

Titre : Elaboration et caractérisation de couches minces tout oxyde pour composants photovoltaïques

Directeur(s) de Thèse : Abdelilah SLAOUI, Directeur de recherche
Co-encadrement : Thomas Fix, Chargé de recherche

Unité(s) d'Accueil(s) : ICube, département D-ESSP, équipe MaCEPV

Établissement de rattachement : Université de Strasbourg

Collaboration(s) : IPCMS (A. Dinia, J.L. Rehspringer), IRDEP (D. Lincot), INSA-Rennes

Rattachement à un programme :

Local : Axe transverse "Ingénierie des Matériaux pour l'Energie et l'Environnement"
Axe transverse "Environnement et développement durable"

Européen : *Projet Européen dans programme FET en cours de dépôt (partenaires IMEC, Cambridge, RBnano)*

Résumé :

Les technologies photovoltaïques inorganiques en couche mince utilisent principalement du CdTe, du Si amorphe ou du CIGS. Depuis peu, les matériaux pérovskites à base de plomb se sont imposés comme une alternative prometteuse mais souffrent de stabilité et de sécurité. Nous proposons une voie novatrice et émergente qui est l'utilisation d'oxydes métalliques, qui sont généralement stables, non-toxiques, abondants et peuvent être synthétisés par de nombreuses méthodes. La largeur de bande interdite idéale d'une couche active photovoltaïque pour le spectre solaire est de 1,3 eV environ. Peu d'oxydes conducteurs possèdent des largeurs de bande interdite aussi faibles, et en conséquence, des recherches intéressantes et originales peuvent être menées dans ce domaine.

L'objectif de cette thèse est d'explorer les possibilités d'application de tels oxydes novateurs à la filière photovoltaïque. Une catégorie de ces oxydes est appelée *isolants de Mott (IM)*. Certains de ces *IM* possèdent des propriétés idéales pour jouer le rôle couche active, ce qui permettrait l'obtention de cellules photovoltaïques tout oxyde avec un rendement de conversion élevé. Une autre catégorie de ces oxydes sont les oxydes ferroélectriques à faible largeur de bande interdite pour lesquels la polarisation ferroélectrique induit la séparation des charges.

Il s'agira tout d'abord d'élaborer et caractériser des matériaux oxydes LaVO_3 et $\text{Bi}_6\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ réalisés en couches mince. Les systèmes les plus performants seront ensuite intégrés dans des jonctions *pn* ou des empilements tout-oxyde qui seront caractérisés et modélisés. Enfin des cellules solaires seront réalisées afin d'évaluer le potentiel applicatif de ces matériaux dans le domaine du photovoltaïque.

Descriptif du sujet : Elaboration et caractérisation de couches minces tout oxyde pour composants photovoltaïques

1) Problématique et état actuel des connaissances

La deuxième génération des cellules photovoltaïques est à base de couches minces organiques, inorganiques, voire hybrides. Pour les inorganiques, les films sont principalement à base de silicium amorphe, de CdTe, ou de CuInGaS(Se) [1]. Alors que le premier souffre d'un faible rendement et d'instabilité sous rayonnement, les deux derniers permettent des rendements élevés (>18%) mais sont handicapés par l'utilisation d'éléments toxiques (Cd) ou chers (Te, In, Ga). Les cellules hybrides (DSSC) sont essentiellement celles utilisant des nanoparticules de TiO₂ décorées par des colorants et immergées dans un électrolyte. Cependant, leur rendement plafonne à 11-12% depuis plusieurs années. Plus récemment, les cellules hybrides à base de matériaux perovskite ont démontré un excellent potentiel de conversion (20%) mais utilisent du plomb dans leur composition et ne sont pas encore très stables. Une autre voie très intéressante est l'utilisation d'oxydes métalliques, qui sont généralement stables, non-toxiques, abondants et peuvent être synthétisés par de nombreuses méthodes. La largeur de bande interdite idéale d'une couche active photovoltaïque pour le spectre solaire est de 1,3 eV environ. Cependant il n'existe que peu d'oxydes conducteurs correspondant à des largeurs de bande interdite aussi faibles [2]. L'un des oxydes les plus étudiés comme couche active photovoltaïque est Cu₂O. Sa largeur de bande interdite de 2 eV n'est pas idéale pour le spectre solaire, et les rendements de conversion ne dépassent pas les 4% [3].

