdite élaborés à d'un faible coût, d'une surface active importante, d'une grande sensibilité et d'une grande sélectivité spectrale à travers le piégeage optique et la gestion des porteurs de charges efficaces, et de temps de réponse courts.

Substrat en verre recouvert d'une couche mince d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)

Une couche d'amorce pour la croissance des nanofils de ZnO est déposée par dip-coating

Les nanofils d'oxyde de zinc sont synthétisés par dépôt en bain chimique

fine couche de TiO<sub>2</sub> est déposée par ALD pour passiver et protéger les nanofils de ZnO

Une fine couche conforme d'absorbeur est déposée autour des nanofils par SILAR

Le réseau de nanofils est rempli par un conducteur de trous, le P3HT, et un contact en or est déposé par évaporation

Les cellules à absorbeurs ultra-minces (ETA : Extremely Thin Absorber) Dans la troisième génération de cellules photovoltaïques à base de nanofils, les cellules ETA paraissent très prometteuses. En effet, elles présentent une structure radiale entre un nanofil de type n (ou p) et un absorbeur ultra-mince de l'ordre de 20 à 30 nm de type p (ou n). Cette épaisseur, encore plus faible que celle utilisée dans les cellules planaires de la 2ème génération, diminue davantage le risque de recombinaison et permet l'utilisation de matériaux qui ont une longueur de diffusion assez faible. Dans cette structure, les photons sont absorbés dans l'absorbeur qui doit avoir un gap adapté à l'absorption de la lumière et les charges sont séparées grâce à la jonction p-n de type II. Les charges sont ensuite collectées par une électrode de chaque côté. Ces cellules peuvent être à base de silicium cristallin et silicium amorphe par exemple avec des rendements qui peuvent atteindre 10% [25]. Les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO

Comme vu précédemment, il paraît essentiel de chercher d'autres matériaux que le silicium pour des utilisations photovoltaïques. Les hétérojonctions de type II sont notamment beaucoup utilisées dans la littérature. Une hétérojonction de type II est formée lorsque l'énergie minimum de la bande de conduction d'un premier semiconducteur se trouve dans le gap d'un deuxième semiconducteur et que l'énergie maximum de la bande de valence de ce deuxième semiconducteur se trouve dans le gap du premier semiconducteur. L'avantage d'une telle hétérojonction est qu'elle limite les courants de diffusion (JD) qui sont de flux inverse aux courants photogénérés (J<sub>ph</sub>) et diminuent donc le courant fourni par la cellule et le rendement. Les hétérojonctions de type ZnO/absorbeur seront présentées dans cette thèse. L'avantage du ZnO dans ce type de cellule sera détaillé dans la partie III de ce chapitre. Cette structure ETA présente également les avantages optiques des nanofils cités dans le paragraphe précédent. L'étude des mécanismes d'absorption, en particulier dans les cellules à nanofils de ZnO/absorbeurs, a été réalisée grâce à des simulations de type analyse rigoureuse d'ondes couplées (RCWA) développées à l'IMEP-LAHC par Jérôme Michallon. Certains résultats sont présentés sur la figure I-13 pour un réseau de nanofil de ZnO avec une coquille de CdTe. La figure I-13(a) représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents modes dans la cellule et la figure I-13(b) représente la contribution des différents modes à la densité de courant photogénéré. Un nanofil en lui-même peut servir de guide d'onde pour propager certains modes optiques guidés, c'est le mode 1 sur la figure I-13, il est responsable de la plus grande partie de l'absorption (figure I-13(a)) et donc de la densité de courant photogénéré (figure I-13(b)). Le réseau de nanofils quant à lui peut permettre des réflexions multiples entre les nanofils qui piègent l'onde électromagnétique et favorisent donc des modes optiques rayonnés, c'est le mode 4 sur la figure I-13. Ces deux modes sont responsables de 85% du courant photogénéré dans une telle cellule (figure I-13(b)). Le module du champ électrique est représenté pour ces deux modes sur les figures I-13(c) et I-13(d). Ces cartographies mettent principalement en évidence le fait que le champ électrique soit confiné à l'intérieur des nanofils pour le mode 1 et à l'extérieur des nanofils pour le mode 4 et donc que l'interaction entre nanofils est importante pour ce mode. Il est également possible de citer les résonances Fabry-Perrot qui sont des résonances longitudinales dans un nanofil, elles sont responsables de 1% du courant photogénéré. Et finalement, l'absorbeur se trouvant sur le chapeau du nanofil de ZnO a également une grande influence sur l'absorption et donc sur le courant photogénéré dans ces cellules.