



**CDR** Groupement  
de recherche

**CHALCO**

Matériaux chalcogénures :  
Recherche, Développement et Innovation

# 3<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques et Workshop Énergie Élaboration



28-31 mai 2024  
Rennes Amphithéâtre PNRB  
Campus Beaulieu  
Université de Rennes

# Table des matières

mardi 28 mai

Crystal Chemistry of Li- or Na-containing Thiophosphates as Inorganic Ion Conductors for Solid-State Batteries, Masquelier Christian [et al.] . . . . .	1
Sulf de solid electrolytes: from materials properties to solid-state battery prototyping, Liatard Sébastien . . . . .	4
Synthèse d'électrolytes solides à base de sulfure pour la conception de batteries tout-solide, El Marsi Hanane . . . . .	5
Nanostructuration de MoS <sub>2</sub> à l'aide de copolymères à blocs double-hydrophiles. Application comme électrode pour des batteries au sodium., Buys Sébastien [et al.]	6
Development and understanding of electroactive chalcogen materials for use in dense electrodes of rechargeable lithium batteries, Marchand-Nowak Mælle . . .	7
Chalcogenide-based thin film solar cells: State-of-the-art and perspectives, Lepetit Thomas . . . . .	8
Le triséniure d'antimoine: un absorbeur pour les applications photovoltaïques, Cathelinaud Michel . . . . .	9
Modélisation ab initio des défauts ponctuels : de leurs énergies de formation à leurs impacts sur les propriétés, Latouche Camille . . . . .	10
Lanthanide Oxysulf de Nanocrystals: a Versatile Family with Tunable Properties, Carenco Sophie . . . . .	11
Ultrafast Photophysics in Doped Metal Chalcogenides Semiconductor Nanocrystals: Applications for Energy Conversion, Livache Clément . . . . .	12

mercredi 29 mai	14
Exploratory research of new polar chalcogenides and some thermoelectric related material science, Gascoin Franck . . . . .	14
Advancing Chalcogenide Materials Efficiency through AI-Driven Studies, Pawula Florent [et al.] . . . . .	16
Advantages and Challenges of Electroplating Chalcogenide Materials for Energy Applications: Focus on Te-based and Se-based Materials., Stein Nicolas . . . . .	17
Optimization of thermoelectric properties of misfit layered sulphide by compositional tuning., Parmar Divyesh [et al.] . . . . .	18
Exploratory synthesis of new metal chalcogenides for photocatalytic applications by high temperature solid-state chemistry, Mesbah Adel . . . . .	19
Ambipolarity of 0D and 2D chalcogenides and chalcogenides: towards new compounds for photocatalysis, Renaud Adèle [et al.] . . . . .	20
jeudi 30 mai	21
Sources lasers moyen-infrarouges fondées sur des fibres en verres de chalcogénures et application à la spectroscopie du méthane, Tiliouine Idris [et al.] . . . . .	21
Combinaison de fibres optiques effilées en verre de chalcogénure pour la génération de supercontinuum et la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen, Serrano Esteban [et al.] . . . . .	23
Chalcogenide Glass Fibers for MIR Laser Applications, Ledesma Mariel [et al.] . . . . .	24
Fibre en verre de chalcogénure bio-fonctionnalisée en tant que capteur moyen infrarouge: suivi cinétique de l'interaction streptavidine-biotine., Zaiter Rayan [et al.] . . . . .	25
Rare earth-based semiconducting nanocrystalline colloids, Gouget Guillaume . . . . .	26
Electrical control of PCM crystallinity for reconfigurable nanophotonics, Capucine Laprais [et al.] . . . . .	27
Praseodymium-doped Ge <sub>20</sub> In <sub>5</sub> Sb <sub>10</sub> Se <sub>65</sub> films based on argon plasma co-sputtering for infrared-luminescent integrated photonic circuits, Ghanawi Taghrid [et al.] . . . . .	28
Umicore IR Glass: une passerelle entre académie et industrie pour l'innovation, Charpentier Frédéric . . . . .	30
Direct laser writing of gradient refractive index micro-lens in chalcogenide glass, Le Phu Thien [et al.] . . . . .	31

Application de la dynamique moléculaire à la rationalisation de verres de chalcogénures, Furet Eric . . . . .	32
Propriétés électroniques à l'équilibre et hors-équilibre du $\alpha$ -GeTe(111), un semi-conducteur ferroélectrique à fort couplage Rashba, Kremer Geoffroy [et al.] . . . .	33
Transport properties of monolayer MoS <sub>2</sub> Functionalized with electro-active molecules, Le Breton Jean-Christophe . . . . .	34
Croissance van der Waals de couches minces de matériaux chalcogénures pour l'électronique frugale, Lagrave Jules [et al.] . . . . .	36
vendredi 31 mai	37
Dynamic crystallography reveals spontaneous anisotropy in cubic GeTe, Kimber Simon . . . . .	37
Exploration de l'impact des lacunes de Ge dans le binaire Ge-Te par RMN du <sup>125</sup> Te et DFT, Lizion Juliette [et al.] . . . . .	39
Étude des cellules CIGS par sonde atomique tomographique : avantages, limites et perspectives, Duguay Sébastien [et al.] . . . . .	40
Liaison chimique 'incomplète' dans les chalcogénures : implications pour les matériaux à changement de phase, thermoélectriques et photovoltaïques, Raty Jean-Yves	41
Influence of the crystal structure and nature of the ligands on the valence of uranium in chalcogenides compounds, Stephant Thomas [et al.] . . . . .	42
Nouveaux matériaux chalcogénures pour les mémoires à changement de phase embarquées, Meilleur Pierre [et al.] . . . . .	43
Liste des participants	44
Liste des sponsors	46
Posters	47





**GDR** Groupement  
de recherche

**CHALCO**

Matériaux chalcogénures :  
Recherche, Développement et Innovation

# Workshop Énergie Élaboration

**Mardi 28 mai**

## Crystal Chemistry of Li- or Na-containing Thiophosphates as Inorganic Ion Conductors for Solid-State Batteries

C. Masquelier<sup>1,2</sup>, D. Shanbhag<sup>1,3</sup>, T. Famprakis<sup>1,2</sup>, U. Kudu<sup>1,4</sup>, V. Viallet<sup>1,2</sup>,  
J. N. Chotard<sup>1,2</sup>, M. D. Braidà<sup>4</sup>, J. Auvergniot<sup>3</sup>, L. Albero Blanquer<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, UMR CNRS 7314, UPJV Amiens, France

<sup>2</sup> Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, France

<sup>3</sup> UMICORE, 31 Rue du Marais, 1000 Bruxelles, Belgique

<sup>4</sup> SYENSQO, 52 rue de la Haie Coq, 93306 Aubervilliers, France

...

The search for new inorganic ionic conductors is crucial for the possible implementation of next-generation high-energy density batteries that would « ideally » be built with solid electrolytes and metallic Li or Na anodes [1]. Hence, immense activity is going on worldwide on the development of such « All Solid State Batteries », in particular using chalcogenides such as  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  [2],  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  [3] or Argyrodite  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ . I will present in this lecture the structural features of these materials that offer a very rich playground for the crystal chemist.

$\text{Li}_3\text{PS}_4$  is an attractive solid-electrolyte material that possesses high RT ionic conductivity ( $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ). The effects of specific synthesis parameters on the material's local structure and transport properties have been elucidated [4-5]. In particular, mechano-chemistry induces the formation of a variety of  $\text{P}_x\text{S}_y^{\text{a-}}$  moieties that strongly influence the global transport properties.