Pour ce travail de thèse, nous proposons d'explorer de nouvelles familles d'oxyde tels les films d'oxyde de type isolant de Mott ou les oxydes ferroélectriques. Les objectifs sont multiples: contrôler la bande interdite de ces oxydes en jouant sur les conditions opératoires lors de la synthèse des films par différentes méthodes; comprendre le transport de charge dans ces films et l'améliorer, réaliser des jonctions en utilisant des oxydes de différents types, et finalement réaliser des prototypes de cellules "tout oxyde" pour évaluer la potentialité de ces structures émergentes pour la conversion photovoltaïque.

Deux matériaux sont envisagés. Le premier est LaVO₃, un isolant de Mott, qui possède une absorption supérieure au CdTe dans la gamme spectrale du soleil [4]. Une étude théorique prédit qu'avec ce type de matériau des effets de génération multi-excitonique sont attendus [5]. Le second matériau est un ferroélectrique à faible largeur de bande interdite, Bi₆Ti₄O₁₇ [6]. Dans ce cas, la séparation des photo-porteurs n'est pas assurée par une jonction *pn*, mais par la polarisation ferroélectrique du matériau [7].

2) Programme initial de travail

Synthèse et caractérisations structurales :

Des couches minces de LaVO₃ seront élaborées par pulvérisation cathodique (PVD) et ablation laser (PLD), tandis que des couches de Bi₆Ti₄O₁₇ seront élaborées par sol-gel (SG). Les substrats utilisés pour la démonstration de principe seront par exemple SiO₂ ou SrTiO₃ (001), mais par la suite des substrats moins onéreux (verre ...) pourront être utilisés. La composition des films, la stœchiométrie en oxygène et la structure cristallographique seront analysées en vérifiant l'obtention de la bonne phase sans la présence de phases parasites. Pour ce faire, des analyses XRD, XPS et Raman seront appliquées. Des analyses de type RBS (spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) seront mis à contribution.

Caractérisations optiques et électriques :

Les propriétés optiques et électriques des films d'oxyde LaVO_3 et $\text{Bi}_6\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ seront mesurées pour vérifier que le matériau obtenu peut être utilisé comme couche active. Si nécessaire, des dopants (Sr) pourront être ajoutés au matériau LaVO_3 . Le film devra absorber dans le visible avec une largeur de bande interdite proche de 1,1 eV et devra être conducteur. L'évolution de la largeur de bande interdite sera étudiée en fonction des conditions de dépôt telles que la puissance utilisée pour la pulvérisation cathodique, les flux de gaz, la température du substrat... Entre autres, la spectroscopie UV-Vis-NIR, l'ellipsométrie spectroscopique et l'analyse par effet Hall permettront de caractériser les propriétés optiques et électriques des couches.

Formation des jonctions *pn* et multi-structure tout oxyde :

La couche de LaVO_3 sera intégrée dans une jonction *pn* tout oxyde, la première solution étant un dépôt sur Nb:SrTiO_3 qui est un semiconducteur de type *n*. Les premiers essais pourront être réalisés sur des substrats de Nb:SrTiO_3 , puis après la démonstration de principe un oxyde de type *n* pourra être déposé par pulvérisation cathodique sur des substrats moins onéreux. Les propriétés électriques de ces jonctions *pn* tout oxyde seront mesurées (IV sous obscurité, capacitance...), analysées et modélisées. Des paramètres comme la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans LaVO_3 devront être évalués. Les couches de $\text{Bi}_6\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ seront contactées dans un empilement tout oxyde et les propriétés ferroélectriques seront évaluées.

Fabrication de cellules solaires « tout oxyde » :

Des contacts devront être ajoutés aux empilements, notamment un oxyde transparent conducteur, de type AZO ou SnO_2 déjà étudiés au laboratoire, devra être déposé sur le haut de la jonction. Les propriétés photovoltaïques (IV sous simulateur solaire, réponse spectrale...) devront être étudiées et l'épaisseur de couche active devra être optimisée. Les rendements des cellules devront être évalués, optimisés puis éventuellement certifiés.

3) Intérêt du sujet et insertion dans la politique de recherche de la structure d'accueil

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de développement d'une nouvelle génération de composants photovoltaïques permettant la conversion du rayonnement solaire en électricité. Cette thématique sur le développement durable et l'énergie est affichée parmi les axes prioritaires du laboratoire ICube. L'objectif scientifique majeur de ce travail est la *compréhension des mécanismes de génération et de transport de charges électriques dans des films d'oxyde* extrêmement peu étudié dans la littérature. L'objectif technologique est la *réalisation de cellules solaires performantes et avec des moyens transférables dans l'industrie*.

