

Couches minces pour la conversion de longueur d'onde pour le photovoltaïque

S. Forissier^{1,2}, J.-L. Deschanvres¹, B Moine²

1 : Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique / Grenoble-INP, CNRS / MINATEC, 3 parvis Louis Néel, 38016 Grenoble, France

2 : Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents UMR 5620 CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne, France



LMGP



Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents



Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Plan

Introduction

Le photovoltaïque

La conversion de longueur d'onde

Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie

Propriétés physico-chimiques

Propriétés de luminescence

Conclusion

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque

La conversion de
longueur d'onde

Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

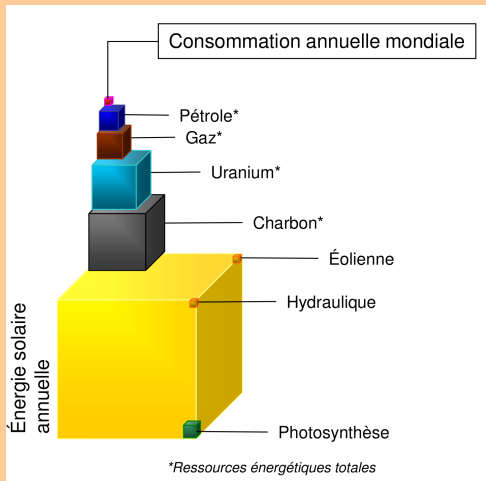
Morphologie

Propriétés
physico-chimiques

Propriétés de
luminescence

Conclusion

Introduction



Ressources énergétiques mondiales.

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque

La conversion de
longueur d'onde

Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

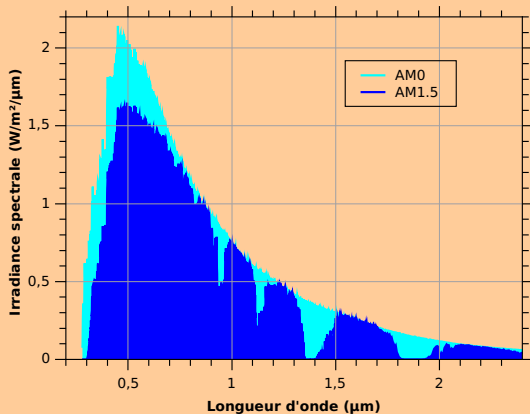
Morphologie

Propriétés
physico-chimiques

Propriétés de
luminescence

Conclusion

Introduction



Spectre solaire AM1,5.

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque

La conversion de
longueur d'onde

Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

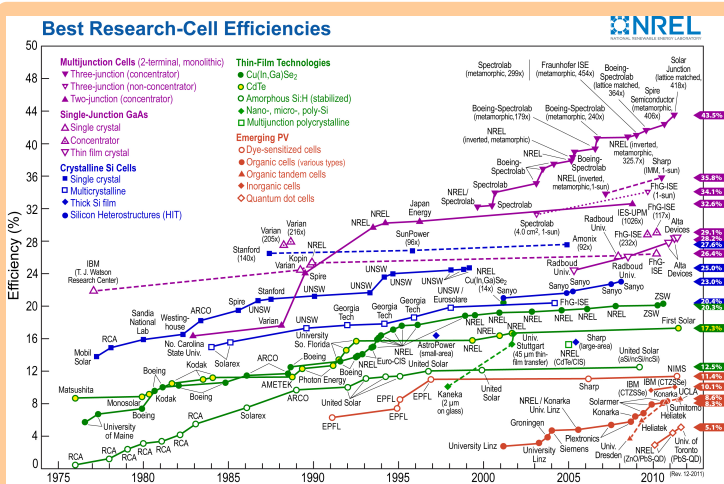
Morphologie

Propriétés
physico-chimiques

Propriétés de
luminescence

Conclusion

Introduction



Évolution des rendements des meilleures cellules.