$\text{Na}_3\text{PS}_4$  is another very interesting material with complex crystal chemistry. A new structural form (plastic crystal) of  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  has been discovered [3, 6] and the effect of pressure on its ionic transport properties was investigated for the first time [7].

With no doubt, Argyrodite compositions around  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{6-x}(\text{Cl,Br,I})_x$  are the most studied solid electrolytes that could reach impressive ionic conductivity values as high as  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  at 298K. We undertook a detailed investigation on how the anion disordering in the structure influences the global  $\text{Li}^+$  ion transport and we found a new compositional space that allows to build promising All Solid State Batteries [8].

### Références

- [1] T. Famprakis, P. Canepa, M. S. Islam, C. Masquelier, *Nature Materials*, 18 (12), 1278-1291 (2019)
- [2] Ö. U. Kudu, T. Famprakis, B. Fleutot, M. D. Braidà, T. Le Mercier, M. S. Islam & C. Masquelier, *J. Power Sources*, 407, pp. 31-43 (2018)
- [3] T. Famprakis, F. Fauth, E. Suard, B. Fleutot, M. Courty, J. N. Chotard, S. Islam, C. Masquelier, *ACS Materials Letters*, 1, 641-646 (2019)
- [4] Ö. U. Kudu, T. Famprakis, S. Cretu, B. Porcheron, E. Salager, A. Demortiere, V. Viallet, T. Le Mercier, M.D. Braidà, C. Masquelier, *Energy Storage Materials*, 44, 168-179 (2022)
- [5] M. D. Braidà, T. Le Mercier, O. Kudu, C. Masquelier, *US Patent US2023/0238572A1* (2023)
- [6] T. Famprakis, O. U. Kudu, J. Dawson, P. Canepa, M. Zbiri, D. Dambournet, H. Bouyanfif, C. Grey, J.N. Chotard, W. Zeier, M. S. Islam, C. Masquelier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 142(43), 18422-18436 (2020)
- [7] T. Famprakis, H. Bouyanfif, P. Canepa, E. Suard, F. Fauth, D. Dambournet, O. Borkiewicz, M. Courty, O. Clemens, J.N. Chotard, M.S. Islam, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 33(14), 5652-5667 (2021)

**3èmes Journées Scientifiques du GDR CHALCO  
sur les matériaux chalcogénures et leurs applications**

---

**Rennes, 30-31 Mai 2024**

[8] J. Auvergniot, C. Masquelier, V. Viallet, D. Shanbhag, *World Patent* WO2023/247531A1 (2023)

## Sulfide solid electrolytes: from materials properties to solid-state battery prototyping

Xavier Randrema<sup>1</sup>, Ivan Leteyi Mfiban<sup>1</sup>, Martine Grandjean<sup>1</sup>, Marine Soler<sup>1</sup>,  
Marian Perrey<sup>1</sup>, Julien Lavie<sup>2</sup>, Raphael Ramos<sup>2</sup>, Eric De Vito<sup>2</sup>, Irina Profatilova<sup>1</sup>,  
Pascale Chenevier<sup>3</sup>, Cédric Haon<sup>1</sup>, Sébastien Liatard<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTNM, 38000 Grenoble, France

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SYMMES, 38000 Grenoble, France

### Résumé

The CEA-Liten has recently amplified its research activity in the field of sulfide solid electrolyte for solid-state batteries. Sulfide electrolytes are a promising family of solid electrolytes due to their high ionic conductivity (0.1 – 12 mS cm<sup>-1</sup>) and their good processability, especially when compared to other inorganic electrolytes like oxides or hydrides. However, several issues remain for solid-state batteries to attain market readiness. One of the main issues is the chemical instability of most sulfides towards moisture, the hydrolysis reaction leading to the generation of toxic H<sub>2</sub>S. To assess the risk for operators, and the impact on the materials, we conducted a thorough study on three different sulfide electrolytes and recorded the H<sub>2</sub>S generation when exposing the sulfides to the dry room atmosphere (dew point = - 40 °C). The impact of dry room exposure on the material was assessed via X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. Another critical issue for solid-state batteries is their need for significant amounts of pressure during cycling. By using traditional slurry coating techniques, we upscaled an NMC-Si system touch monolayer pouch cell size, and demonstrated that these systems can function under pressures as low as 1 MPa (10 bar). These results draw a plausible path towards the commercialization of sulfide-based solid-state batteries.

### Références

- [1] Randrema, X., Leteyi Mfiban, I., Soler, M., Profatilova, I., Berthault, M., Ramos, R., Lavie, J., De Vito, E., Blanc, L., Diry, S., Launois, S., Tarnopolskiy, V., Reytier, M., Colin, J.-F., Barchasz, C., & Liatard, S. "Towards a practical use of sulfide solid electrolytes in solid-state batteries: Impact of dry room exposure on H<sub>2</sub>S release and material properties", *Batteries & Supercaps* **7**, e202300380 (2024)
- [2] Grandjean, M., Perrey, M., Randrema, X., Laurier, J., Chenevier, P., Haon, C., & Liatard, S. "Low pressure cycling of solid state Li-ion pouch cells based on NMC – Sulfide – Nanosilicon chemistry", *Journal of Power Sources* **585**, 233646 (2023)

## *Synthèse d'électrolytes solides à base de sulfure pour la conception de batteries tout-solide*

H. El Marsi<sup>1</sup>, D. Le Coq<sup>1</sup>, E. Lavanant<sup>2</sup>, P.-E. Cabelguen<sup>2</sup>, M. Marchand-Nowak<sup>1</sup>, A. Gautier<sup>1</sup>, L. Verger<sup>1</sup>, L. Calvez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) –  
UMR 6226, F-3500 Rennes, France

<sup>2</sup> UMICORE Specialty Powders, 38100, Grenoble, France

### **Résumé**

*Dans cette communication, nous présentons la synthèse et la caractérisation d'électrolytes solides sulfurés  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  et  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  obtenus en combinant la mécanosynthèse et un traitement thermique. L'objectif final de ses travaux est de synthétiser des matériaux qui permettront d'obtenir des batteries tout-solide plus performantes.*

### **1. Introduction**

Les batteries tout-solide nécessitent de développer des électrolytes avec des conductivités ioniques très élevées à température ambiante afin de concurrencer les batteries conventionnelles. De plus, ces électrolytes doivent être en mesure de répondre aux problèmes d'interfaces couramment rencontrés dans ce type d'accumulateurs. Parmi les nombreuses familles d'électrolytes solides inorganiques non-inflammables, les composés sulfurés sont parmi les plus prometteurs.

### **2. Partie expérimentale**

Les électrolytes  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  et  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (argyrodite) sont préparés par mécanosynthèse dans des bols de zircone à partir des éléments de départ ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  et  $\text{LiCl}$ ) jusqu'à amorphisation, menant à des conductivités semblables à celles observées dans la littérature, respectivement  $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [1] et  $4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [2].

L'étude systématique réalisée sur les conditions de broyage et les températures de traitements thermiques ont permis de réduire considérablement les temps de broyage pour ces 2 composés et d'affiner la température de recuit de l'argyrodite tout en conservant de très bonnes conductivités ioniques.

Ainsi, des premiers tests de cyclage sur des cellules symétriques  $\text{Li} / \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} / \text{Li}$  ont pu être menés et il est démontré une bonne cyclabilité aux densités de courant inférieures à  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### **3. Conclusion**

Ces travaux prometteurs ont permis de montrer également une augmentation de la résistance de nos cellules symétriques au cours du cyclage traduisant ainsi dégradation de la qualité des interfaces électrolyte/ électrodes de Li. En conséquence, des études et travaux complémentaires devront être mis en œuvre pour s'affranchir de cette problématique récurrente dans les batteries tout-solide.