Les travaux de cette thèse se dérouleront principalement au sein de l'équipe MaCEPV (Matériaux pour composants Electroniques et Photovoltaïques) du laboratoire ICube. Cette équipe composée d'une trentaine de personnes a une très longue expérience dans le développement, modélisation et réalisation de composants photovoltaïques (>1985) inorganiques et organiques. Des membres de l'équipe ont participé et sont actuellement partenaires ou coordinateurs de plusieurs projets nationaux, Européens, voire internationaux. Ce travail de thèse renforcera l'expertise et le rayonnement de l'équipe dans la thématique photovoltaïque.

Par ailleurs, nous avons réussi à convaincre des partenaires Européens tels que l'Université de Cambridge et IMEC (B) de déposer un projet Européen FET sur cette

thématique, dont on serait le coordinateur. Cela prouve l'intérêt du sujet au plus haut niveau.

D'un point de vue opérationnel, MaCEPV possède la majorité des équipements nécessaires pour mener à bien cette thèse. Au niveau de la fabrication de matériaux, on dispose entre autres d'un système de pulvérisation cathodique et plusieurs systèmes d'évaporation, une salle blanche, des fours de recuit, des tournettes. Au niveau des techniques de caractérisations, l'équipe dispose de mesures structurales (Raman, RBS...), optiques (ellipsomètre spectroscopique, spectrophotomètre UV-visible avec sphère d'intégration...), de mesures électriques (I-V sous obscurité et sous simulateur solaire, réponse spectrale, temps de vie des porteurs minoritaires...), de mesures de surface (AFM, KPFM...). En complément aux techniques de dépôt évoquées, l'ablation laser de l'IPCMS sera utilisée pour une étude comparative des couches.

Direction de la thèse:

Nom du directeur /Fonction : **Abdelilah SLAOUI** , *Directeur de Recherche CNRS 1CI.*

Encadrement actuel 100%: Karima Bouras (1/10/2012-30/09/2015)

Nom du co-Encadrant /Fonction: **Thomas FIX**, Chargé de Recherche

Publications récentes :

1) Aluminium induced crystallization: Applications in Photovoltaic technologies

By **A. Slaoui**, P. Prathap, O. Tuzun; Book "Metal-Induced Crystallization: Fundamentals and Applications"; Editors of Dr. Zumin Wang; Dr. Lars P.H. Jeurgens; Prof. Eric J. Mittemeijer; Pan Stanford Publishing Pte Ltd; www.panstanford.com; Janv. 2013; "Z.M. Wang, L.P.H. Jeurgens and E.J. Mittemeijer (editors), Metal-Induced Crystallization: Fundamentals and Applications, Pan Stanford Publishing, Singapore, (2014)".

2) Functionalization of a polymer encapsulant with photon conversion

T. Fix, J.-L. Rehspringer, H. Rinnert, **A. Slaoui**; Solar Energy Materials and Solar Cells ; Vol. 133, (2015), pp. 87–91

3) Evaluation of the effective quantum efficiency of photon conversion layers placed on solar cells; **T. Fix**, G. Ferblantier, H. Rinnert, **A. Slaoui**; Solar Energy Materials and Solar Cells ; Vol. 132, (2015) pp. 191–195

4) Optical and structural properties of Nd doped SnO₂ powder fabricated by the sol-gel method; K. Bouras, J.-L. Rehspringer, G. Schmerber, H. Rinnert, S. Colis, G. Ferblantier, M. Balestrieri, D. Ihiwakrim, A. Dinia and **A. Slaoui**. ; J. Mater. Chem. C, 2014, 2 (39), 8235 - 8243

5) Efficient energy transfer from ZnO to Nd³⁺ ions in Nd-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering; Balestrieri, M ; Colis, S; Gallart, M ; Ferblantier, G; Muller, D; Gilliot, P ; Bazylewski, P; Chang, GS ; Slaoui, A ; Dinia, A , JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C Vol.: 2 Issue: 43 (2014) pp: 9182-9188

Références:

[1] Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability, Cambridge University Press (2012).

[2] I. E. Castelli et al., Energy & Environmental Science **5**, 5814 (2012).

[3] Z. Zang et al., Optics Express **21**, 11448 (2013).

[4] E. Assmann et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 078701 (2013).

[5] E. Manousakis, Phys. Rev. B **82**, 125109 (2010)

[6] B. Xu et al., EPL **94**, 37006 (2011)

[7] R. Nechache, Nature Photonics **9**, 61 (2014)

L'accord du Directeur du laboratoire d'accueil