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction
Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration
MOCVD

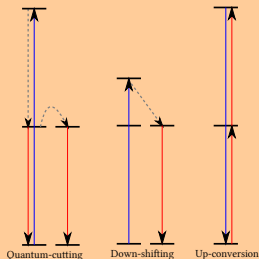
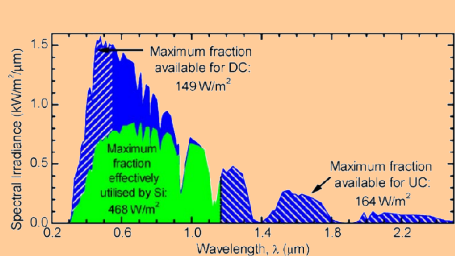
Caractérisation
Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Introduction

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Mécanismes de conversion de longueur d'onde



(a) Énergie disponible à la conversion. (b) Mécanismes de conversion

- Introduction
 - Le photovoltaïque
 - La conversion de longueur d'onde**
 - Le matériau
- Élaboration
 - MOCVD
- Caractérisation
 - Morphologie
 - Propriétés physico-chimiques
 - Propriétés de luminescence
- Conclusion

Choix de la matrice et des ions

Les ions luminescents

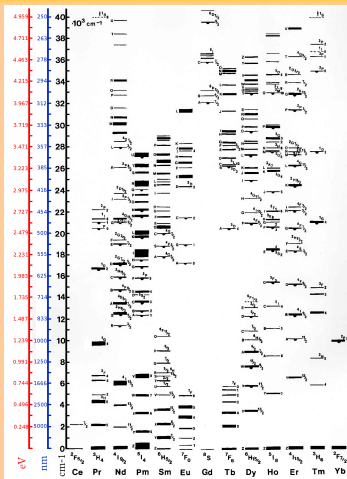
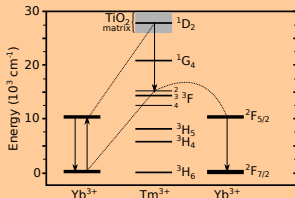


Diagramme de Dieke



Mécanisme de quantum cutting entre Tm et Yb.

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque

La conversion de longueur d'onde

Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie

Propriétés physico-chimiques

Propriétés de luminescence

Conclusion

Choix de la matrice et des ions

Ions

- ▶ Ytterbium : émetteur $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$
- ▶ Thulium : sensibilisateur $1D_2 \rightarrow 3F$

Matrice

- ▶ faible énergie de phonon
- ▶ transparence
- ▶ croissance facile
- ▶ fort indice

Matrices choisies : TiO_2 puis Y_2O_3

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque

La conversion de
longueur d'onde

Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie

Propriétés
physico-chimiques

Propriétés de
luminescence

Conclusion

Définition

AAMOCVD : Aerosol-assisted Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Description du bâti

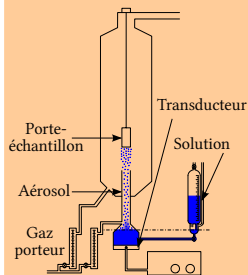


Schéma du bâti

- ▶ Solvant : butanol (+AcAc)
- ▶ Précurseurs acétylacétonate : TiO, Yb, Y
- ▶ Précurseurs tétramethylheptanedionate : Tm

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration
MOCVD

Caractérisation
Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Définition

AAMOCVD : Aerosol-assisted Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Description du bâti

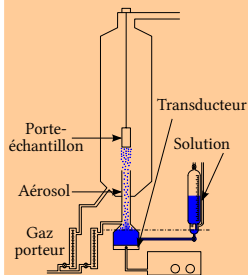


Schéma du bâti

- ▶ Synthèse à pression atmosphérique (gaz porteur : air)
- ▶ Synthèse de 300 °C à 600 °C
- ▶ Assistance par aérosol
- ▶ Vitesse de croissance : $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ à $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration
MOCVD

Caractérisation
Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

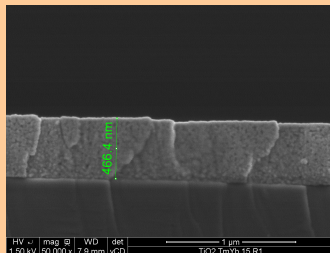
Conclusion

Morphologie

Aspect de la surface — MEB



(c) Vue de dessus.