### **4. Référence**

- [1] M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, and T. Minami, "New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical  $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  glasses," *Solid State Ionics*, vol. 154, no. 155, pp. 635–640, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00509-X.
- [2] S. Wang *et al.*, "High-Conductivity Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid Electrolytes Prepared via Optimized Sintering Processes for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 49, pp. 42279–42285, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b15121.

## **Nanostructuration de MoS<sub>2</sub> à l'aide de copolymères à blocs double-hydrophiles. Application comme électrode pour des batteries au sodium.**

S. Buys, S. Saidani, J. Fullenwarth, A. Phimpachanh, M. Colpaert, P. Lacroix-Desmazes, C. Gérardin, L. Monconduit, L. Courtheoux

*ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.*

### **Résumé**

*Cette étude détaille la synthèse de nanocomposites MoS<sub>2</sub>/polymère à l'aide de copolymères à blocs double-hydrophiles synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT. La formation de micelles complexes due à l'interaction électrostatique entre les copolymères et le précurseur de MoS<sub>2</sub>, permet l'obtention de nanoparticules d'environ 20 nm parfaitement dispersées. Les composites MoS<sub>2</sub>-C ainsi obtenus ont été testés en tant qu'électrodes pour des batteries au sodium et montrent de très bonnes capacités spécifiques et une grande stabilité.*

### **1. Introduction**

Le sodium étant plus abondant et moins cher que le lithium, les batteries Na-ion apparaissent comme une très bonne alternative pour répondre au besoin accru dans le domaine du stockage de l'énergie. Grâce à leur structure bidimensionnelle, les matériaux à base de MoS<sub>2</sub> sont d'excellents candidats comme électrodes positives pour les batteries Na-ion. Afin d'améliorer les propriétés de l'électrode, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que l'interface entre le MoS<sub>2</sub> et le carbone ajouté comme agent conducteur dans l'électrode doivent être contrôlées. Ce travail vise donc à utiliser des polymères qui serviront à la fois d'agents stabilisants et structurants des nanoparticules de MoS<sub>2</sub>, et éventuellement de source de carbone et de liant afin de minimiser les composés impliqués dans la formulation de l'électrode, offrant ainsi un processus simplifié.

### **2. Méthodologie**

Les copolymères cationiques poly(poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate)-*b*-poly((3-acrylamidopropyl)triméthylammonium chloride) synthétisés par polymérisation RAFT ont été introduits en milieu aqueux pour interagir avec l'anion tétrathiomolybdate d'ammonium utilisé comme précurseur de MoS<sub>2</sub>. Cette interaction permet la formation de micelles complexes hybrides au cœur desquelles la croissance des particules MoS<sub>x</sub> a lieu. L'influence d'une part de la quantité de copolymère cationique par rapport aux anions MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> et d'autre part, des longueurs des blocs du polymère, sur les propriétés des matériaux finaux a été étudiée. L'impact de la présence du polymère sur les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode à base de MoS<sub>2</sub> pour des batteries au sodium est également étudié.

### **3. Conclusion**

L'ajout de polymère conduit à des nanoparticules composites polymère/MoS<sub>2</sub> sphériques d'environ 20 nm monodisperses et parfaitement dispersées. De plus, les tests électrochimiques révèlent de très bonnes capacités spécifiques et une grande stabilité des électrodes obtenues à partir de ces matériaux.

## Development and understanding of electroactive chalcogen materials for use in dense electrodes of rechargeable lithium batteries

M. Marchand-Nowak<sup>1</sup>, L. Calvez<sup>1</sup>, P-E. Cabelguen<sup>2</sup>, E. Lavanant<sup>2</sup>, H. El Marsi<sup>1</sup>, L. Verger<sup>1</sup>, A. Gautier<sup>1</sup>, D. Le Coq<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Equipe Verres et Céramiques, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes*

<sup>2</sup> *UMICORE Specialty powders, Grenoble*

### Resume

*This paper details the sealed-tube synthesis and structural/morphological modifications by high-energy mechanical milling of TiS<sub>2</sub> used as an active material for diffusion-dependent cathodes in all-solid-state Li-Ion batteries.*

### 1. Introduction

Today, with the development of renewable energies as well as the electrification of vehicles, the energy storage market continues to grow up<sup>1</sup>. The all-solid-state Li-ion batteries are promising candidates for the next generation of batteries allowing to increase densities and to improve safety and recycling<sup>2</sup>.

### 2. Experimental results

In this work, the focus is on the new type diffusion-dependent cathodes of 100% active material (TiS<sub>2</sub> in this case), enabling a significant increase in energy density and volumetric capacity, which is different of the conventional composite cathode<sup>3</sup>. Here, a large-scale, low-cost sealed-tube synthesis was carried out that is shown to be purer than the commercial one. The synthesis is followed by high-energy mechanical milling<sup>4</sup> resulting in decrease crystallite size, particle size and modification of particle shape. These modifications are designed to improve the Li diffusion and the electrochemical performances of TiS<sub>2</sub>.

### 3. Conclusion

Cycling tests will be carried out shortly to validate the electrochemical improvements envisaged following the promising experimental results.

### 4. Reference

- [1] Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367.
- [2] Ahuis, M.; Doose, S.; Vogt, D.; Michalowski, P.; Zellmer, S.; Kwade, A. Recycling of Solid-State Batteries. *Nat Energy* **2024**, 1–13..
- [3] Kim, J. Y.; Park, J.; Lee, M. J.; Kang, S. H.; Shin, D. O.; Oh, J.; Kim, J.; Kim, K. M.; Lee, Y.-G.; Lee, Y. M. Diffusion-Dependent Graphite Electrode for All-Solid-State Batteries with Extremely High Energy Density. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (9), 2995–3004..
- [4] Kim, J. Y.; Park, J.; Kang, S. H.; Jung, S.; Shin, D. O.; Lee, M. J.; Oh, J.; Kim, K. M.; Zausch, J.; Lee, Y.-G.; Lee, Y. M. Revisiting TiS<sub>2</sub> as a Diffusion-Dependent Cathode with Promising Energy Density for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries. *Energy Storage Materials* **2021**, *41*, 289–296.

## Chalcogenide-based thin film solar cells: State-of-the-art and perspectives

T. Lepetit<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel IMN-UMR6502 - 2 rue de la  
Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3*

**Cette communication est à destination du workshop Energie-élaboration**

Thin-film solar cells based on a chalcogenide absorber  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  exhibit the highest conversion efficiencies among inorganic thin-film technologies. This technology will be presented in the general context of the photovoltaic market. We will discuss how these devices are manufactured at the IMN [Institute of Materials of Nantes]. The layer growth processes as well as the material and opto-electronic mechanisms underlying efficiency improvements will be presented. We will conclude by discussing the future applications of these devices, including tandem cells or artificial light conversion, as well as the research challenges we are currently addressing in the laboratory.



## **Le triséleniure d'antimoine : un absorbeur pour les applications photovoltaïques**

Yandi Luo<sup>1,2</sup>, Xue Luo<sup>1,2</sup>, Donglou Ren<sup>1</sup>, Shuo Chen<sup>1,2</sup>, A. Lecomte<sup>1</sup>, Xianghua Zhang<sup>1</sup>, Franck Tessier<sup>1</sup>, François Cheviré<sup>1</sup>, Michel Cathelinaud<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex

<sup>2</sup> Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin films and Applications Shenzhen, Guandong 518060

### **Résumé**

Dans ce papier nous relatons du triséleniure d'antimoine ( $Sb_2Se_3$ ) utilisé comme absorbeur pour les dispositifs photovoltaïques. L'intérêt du dopage, des techniques d'élaboration et des traitements thermiques sont mentionnés pour atteindre des rendements de plus de 8%.

