

Titre : Pérovskites chalcogénures et oxysulfures pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques

Directeur(s) de Thèse : Thomas FIX, Chargé de recherche CNRS HDR;

Unité(s) d'Accueil(s) : Laboratoire ICube

Établissement de rattachement : Université de Strasbourg

Collaboration(s) : IPCMS (A. Dinia, J.L. Rehspringer), IMN (M. Caldes), Univ. Uppsala (J. Scragg), IREC (A. Rodriguez), UPC (E. Saucedo), MET (J. Ulbikas)

Rattachement à un programme :

Axe transverse "Ingénierie des Matériaux pour l'Énergie et l'Environnement" d'ICube

Date de démarrage prévue : Octobre 2023

Résumé (1500 caractères au maximum) :

Les technologies photovoltaïques inorganiques en couches minces sont basées principalement sur CdTe, le silicium amorphe ou le CIGS. Récemment, les matériaux pérovskites halogénées basées sur du Pb ont émergé comme alternative prometteuse mais souffrent de toxicité et de faible stabilité. Les pérovskites sont basées sur la formule ABX_3 , avec $X=Cl, Br, I$ dans les pérovskites halogénées, $X=O$ dans les oxydes et $X=S, Se$ dans les pérovskites chalcogénures. Beaucoup d'oxydes ont un bandgap élevé peu compatible avec le spectre solaire. De nombreuses études suggèrent que les pérovskites chalcogénures ou oxysulfures, matériaux émergents, peuvent présenter des propriétés semiconductrices intéressantes et un bandgap plus faible que dans les oxydes pérovskites.

L'objectif de cette thèse est d'explorer les pérovskites chalcogénures et oxysulfures avec de faibles bandgaps pour des applications photovoltaïques et optoélectroniques. Tout d'abord ces matériaux devront être synthétisés sous forme de film (ablation laser pulsé PLD, pulvérisation cathodique, dépôt en solution). Les films seront caractérisés pour obtenir leurs propriétés structurales, optiques, électriques, de surface et optoélectroniques. Le laboratoire d'accueil est équipé des outils de synthèse, de caractérisation, de fabrication et mesure de dispositifs semiconducteurs et photovoltaïques. Une forte collaboration est en place avec l'IPCMS pour les analyses structurales poussées, et avec l'IMN pour la sulfuration avancée.

Titre : Pérovskites chalcogénures et oxysulfures pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques

Directeur(s) de Thèse : Thomas FIX, Chargé de recherche CNRS HDR;

Unité(s) d'Accueil(s) : Laboratoire ICube

Établissement de rattachement : Université de Strasbourg

Collaboration(s) : IPCMS (A. Dinia, J.L. Rehspringer), IMN (M. Caldes), Univ. Uppsala (J. Scragg), IREC (A. Rodriguez), UPC (E. Saucedo), MET (J. Ulbikas)

Rattachement à un programme :

Axe transverse "Ingénierie des Matériaux pour l'Énergie et l'Environnement" d'ICube

Date de démarrage prévue : Octobre 2023

Problématique

Les structures pérovskites oxydes sont bien connues pour leurs propriétés multifonctionnelles telles que la supraconductivité, le magnétisme, la ferroélectricité, les gaz d'électrons bidimensionnels etc. De même les pérovskites hybrides connaissent un très fort intérêt pour leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique et le photovoltaïque. Une autre classe de pérovskites beaucoup moins connue sont les pérovskites chalcogénures ou oxysulfures. Les pérovskites chalcogénures sont basées sur ABX_3 , avec $X=S$ ou Se . Peu de données existent sur ces matériaux qui du fait d'une électronégativité moindre pour le soufre (ou sélénium) que pour l'oxygène, permettent d'obtenir des largeurs de bande interdite plus faibles que pour les pérovskites oxydes. Sont attendues des propriétés aussi riches avec les pérovskites chalcogénures qu'avec les oxydes, mais avec une fonctionnalité supplémentaire permise par la faible largeur de bande interdite au niveau des propriétés optoélectroniques sous lumière visible [1-3]. Le projet proposé est un projet de recherche fondamentale basé d'une part sur des calculs ab initio pour prédire les propriétés de tels composés, et d'autre part principalement basé sur une démarche expérimentale de fabrication et caractérisation de couches minces de pérovskites chalcogénures ou oxysulfures. Le candidat pourra interagir avec des experts dans les couches minces pérovskites, des experts en calcul ab initio et caractérisations structurales, et des experts en sulfuration et sélénisation.