(d) Vue de la tranche.

- ▶ Surface lisse
- ▶ Bonne densité

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

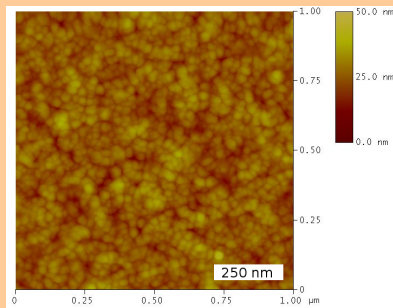
Caractérisation

Morphologie

Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Aspect de la surface — AFM



Surface d'un échantillon vu par AFM.

- ▶ Rugosité < 4 nm pour 420 nm d'épaisseur

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

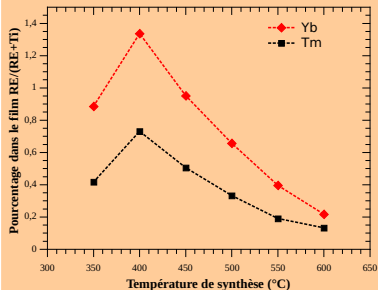
Morphologie

Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Composition



Rendement optimal de dopage
(3% Tm et 3% Yb dans la solution)

- ▶ Mesures microsonde
- ▶ Rendement de dopage n'est pas linéaire

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration
MOCVD

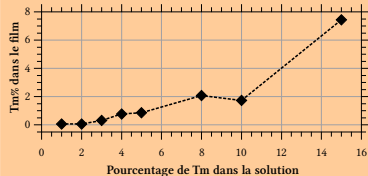
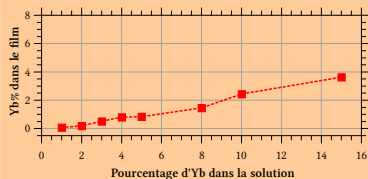
Caractérisation

Morphologie
**Propriétés
physico-chimiques**
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Composition



Rendement de dopage.

- ▶ Mesures microsonde
- ▶ Rendement de dopage n'est pas linéaire
- ▶ Température optimale de dopage : 400 °C

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

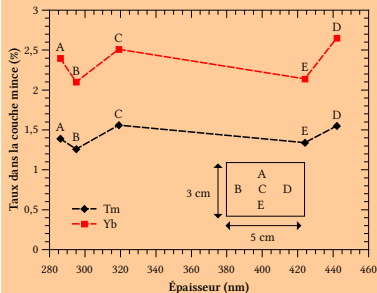
Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Composition



Homogénéité de dopage.
(5% Tm et 6% Yb dans la solution)

- ▶ Mesures microsonde
- ▶ Rendement de dopage n'est pas linéaire
- ▶ Température optimale de dopage : 400 °C
- ▶ Homogénéité de dopage dans la couche

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration
MOCVD

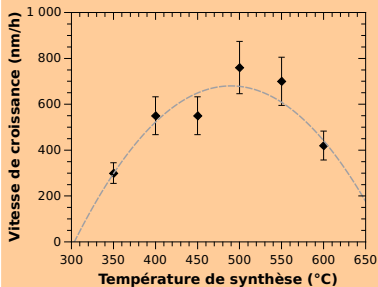
Caractérisation

Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Composition



Vitesse de dépôt en fonction de la température.

- ▶ Mesures microsonde
- ▶ Rendement de dopage n'est pas linéaire
- ▶ Température optimale de dopage : 400 °C
- ▶ Homogénéité de dopage dans la couche
- ▶ Vitesse de croissance maximale à 500 °C

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

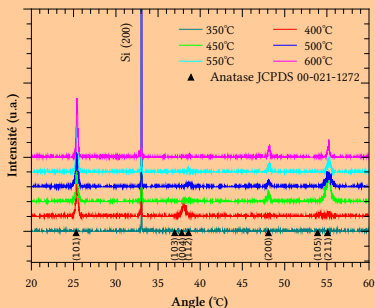
Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Propriétés structurales

Influence de la température du substrat



► Cristallisation au-delà de 400 °C

Cliché de diffraction TiO₂ bruts.