### **1. Introduction**

Le triséleniure d'antimoine ( $Sb_2Se_3$ ) est un semi-conducteur V-VI assez répandu sur Terre et non toxique ayant la particularité de posséder une forte absorption optique dans le domaine du visible ( $E_g \sim 1.2$  eV), qui le rend attrayant pour les applications photovoltaïques. Ce matériau cristallise dans une phase orthorhombique et possède une seconde particularité qui est sa très forte résistivité, de l'ordre de  $10^{10} \Omega\text{cm}$ . Ce dernier point peut s'expliquer par une concentration trop élevée de défauts intrinsèques, liée à sa structure cristalline mais également à une concentration trop faible de porteurs de charge.

### **2. Elaboration du $Sb_2Se_3$ pour dispositif photovoltaïque**

L'augmentation de la concentration de porteurs de charge de  $Sb_2Se_3$ , comme nous le montrons, peut être modifiée en utilisant comme dopant des éléments non toxiques tels que l'iode, l'étain, le cuivre, ... A partir de cibles synthétisées au laboratoire par la méthode conventionnelle de fusion-trempe, les couches de  $Sb_2Se_3$ , dopées ou non, sont réalisées par pulvérisation magnétron RF associées à des traitements thermiques. Les premières cellules solaires avec du  $Sb_2Se_3$  sont des homo-jonctions donnant des rendements de 2.6% avec des courants assez élevés ( $J_{sc}=19$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=320$  mV) [1-2].

Associé avec une couche tampon de CdS élaborée par bain chimique, nous avons développé également des traitements thermiques pour le  $Sb_2Se_3$  non dopé, sous un flux de sélénium, pour accroître la tension de circuit ouvert. De même nous montrerons l'influence du dopage par de l'aluminium de cette couche tampon de CdS, sur le courant de court-circuit [3]. Ces résultats sont issus d'une collaboration franco-chinoise et montrent que le rendement est à ce jour de 8.41% ( $J_{sc}=28$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=489$  mV).

### **3. Conclusion**

Dans ce papier, nous avons montré de l'intérêt du dopage du  $Sb_2Se_3$  et du CdS ainsi que des techniques d'élaboration et de traitements thermiques destinés à des dispositifs photovoltaïques.

### **4. Références**

[1] Chen, S., Zheng, Z., Cathelinaud, M., Ma, H., Qiao, X., Su, Z., ... & Zhang, X. (2019). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 203, 110154.

[2] Ren, D., Chen, S., Cathelinaud, M., Liang, G., Ma, H., & Zhang, X. (2020). *Fundamental physical characterization of  $Sb_2Se_3$ -based quasi-homojunction thin film solar cells*. *ACS applied materials & interfaces*, 12(27), 30572-30583.

[3] Luo, Y., Chen, G., Chen, S., Ahmad, N., Azam, M., Zheng, Z., ... & Liang, G. (2023). *Carrier Transport Enhancement Mechanism in Highly Efficient Antimony Selenide Thin-Film Solar Cell*. *Advanced Functional Materials*, 33(14), 2213941.

## Modélisation ab initio des défauts ponctuels : de leurs énergies de formation à leurs impacts sur les propriétés

Camille Latouche<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN  
F-44000 Nantes, France

<sup>2</sup> Institut Universitaire de France (IUF), Paris F-75005, France.

### Résumé

Les défauts constituent l'origine principale de la plupart des propriétés observées dans les matériaux inorganiques. La modélisation ab initio des défauts ponctuels sur les solides, à travers la méthode de la DFT (Density Functional Theory), offre une perspective prometteuse pour comprendre et prédire les propriétés observées telles que la luminescence et la conductivité.

Au cours des dernières années, nous avons élaboré différents protocoles de simulation afin de modéliser, comprendre et rationaliser l'impact des défauts dans les solides. Lors de cette présentation, je me concentrerai particulièrement sur le cas du composé  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , mettant en lumière le rôle crucial des défauts intrinsèques et extrinsèques dans ce matériau de plus en plus étudié, notamment en raison de ses performances honorables dans le domaine du photovoltaïque.<sup>[1]</sup> Si le temps imparti le permet, j'aborderai également des méthodes de calcul permettant de simuler et de prédire la luminescence de matériaux dopés.

### Références

[1] A. Stoliaroff et al. "Deciphering the Role of Key Defects in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , a Promising Candidate for Chalcogenide-Based Solar Cells", *ACS. Appl. Energy. Mater.*, **3**, page 2496-2509, (2020) **1**, page 000–003 (2022)

## Lanthanide Oxysulfide Nanocrystals: a Versatile Family with Tunable Properties

S. Carenco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Sorbonne  
Université, CNRS, 75252 Paris Cedex 05 ; sophie.carenco@sorbonne-universite.fr

### Summary

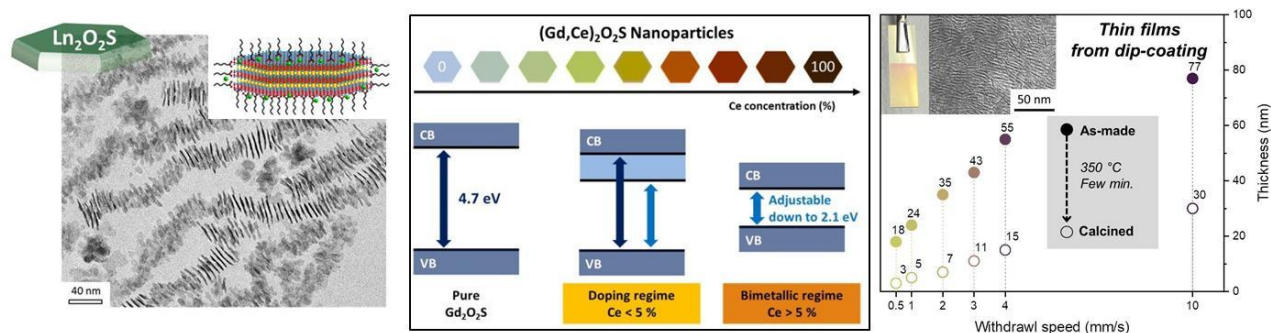
We discuss the colloidal synthesis, detailed characterization and properties of  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  nanocrystals.

### 1. Introduction

Amongst chalcogenides, the family of lanthanide oxysulfide is still under-developed at the nanoscale, despite a strongly established knowledge on the corresponding bulk phases and a range of potential applications in lightening technologies, sensing, photocatalysis and nanomedicine.<sup>[1]</sup>

### 2. Main achievements

To explore their potential, we developed a one-step synthesis for a family of nanoparticles with general formula  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  and versatile lanthanide composition.<sup>[2]</sup> We then investigated the local structure of the nanoparticles, in relation with the presence of sodium in the reaction medium.<sup>[3]</sup> We showed that their bandgap is direct, contrarily to these of the bulk phase. It is tunable based on the cation ratio, from 2.1 eV for  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  to 4.7 eV for  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ .<sup>[4]</sup> Moreover, we examined the influence of the cerium content on the production of reactive oxygen species (ROS) under light.<sup>[5]</sup> From the colloidal suspension, we produced thin films (10 – 135 nm) of optical quality by dip-coating, on silicon, FTO and kapton.<sup>[6]</sup>



**Figure:** (Left) As-synthesized lanthanide 2 nm thick oxysulfide nanoplates. (Middle) Tunable bandgap depending on the cation ratio (2.1 - 4.7 eV). (Right) Optical quality thin films with tunable thickness.

### 3. Perspectives

The toolbox developed for preparing  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  nanocrystals, is now mature enough to explore luminescent compositions and exploit them as powders and films. We also plan to expand it to gain a finer control on the nanoplate width.

