

Couches semi-conductrices à base de composés à clusters pour le photovoltaïque

Encadrement : Adèle Renaud (adele.renaud@univ-rennes1.fr), Carmelo Prestipino (carmelo.prestino@univ-rennes1.fr), Valérie Bouquet (valerie.bouquet@univ-rennes1.fr) Olivier Hernandez (Olivier.Hernandez@uni-rennes1.fr) et Maryline Guilloux-Viry (maryline.guilloux-viry@univ-rennes1.fr).

Sujet : Nombre de composés à clusters de métaux de transition et notamment des composés à clusters de molybdène sont issus de la chimie rennaise.^[1] Ils sont composés d'agrégats d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal (clusters). En raison de leur richesse cristalochimique et de la variété de leurs propriétés physicochimiques, ils présentent un intérêt d'utilisation dans divers domaines d'applications tels que le stockage et la conversion de l'énergie^[2-5], les biotechnologies^[6], l'affichage^[7], l'environnement^[8], etc. Le but est, ici, d'étudier l'intérêt potentiel de matériaux à clusters en tant que matériau d'électrode (absorbeur ou couche fenêtre) pour la conversion de l'énergie solaire. Des premiers résultats obtenus sur des halogénures de molybdène ont mis en évidence les capacités d'absorption de composés à clusters Mo₆ permettant la génération de porteurs de charges photo-induits et ainsi l'instauration d'un photocourant lorsqu'ils sont intégrés en cellules photovoltaïques.^[4]

Ce stage s'inscrit dans une étude plus vaste qui vise à élargir le champ d'investigation à d'autres composés à clusters, à savoir des sulfures et des oxydes à clusters condensés de molybdène. Le challenge sera alors de contrôler précisément la composition (stœchiométrie, taux de dopant) des matériaux afin d'ajuster leurs niveaux d'énergie (niveau de Fermi, bande interdite) et par conséquent leurs propriétés optiques et électroniques. Ceci dans le but d'obtenir des couches minces semi-conductrices à gap optimisé et à fort pouvoir absorbant puis de les intégrer en cellules photovoltaïques de type jonction p-n.

Méthodologie : Le stage portera principalement sur l'étude des sulfures de molybdène de formule M_xMo₆S₈ (M = cation métallique), dites phases de Chevrel. Il aura pour but d'étudier l'ajustement de leur composition en jouant sur le taux d'insertion du cation métallique dans la structure pour atteindre des propriétés semi-conductrices nécessaires à une utilisation en cellules photovoltaïques. Cet ajustement se fera principalement par voie électrochimique puisqu'elle permet d'atteindre des stœchiométries difficiles à synthétiser par les voies conventionnelles hautes températures.^[8-10] Les compositions Zn₂Mo₆S₈, Cu₄Mo₆S₈ et Ni₂Mo₆S₈ seront principalement visées. Ainsi une première partie du stage sera consacrée à l'étude de l'intercalation des ions dans des électrodes massives (poudre frittée ou déposée) afin de caractériser plus facilement les phases intermédiaires obtenues selon différentes techniques de diffraction et de spectroscopie (EELS, XPS, IR et Raman) complémentaires. La deuxième partie du stage sera dédiée à la réalisation de couches minces (par voie chimique par spin coating ; voie de type Pechini^[8] ou physique par ablation laser) de composition souhaitée afin de les intégrer à terme dans des cellules photovoltaïques de type jonction p-n.

- [1] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515.
- [2] M. Feliz, *et al.*, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1963.
- [3] a) E. Lancry *et al.*, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2832; b) Schllhorn *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ad. Engl.* **1980**, *19*, 983.
- [4] a) A. Renaud *et al.*, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2284 ; b) A. Renaud *et al.*, *Electrochimica Acta*, Elsevier **2019**, *317*, 737.
- [5] T. Zhou *et al.*, *J. Electron. Mater.* **2011**, *40*, 508.
- [6] T. Aubert *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20154
- [7] P. S. Kuttipillai *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 319.
- [8] S. Boursicot *et al.*, *Electrochimica Acta* **2017**, *257*, 436
- [9] C. Fischer *et al.*, *J. solid state chem.* **1993**, *102*, 54.
- [10] J. Barbosa *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2158.