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

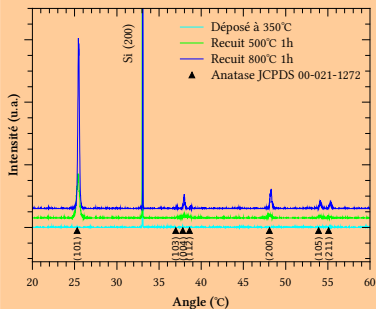
Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Propriétés structurales

Influence de la température de recuit



Cliché de diffraction TiO₂ avec recuit.

- ▶ Cristallisation au-delà de 400 °C
- ▶ Les recuits améliorent la cristallinité

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

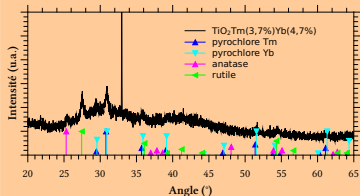
Caractérisation

Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Propriétés structurales



Cliché de diffraction TiO_2
fortement dopé.

- ▶ Cristallisation au-delà de 400°C
- ▶ Les recuits améliorent la cristallinité
- ▶ À fort dopage en matrice TiO_2 on obtient une phase pyrochlore

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

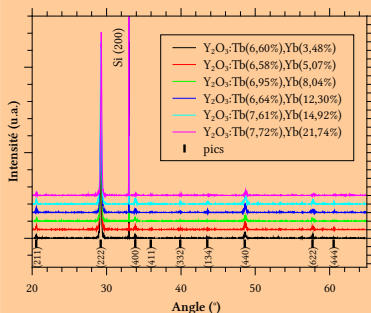
Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

Propriétés structurales



Cliché de diffraction Y_2O_3 .

- ▶ Cristallisation au-delà de 400 °C
- ▶ Les recuits améliorent la cristallinité
- ▶ À fort dopage en matrice TiO_2 on obtient une phase pyrochlore
- ▶ Y_2O_3 cristallise toujours en cubique même à fort dopage

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

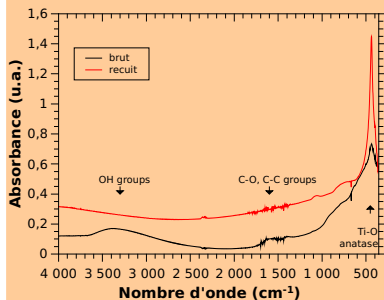
Caractérisation

Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Propriétés physico-chimiques

FTIR



Spectre FTIR : effet des recuits.

Recuit :

- ▶ Brûle les ligands organiques restant
- ▶ Améliore la cristallinité

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

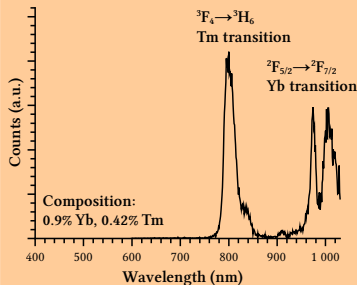
Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Spectres d'émission et d'excitation

Spectre d'émission TiO₂



Spectre d'émission

- ▶ Tm : ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$
- ▶ Yb : ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
- ▶ Excitation à 330 nm

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

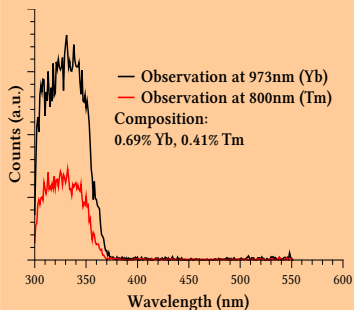
Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Spectres d'émission et d'excitation

Spectre d'excitation TiO₂



Spectre d'excitation

- ▶ Tm : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$
- ▶ Yb : $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$
- ▶ Absorption à travers la matrice