### 4. References

- [1] C. Larquet, S. Carenco, *Frontiers in Chem.* **2020**, doi:10.3389/fchem.2020.00179
- [2] C. Larquet, A.-M. Nguyen, M. Ávila-Gutiérrez, L. Tinat, B. Lassalle-Kaiser, J.-J. Gallet, F. Bournel, A. Gauzzi, C. Sanchez, S. Carenco, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14227.
- [3] C. Larquet, D. Carriere, A.-M. Nguyen, T. K.-C. Le, X. Frogneux-Plé, I. Génois, P. Le Griel, A. Gauzzi, C. Sanchez, S. Carenco, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 1131-39
- [4] C. Larquet, A.-M. Nguyen, E. Glais, L. Paulatto, C. Sassoie, M. Selmane, P. Lecante, C. Maheu, C. Geantet, L. Cardenas, C. Chanéac et al., *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 5014-23.
- [5] A.-M. Nguyen, A. E. Pradas del Real, O. Durupthy, S. Lanone, C. Chanéac, S. Carenco, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 422.
- [6] L. Meyniel, C. Boissière, N. Krins, S. Carenco, *Langmuir* **2023**, *39*, 728-738

## Ultrafast Photophysics in doped Metal Chalcogenides Semiconductor Nanocrystals: Applications for Energy Conversion

C.Livache<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole polytechnique,  
Institut Polytechnique de Paris, CNRS UMR 7643, Palaiseau France*

<sup>2</sup> *Chemistry Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos NM,  
USA*

### 1. Introduction

Colloidal Quantum Dots (CQDs) are nanoscale semiconductor particles produced chemically in a solution. Their reduced size makes them sensitive to quantum confinement, which strongly impacts their electronic properties. Metal chalcogenides quantum dots, and in particular cadmium and lead chalcogenides, have been extensively explored for light emission, solar power conversion and photodetection. The improvement of synthetic control now allows functional doping of such materials, opening the way to new studies.

### 2. \*Results

Magnetically-doped colloidal quantum dots (CQDs), and especially Mn-doped CdSe CQDs, have been used for photoemission and catalysis applications thanks to their capability to generate hot carriers<sup>1-3</sup>. Recently, our work have shed light on the mechanisms underlying such processes, demonstrating that Mn:CdSe with resonant spin-exchange interactions feature considerably accelerated Auger recombination rates (down to 300 fs), outpacing carrier cooling and allowing for efficient multiple-step Auger photoemission<sup>4</sup>.

Carrier multiplication (CM) is akin to an inverse Auger relaxation process whereby the kinetic energy of a carrier relaxes *via* generation of additional electron-hole pairs (excitons)<sup>5</sup>. The ultrafast character of spin-exchange Auger in Mn:CdSe hence led us to design a system that could take advantage of such accelerated Auger rates for CM, exploiting not direct but spin-exchange Coulomb interactions in manganese-doped core/shell PbSe/CdSe quantum dots (QDs). In these structures, CM occurs via two spin-exchange steps, and we demonstrate that the observed process benefits from the extremely fast rate of spin-exchange interactions and favorable energy gradients in the Mn:PbSe/CdSe CQDs that promote generation of biexcitons and simultaneously hinder competing relaxation pathways. As a result, the developed nanostructures demonstrate an almost three-fold enhancement of the CM yield versus undoped CQDs at near-CM-threshold energies.

### 3. Conclusion

These observations indicate a significant potential of spin-exchange interactions in magnetically doped CQDs as a highly effective driver of CM for applications in advanced photoconversion<sup>6</sup>

### 4. Référence

- (1) Beaulac, R.; Archer, P. I.; van Rijssel, J.; Meijerink, A.; Gamelin, D. *R. Nano Lett.* **2008**, *8*, 2949–2953.
- (2) Singh, R.; Liu, W.; Lim, J.; Robel, I.; Klimov, V. I. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, 1–7.
- (3) Orrison, C.; Meeder, J. R.; Zhang, B.; Puthenpurayil, J.; Hall, M. B.; Nippe, M.; Son, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10292–10300.
- (4) Livache, C.; Kim, W. D.; Jin, H.; Kozlov, O. V.; Fedin, I.; Klimov, V. I. *Nat. Photonics* **2022**, *16*, 433–440.
- (5) Klimov, V. I. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2014**, *5*, 285–316.
- (6) Jin, H.; Livache, C.; Kim, W. D.; Diroll, B. T.; Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *Nat. Mater.* **2023**, *22*, 1013–1021.



**GDR** Groupement  
de recherche

**CHALCO**

Matériaux chalcogénures :  
Recherche, Développement et Innovation

# Workshop Énergie Élaboration

**Mercredi 29 mai**

---

## Exploratory research of new polar chalcogenides and some thermoelectric related material science

Franck Gascoin

*Laboratoire CRISMAT UMR 6508 CNRS ENSICAEN, 6 boulevard du Maréchal Juin, 14050*

*Caen Cedex 04, France.*

As John Corbett wrote “It is always difficult to predict the unimaginable”, hence the endless need for exploratory research. Closely associated to this research, the serendipitous discovery of interesting and first-class physical properties, including thermoelectric properties, is also at stake. We have thus embarked in the systematic exploration of different intermetallic systems.

In order to “force the chance”, we do not have any restriction on the choice of the elements used, thus we consider that toxicity or cost are irrelevant issues at this stage. Rather, we focused on required structure – properties relationships in order to maximize the probability to obtain interesting transport properties. Features that fit that bill are numerous, but essentially, complex structure and a clear separation between the anionic and cationic sub-networks are amongst our prerequisites.

In this contribution, results of our systematic exploration will show that in certain systems (selenides and tellurides), thermal and electronic transport properties are promising and that the richness of these systems probably still hides good thermoelectric materials.

In a second part, some aspects of our research on thermoelectric materials will be shortly highlighted.

## Advancing Chalcogenide Materials Efficiency through AI-Driven Studies

F. Pawula<sup>1,2,3</sup>, L. Abbassi<sup>1,2</sup>, M. Hamitouche<sup>1,2</sup>, C. Bourgès<sup>2</sup>, G. Lambard<sup>3</sup>, T. Mori<sup>2</sup>,  
D. Berthebaud<sup>1</sup> and J.-F. Halet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS-Saint-Gobain-NIMS, IRL 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, 305-0044, Japan.

<sup>2</sup> WPI-MANA, National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, 305-0044, Japan.

<sup>3</sup> Data-driven Materials Design Group, Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, 305-0044, Japan

### Résumé

#### 1. Introduction

Chalcogenides offer promising potential for energy harvesting and conversion technologies, e.g. thermoelectric material. This presentation introduces an approach utilizing artificial intelligence (AI) techniques to improve in an efficient manner the relevant properties of chalcogenides, illustrated with three examples.

#### 2. Description

Firstly, by employing AI-driven optimization algorithms, we explore the intricate interplay of process parameters in GeTe synthesis, aiming to enhance the figure of merit ZT. The integration of active learning methodologies allows for adaptive experimentation, accelerating the discovery of optimal synthesis conditions while minimizing resource consumption. Secondly, our study extends to kesterite compounds, where we investigate stoichiometry variations to elucidate their impact on thermoelectric properties. Through active learning coupled to Bayesian optimization, we navigate the vast compositional space to identify compositions with enhanced electrical conductivity and reduced thermal conductivity. Lastly, we studied Mo-cluster compounds, utilizing AI-based compositional analysis to unveil the intricate relationships between chemical composition and thermoelectric efficiency. By elucidating the role of cluster size, distribution, and chemical environment, we aim to engineer tailored compositions with maximized Seebeck coefficient.