Expertises qui seront acquises au cours de la formation : techniques de croissance de couches minces, caractérisation structurales, optiques, électriques et de surface de couches minces, caractérisations optoélectroniques/photovoltaïques.

Programme de travail

La première tâche est dédiée à la fabrication de cibles en vue de dépôts en couches minces par ablation laser. Ces cibles pourront contenir les précurseurs soit sous forme oxyde soit incluant les éléments soufrés [4]. Dans le premier cas les dépôts par ablation laser pulsé seront des couches minces d'oxydes qui seront sulfurées ex-situ, alors que dans le deuxième cas les atomes de soufre seront déjà présents dans les couches minces du fait de la présence de soufre dans la cible. Ces deux méthodes se sont déjà avérées être efficaces. Des substrats adaptés devront être choisis, comme par exemple le verre/quartz ou encore le $SrTiO_3$ (001) si

l'épitaxie est recherchée. Les autres paramètres de dépôt devront également être optimisés, tels que la température de dépôt et le taux de répétition du laser ou la fluence.

Les propriétés structurales et la pureté des phases seront étudiées, par exemple par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM), spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et microscopie électronique en transmission (TEM). La stœchiométrie en soufre devra être particulièrement analysée.

La seconde tâche est dédiée aux caractérisations complémentaires à l'analyse structurale. Les propriétés optiques seront étudiées par spectrophotométrie UV-visible, ellipsométrie spectroscopique, photoluminescence (PL) et temps de vie de photoluminescence. Les propriétés électriques et de surface seront également étudiées, notamment par effet Hall, scanning Kelvin probe, surface photovoltage, photoémission APS et microscopie à force atomique, techniques toutes disponibles à ICube.

La troisième tâche sera de confronter les résultats expérimentaux à des calculs ab initio de structure électronique, en collaboration avec l'IPCMS, puis à l'évaluation du potentiel applicatif des matériaux développés au cours des deux premières tâches, grâce à des simulations (exemple AFORS-HET ou SCAPS).

La dernière tâche sera dédiée à initier la fabrication de premiers dispositifs, comme une jonction pn, des photodétecteurs ou cellules solaires. Le choix des contacts permettant la collecte des charges est crucial et sera étudié en mesurant le travail de sortie pour différents types de matériaux.

Disponibilité des moyens nécessaires

L'équipe engagée dans ce doctorat est l'équipe MaCEPV du laboratoire ICube. Les objectifs de cette équipe sont le développement de matériaux (inorganique et organique) et procédés avancés pour l'électronique et le photovoltaïque. L'équipe et la plate-forme expérimentale C3Fab possèdent la majorité des équipements nécessaires au projet, par exemple au niveau de la synthèse et la fabrication de matériaux et de couches minces, au niveau des procédés en salle blanche et en caractérisations (incluant les spectroscopies RBS et micro-Raman, les caractérisations de surface (AFM), optiques (ellipsométrie spectroscopique, absorption UV-visible), et photovoltaïques). Ce potentiel est complété par l'accès à différentes techniques de caractérisation disponibles dans le laboratoire voisin IPCMS (diffraction des rayons X, réflectométrie X et microscopie électronique en transmission). La sulfuration ex-situ sera réalisée grâce à une collaboration déjà existante avec l'IMN à Nantes.

Références (en italique références au sein de l'équipe)

[1] *The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and their Halide Derivatives*, R. Hoyer*, J. Hidalgo, R. Jagt, J.-P. Correa-Baena, **T. Fix***, J. MacManus-Driscoll*, *Advanced Energy Materials*, 2100499, pages 1-59 (2021). Open access: <https://doi.org/10.1002/aenm.202100499>

[2] *Are Chalcogenide Perovskites an Emerging Class of Semiconductors for Optoelectronic Properties and Solar Cell*, A. Swarnkar, W. J. Mir, R. Chakraborty, M. Jagadeeswararao, T. Sheikh, and A. Nag, *Chemistry of Materials* 31, 565-575 (2019)

[3] *Perovskite-inspired materials for photovoltaics and beyond – from design to devices*, Y.-T. Huang, S. R. Kavanagh, D. O. Scanlon, A. Walsh, and R. L. Z. Hoyer, *Nanotechnology* 32, 132004 (2021)

[4] *Insights on CaTiS₃ films grown by pulsed laser deposition*, **T. Fix**, S. Raissi, D. Muller, C. Ulhaq-Bouillet, D. Preziosi, A. Slaoui, submitted