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

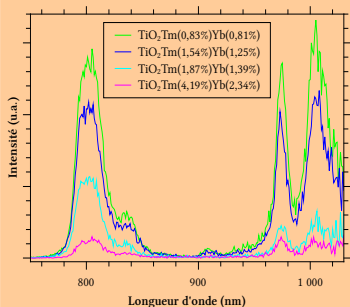
Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Spectres d'émission et d'excitation

Spectre d'émission TiO_2



Luminescence excité à 330 nm –
Échantillons Yb constant

- ▶ Tm : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$
- ▶ Yb : $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$
- ▶ Excitation à 330 nm
- ▶ Absorption à travers la matrice
- ▶ Quenching à haute concentration

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

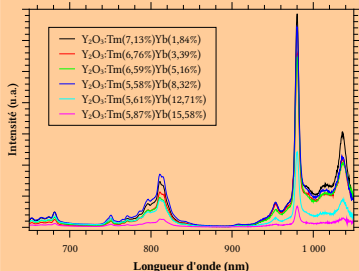
Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Spectres d'émission et d'excitation

Spectre d'émission Y_2O_3



Luminescence excité à 210 nm –
Échantillons Tm constant

- ▶ Tm : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$
- ▶ Yb : $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$
- ▶ Excitation à 330 nm
- ▶ Absorption à travers la matrice
- ▶ Quenching à haute concentration
- ▶ Excitation à 210 nm

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

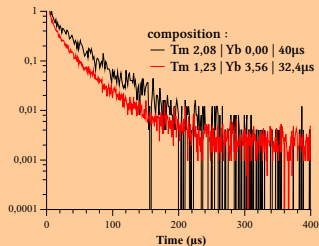
Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Temps de vie



Déclin de fluorescence

- ▶ Tm : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$
- ▶ Ajouter Yb à une couche Monodopée diminue le temps de vie

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

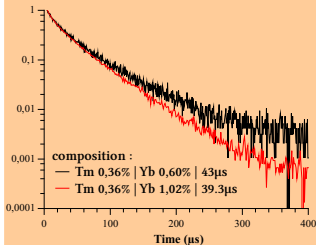
Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Temps de vie



Déclin de fluorescence

- ▶ Tm : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$
- ▶ Ajouter Yb à une couche Monodopée diminue le temps de vie
- ▶ Augmenter la teneur d'Yb à Tm constant diminue le temps de vie

$$\bar{\tau}_x = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt}$$

- ▶ Taux de transfert :
 $10\% \eta = 1 - \frac{\bar{\tau}_x}{\tau_0}$

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

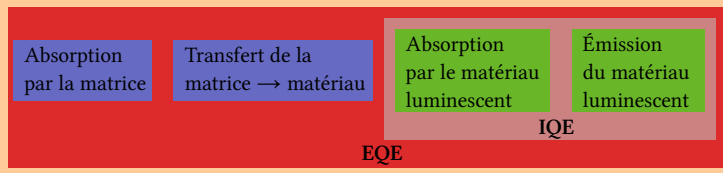
Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Propriétés de luminescence

Rendement quantique



- ▶ IQE : il est calculé en faisant le ratio du nombre de photons absorbés par le matériau luminescent divisé par le nombre de photons émis par le matériau.
- ▶ EQE : il est calculé en faisant le ratio du nombre de photons incidents sur la matrice divisé par le nombre de photons émis par le matériau.

Couches minces de conversion de longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie
Propriétés physico-chimiques
Propriétés de luminescence

Conclusion

Conclusion

Résultats

- ▶ Couches minces dopées et cristallisées
- ▶ Transfert d'énergie entre le Tm et l'Yb
- ▶ Luminescence de l'Yb sous excitation UV

Perspectives

- ▶ Co-dopage Ce pour améliorer l'absorption
- ▶ Ions sensibilisateurs différents : Tb, Er
- ▶ Matrices mixtes pour adapter la bande interdite : $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Couches minces
de conversion de
longueur d'onde

Introduction

Le photovoltaïque
La conversion de
longueur d'onde
Le matériau

Élaboration

MOCVD

Caractérisation

Morphologie
Propriétés
physico-chimiques
Propriétés de
luminescence

Conclusion

Merci de votre attention ! 