#### 3. Conclusion

This interdisciplinary approach allows for potential understanding of chalcogenide materials and pave the way for the efficient development of next-generation chalcogenide-based devices contributing to the global effort for addressing pressing energy challenges.



## Advantages and Challenges of Electroplating Chalcogenide Materials for Energy Applications:

### Focus on Te-based and Se-based Materials.

N. Stein<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-57000 Metz, France

#### Résumé

*Advantages of electrochemical processing have renewed interest in thermoelectric technology since the early 1990s. Electrodeposition has a competitive edge over physical processes due to cost effective operation and its capability to accurately tune the composition and morphology of compounds by adjusting the electro-chemical parameters. In this presentation, I will briefly introduce some results obtained in our group for Telluride-based compounds and its ternary derivatives and more recently SnSe.*

*For Bismuth telluride compounds, we've developed various synthesis methods producing films with different stoichiometries:  $Bi_{2-x}Te_{3+x}$  and ternaries,  $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$  and  $(Bi_{1.5}Sb_{0.5})_3$  with unique transport and electronic properties. Films are synthesized in acidic solutions using potentiostatic or galvanostatic methods, with constant or pulsed polarization to finely control composition, microstructure and thickness [1]. Electroplating flexibility is advantageous for nanostructuring, demonstrated in nanowire synthesis, offering reduced thermal conductivity but challenges like decreased Seebeck coefficients and high contact resistances [2]. More recently, we have developed an original synthesis strategy to obtain, in ionic liquid, self-supported electrodeposited nanowires of single-crystal tellurium [3]. We have shown that, through simple additional chemical reactions, it is possible to transform them into thermoelectric binary compounds  $Ag_2Te$  [4] and  $Cu_7Te_4$  [5] while preserving single-crystal nature*

*To explore less costly and toxic alternatives to Tellurium-based compounds, we're now investigating abundant Sn-based chalcogenides. Polycrystalline SnSe films are known for their optical and electrical properties in photovoltaic conversion. We've explored using sodium oxalate as a complexing agent to stabilize Sn(II) and Se(IV) baths [6]. Additionally, we propose a unique approach to tailor SnSe film morphology, optical properties, and microstructure by varying pulse duration during electrodeposition. [7].*

#### Référence

- [1] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J. M. Lecuire Journal of Crystal Growth. 2005, 277, 274-283.
- [2] A. Danine, J. Schoenleber, J. Ghanbaja, F. Montaigne, C. Boulanger, N. Stein Electrochimica Acta. 2018, 279, 258-268.
- [3] L. Thiebaud, S. Legeai, N. Stein Electrochimica Acta. 2016, 197, 300-306.
- [4] K. Al Hokayem, J. Ghanbaja, S. Michel, S. Legeai, N. Stein Materials Chemistry and Physics. 2022, 289, 126487.
- [5] K. Al Hokayem, L. M. Adam, J. Ghanbaja, A. Redjaïmia, E. Haye, S. Michel, S. Legeai, N. Stein Materials Chemistry and Physics. 2024, 318, 129239.
- [6] M. De Vos, A. Danine, L. Adam, S. Diliberto, O. Caballero-Calero, M. Martín-González, L. Péter, A. Csík, V. Kálmán, L. Philippe, D. Osenberg, P. Al-Alam, G. Pernot, D. Lacroix, N. Stein Journal of the Electrochemical Society. 2020, 167, 162502.
- [7] M. De Vos, A. Zimmer, M. Toledo, J. Ghanbaja, E. Haye, G. Pernot, D. Lacroix, N. Stein Applied Surface Science. 2023, 621, 156845.

## Optimization of thermoelectric properties of misfit layered sulphide (LaS)<sub>1.14</sub>(NbS<sub>2</sub>) by compositional tuning.

Divyesh PARMAR<sup>1</sup>, Cédric BOURGÈS<sup>2</sup>, Phillipe DENIARD<sup>1</sup>, Olivier HERNANDEZ<sup>1</sup>, Catherine GUILLOT-DEUDON<sup>1</sup>, Jean-Claude CRIVELLO<sup>3</sup>, Takao MORI<sup>2</sup>, Laurent CARIO<sup>1</sup>, Stéphane JOBIC<sup>1</sup> and David BERTHEBAUD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France.

<sup>2</sup>National Institute for Materials Science (NIMS), WPI-MANA, 1-1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan.

<sup>3</sup>CNRS-Saint-Gobain-NIMS, IRL 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan.

Email ID: divyesh.parmar@cnsr-immn.fr

Abstract:

Thermoelectric (TE) materials, which allow the conversion of heat into electricity, are promising candidates as one of the sustainable energy conversion technology. The conversion efficiency of the TE material as a function of temperature, known as the figure of merit  $ZT$ , depends on the Seebeck coefficient ( $S$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ), and thermal conductivity ( $\kappa$ ). In this work, we have optimized the thermoelectric performance of misfit layered sulfide, (LaS)<sub>1.14</sub>(NbS<sub>2</sub>), by tuning the composition of the system. The solid solution, (La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>S)<sub>z</sub>(NbS<sub>2</sub>) " where  $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$  " have been synthesized by sulfurization of a mixture of binary oxide under the flowing of H<sub>2</sub>S gas at high temperature (1000 °C) and later consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS) process. The uniaxial load used during the sintering procedure induced a partial texturing of the natively anisotropic grain morphology of the misfit samples. Consequently, the TE properties have been measured in the perpendicular (in plane) and parallel (out-plane) direction to the pressing direction in order to confirm the texturing effect. The Seebeck coefficient and resistivity measurements showed a positive value indicating  $p$ -type semiconducting behaviour agreed with the hole as major charge carrier. Besides, the influence of the texturing has been highlighted through the high anisotropy in the electrical and thermal properties. In the in-plane direction, the increase in Ce concentration in the system yields lower lattice thermal conductivity in the system and the figure of merit ( $ZT$ ) has been optimized from 0.102 ( $x = 0$ ) to 0.133 ( $x = 1$ ) at 773 K.

## Exploratory synthesis of new metal chalcogenides for photocatalytic applications by high temperature solid-state chemistry

Adel MESBAH

Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France

### 1. Introduction

Metal chalcogenides are considered as good candidates to be used as electro-photocatalysts for hydrogen production (HER) during water splitting or selective oxidation of organic molecules owing to their ability to be efficient in the visible light region.[1] Despite recent advances in theoretical calculations and the advent of Machine learning techniques, it remains very difficult to predict the possible existence of new compounds, particularly new structure types, and also predict their potential physical properties. As Hoffmann remarked “...until you synthesize that molecule, no one can study its properties. The synthetic chemist is quite in control.” Hence, exploratory chemistry remains an indispensable tool that the solid-state chemist uses to discover new classes of materials with diverse structures.

A typical high-temperature solid-state method involves the reaction of pure elements or their binary phases at high temperatures inside an evacuated and sealed carbon-coated fused silica tube. Moreover, a flux (usually a halide salt) could be employed to synthesize suitable sized single crystals for anisotropic physical property measurements. Despite the huge amount of the reported compounds, exploratory chemistry of some ternaries, quaternaries remained difficult. For example, the synthesis of compounds associating an alkaline-earth element and a chalcogen produces frequently the analogue binary BaQ (Q=S, Se, Te). In the past decades we developed a chemistry based on the use of barium or strontium as a reactant and a flux in the same time owing to their relatively low melting point (below 800°C). Such approach led to the synthesis of more than a hundred of new compounds of inorganic metal chalcogenides having different metals in their structures from transition metals and actinides.[2] We can cite the case of the compounds  $Ba_2ZnQ_3$  (figure 1),[3]  $CsBa_5Ti_2Se_9Cl$ ,[4]  $CsBaVS_4$ [5] exhibiting interesting electronic properties in terms of their use as photocatalysts for hydrogen production.

### 3. Conclusion

The use of alkaline-earth elements as a flux and reactant in the same time offers a tremendous number of possibilities to synthesis new alkaline-earth metal chalcogenides in association with transition metals and actinides. This synthesis protocol was used successfully to discover new metal chalcogenides to be used as photocatalyst

### 4. Références

1. Yin, J., et al., *Optimized Metal Chalcogenides for Boosting Water Splitting*. *Advanced Science*, 2020. **7**(10): p. 1903070.
2. Mesbah, A., J. Prakash, and J.A. Ibers, *Overview of the crystal chemistry of the actinide chalcogenides: incorporation of the alkaline-earth elements*. *Dalton Transactions*, 2016. **45**(41): p. 16067-16080.
3. Prakash, J., et al., *Two new ternary chalcogenides  $Ba_2ZnQ_3$  (Q = Se, Te) with chains of  $ZnQ_4$  tetrahedra: syntheses, crystal structure, and optical and electronic properties*. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, 2016. **71**(5): p. 425-429.
4. Mesbah, A., et al., *Syntheses, crystal structures, and optical properties of  $CsBa_5Ti_2Se_9Cl$  and  $CsBa_2Cl_5$* . *Journal of Solid State Chemistry*, 2017. **253**: p. 258-262.
5. Mesbah, A., et al., *Syntheses, crystal structure, and electronic properties of the five  $ABaMQ_4$  compounds  $RbBaPS_4$ ,  $CsBaPS_4$ ,  $CsBaVS_4$ ,  $RbBaVSe_4$ , and  $CsBaVSe_4$* . *Journal of Solid State Chemistry*, 2016. **233**: p. 217-220.

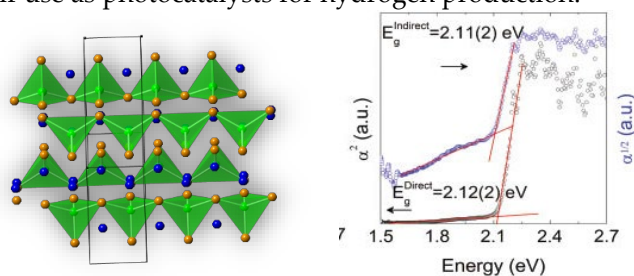


Figure 1. Projection of the crystal structure of the  $Ba_2ZnQ_3$  compounds, and Optical absorption spectrum of a  $Ba_2ZnTe_3$

## Ambipolarity of 0D and 2D chalcogenides and chalcogenides: towards new compounds for photocatalysis

A Renaud<sup>1</sup>, T. Lappi<sup>1,2</sup>, A. Belhcen<sup>3</sup>, M. T. Caldes<sup>3</sup>, C. Guillot-Deudon<sup>3</sup>, S. Jobic<sup>3</sup>, N. Naumov<sup>2</sup>, S. Cordier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

<sup>2</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3 Acad. Lavrentiev pr., 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

...

Ambipolar materials are a class of compounds that can intrinsically transport and transfer charge carriers, holes and electrons, simultaneously in a comparable manner.<sup>[1]</sup> Unlike conventional unipolar semiconductors in which one type of charge carrier is predominant, ambipolar materials can exhibit both p-type and n-type characteristics within a single device, making them attractive materials for many different fields of application such as the conversion of solar light.<sup>[2,3]</sup> This ambipolar property is poorly referenced in the literature since only a few materials such as semiconductor polymers, carbon nanotubes, 2D materials or hybrid organic-inorganic perovskites are reported to exhibit this type of electronic behavior.<sup>[1,3]</sup> These remarkable intrinsic physical properties result from their specific electronic structures which are not only linked to the chemical compositions but also to the effects of morphology and size.<sup>[1,3]</sup>

More recently, intriguing photoelectronic properties, comparable to ambipolar properties, have been demonstrated on two new families of compounds, molecular transition metal cluster halides and chalcogenides (0D)<sup>[4-6]</sup> and copper-gallium-indium lamellar chalcogenides (2D).<sup>[7]</sup>

This presentation will be focused on the study of the optoelectronic properties by electrochemical and spectroscopic methods of these two families of 0D and 2D compounds. It will question the ambipolar properties, their origin, the link with the dimensional restriction as well as their control *via* the design of layers to form photoelectrodes and the potential interests in terms of photoconductivity for the solar energy conversion applications, and more specifically for the photocatalysis.

### References

- [1] Y. Ren *et al.*, Smart Materials Series, RSC, 1-13 (2020).
- [2] S. Z. Bisri *et al.*, *Adv. Mater.*, 26, 1176-1199 (2014).
- [3] G. Giorgi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 3, 8981-8991 (2015).
- [4] A. Renaud *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 1347-1354 (2022).
- [5] T. Lappi *et al.*, *Sol. RRL*, 2201037 (2023).
- [6] T. Lappi *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, DOI: 10.1039/D3TC04635D (2024).
- [7] A. Belhcen *et al.*, *Electrochimica Acta*, in submission



**GDR** Groupement  
de recherche

**CHALCO**

Matériaux chalcogénures :  
Recherche, Développement et Innovation

# 3<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques

**Jeudi 30 mai**

## **Sources lasers moyen-infrarouges fondées sur des fibres en verres de chalcogénures et application à la spectroscopie du méthane**

I. Tiliouine<sup>1</sup>, R. Bizot<sup>2</sup>, Y. Leventoux<sup>1</sup>, L. Ferhat<sup>1</sup>, M. Jedidi<sup>1</sup>, C. Jimenez<sup>1</sup>,  
F. Désévéday<sup>2</sup>, P. Mathey<sup>2</sup>, B. Kibler<sup>2</sup>, F. Smektala<sup>2</sup>, S. Février<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Université de Limoges, XLIM, UMR CNRS 7252, Limoges*

<sup>2</sup> *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-UFBC, Dijon*

### **Résumé**

*Ce papier détaille la réalisation de sources supercontinuum infrarouges fondées sur des fibres en verres de chalcogénures. Les sources réalisées présentent une brillance largement supérieure à celle des synchrotrons de troisième génération. Leur potentiel est illustré par la détection de méthane à faible concentration dans des fibres creuses.*

### **1. Introduction**

Les fibres en verres de chalcogénure constituent la plate-forme la plus avancée pour la génération de supercontinuum (SC) infrarouge. Ces fibres sont généralement pompées dans l'IR moyen par des oscillateurs paramétriques optiques femtosecondes. Cette approche est efficace en terme d'étendue spectrale mais rend les sources relativement encombrantes. Nous présentons ici une architecture alternative de SC infrarouge où les fibres en verre de chalcogénure sont pompées par un laser à fibre.

### **2. Résultats**

Nous avons récemment développé des sources d'impulsions femtosecondes accordables entre 2,2  $\mu\text{m}$  et 4,5  $\mu\text{m}$  en exploitant l'effet d'auto-décalage en fréquence des solitons dans des fibres en verre de germanate ou en verres fluorés [1-3]. Ces sources ont été exploitées pour la génération de SC infrarouge dans des fibres de chalcogénure. Grâce à sa bonne stabilité, ce supercontinuum nous a permis de détecter une concentration de méthane de 22 ppm en monitorant la raie fondamentale d'absorption vibrationnelle de ce gaz à 7650 nm. Parallèlement à ces travaux, la versatilité des sources impulsives femtosecondes est démontrée par la génération de supercontinuum dans des guides d'onde semiconducteurs.

### **3. Conclusion**

Dans ce papier, nous avons montré que des sources SC infrarouge entièrement constituées de fibres optiques peuvent être utilisées pour la détection du méthane à 7,65  $\mu\text{m}$ .

### **4. Références**

- [1] H. Delahaye, J.-T. Gomes, L. Lavoute, D. Gaponov, N. Ducros, S. Février, "Generation of 35 kW peak power 80 fs pulses at 2.9  $\mu\text{m}$  from a fully fusion-spliced fiber laser," *Opt. Lett.* **44**, 2318 (2019).
- [2] I. Tiliouine, H. Delahaye, G. Granger, Y. Leventoux, C. Jimenez, V. Couderc, and S. Février, "Fiber-based source of 500 kW mid-infrared solitons," *Opt. Lett.* **46**, 5890 (2021).
- [3] I. Tiliouine, G. Granger, C. E. Jimenez-Durango, Y. Leventoux, B. Wetzel, V. Couderc, and S. Février, "Two-octave spanning supercontinuum from a 4.53  $\mu\text{m}$  fiber-based laser," *Results in Physics*, 106326 (2023).

## Combinaison de fibres optiques effilées en verre de chalcogénure pour la génération de supercontinuum et la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen

E. Serrano<sup>1</sup>, D. Bailleul<sup>1</sup>, C. Boussard-Plédel<sup>2</sup>, D. Le Coq<sup>2</sup>,  
F. Désévéday<sup>1</sup>, F. Smektala<sup>1</sup>, B. Kibler<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR6303 CNRS-UB, Dijon

<sup>2</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Rennes

### Résumé

Nous démontrons expérimentalement que la combinaison de simples fibres effilées en verre de chalcogénure permet de générer efficacement un supercontinuum dans l'infrarouge tout en permettant des mesures de spectroscopie d'absorption par ondes évanescentes.

### 1. Introduction

La spectroscopie par ondes évanescentes sur fibre (FEWS) est une technique utilisée pour l'analyse des compositions chimiques [1,2]. Une des principales limitations est la faible puissance de la source de lumière utilisée dans l'infrarouge moyen et couplée dans la fibre (typiquement issue d'un corps noir). Le but de ces travaux est de combiner sur fibre à la fois la génération d'un supercontinuum (SC) à partir d'un laser femtoseconde et la partie capteur.

### 2. Partie expérimentale

Nous présentons les travaux effectués sur la génération de SC avec des fibres en Te-As-Se ainsi que des mesures de spectroscopie. Une des fibres spéciales développées permet de cumuler la fonction de génération de nouvelles fréquences via une section effilée [3], ainsi que la partie capteur FEWS avec une deuxième section effilée mise en forme dans la continuité de la fibre, comme résumé par la Figure 1. Un spectre SC s'étalant de 2 à 12  $\mu\text{m}$  est généré dans la première section avec une puissance moyenne de 6 mW à une cadence de 100 kHz.

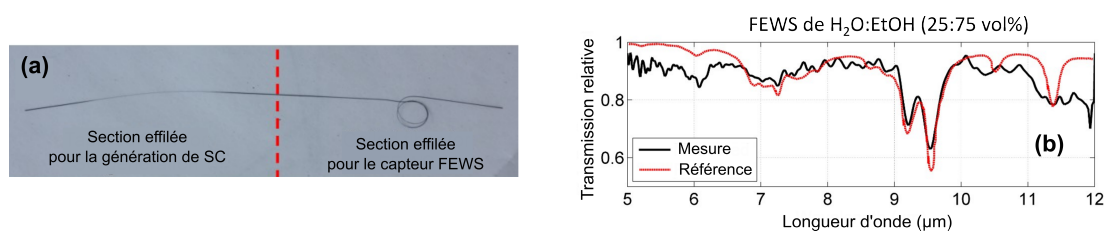


Figure 1 – (a) Fibre TAS avec deux sections effilées. (b) Détection de l'éthanol (en rouge absorption théorique).

### 3. Conclusion

Nos résultats démontrent la possibilité de combiner simultanément deux fonctions optiques (une conversion de fréquence non-linéaire large bande et un capteur linéaire FEWS) dans l'infrarouge moyen sur une seule et même fibre et une potentielle montée en puissance.

### 4. Références

1. V. Ruddy, B. D. MacCraith, and J. A. Murphy, "Evanescent wave absorption spectroscopy using multimode fibers," *Journal of Applied Physics* **67**, 6070–6074 (1990).
2. S. Cui, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, and B. Bureau, "Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16  $\mu\text{m}$ ," *Opt. Express* **22**, 21253 (2014).
3. E. Serrano, D. Bailleul, F. Désévéday, G. Gadret, P. Mathey, P. Béjot, A. Nakatani, T. Cheng, Y. Ohishi, B. Kibler, and F. Smektala, "Multi-octave mid-infrared supercontinuum generation in tapered chalcogenide-glass rods," *Opt. Lett.*, *OL* **48**, 5479–5482 (2023).

## Chalcogenide Glass fibers for MIR laser applications

Mariel Ledesma \* 1, Catherine Boussard-Pledel , Virginie Nazabal , Johann Troles ,  
and David Le Coq

*<sup>1</sup>ISCR – Université de Rennes – France*

### Résumé

The importance of Mid-Infrared (MIR) radiation sources has been demonstrated in different application domains, such as medicine, environmental, security, and defense. The development of a fiber laser in the mid-infrared could be the key component that covers all the requirements to be used for such applications. In this communication we will focus on the initial phase of this research with an emphasis on the synthesis and purification of the components to manufacture the fiber.



## Fibre en verre de chalcogénure bio-fonctionnalisée en tant que capteur moyen infrarouge : suivi cinétique de l'interaction streptavidine-biotine.

Rayan Zaiter<sup>1,\*</sup>, Frédéric Adamietz<sup>1</sup>, Frédéric Désévéday<sup>2</sup>, Clément Strutynski<sup>2</sup>, Damien Bailleul<sup>2</sup>, Frédéric Smektala<sup>2</sup>, Thierry Buffeteau<sup>1</sup>, Luc Vellutini<sup>1</sup>, Marc Dussauze<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, Université de Bordeaux, 351 cours de la Libération, Talence Cedex 33405, France

<sup>2</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, Dijon

\*rayan.zaiter@u-bordeaux.fr, marc.dussauze@u-bordeaux.fr

### Résumé

Dans le but de réaliser de la spectroscopie d'onde évanescente fibrée (FEWS) dans l'infrarouge (IR), des fibres optiques en verre de chalcogénure ont été réalisées. Celles-ci sont ensuite taperisées et fonctionnalisées pour exacerber leurs capacités de détection d'espèces biologiques.

### 1. Introduction

En raison de leurs propriétés optiques uniques, les verres de chalcogénure sont incontournables pour la conception de système optique reposant sur la détection de l'empreinte spectrale IR des espèces chimiques ou biologiques. L'aptitude au fibrage de ces matériaux rend possible la spectroscopie par onde évanescente fibrée dont nous améliorons la sensibilité en fonctionnalisant la surface de la fibre [1, 2].

### 2. Résultats

La réactivité de la fonction sulfhydryle (S-H) [3] a permis la biotinylation de la surface d'une fibre Ge-S-Sb au niveau de la zone taperisée (Fig. 1). L'interaction Biotin-streptavidine (protéine à forte affinité pour la biotine) est ensuite étudiée par FEWS. Des mesures cinétiques effectuées sur fibres avec ou sans fonctionnalisation démontrent la bio-sélectivité des fibres fonctionnalisées. L'enrichissement en protéine au voisinage de la surface de la fibre permet une amélioration significative de la limite de détection.

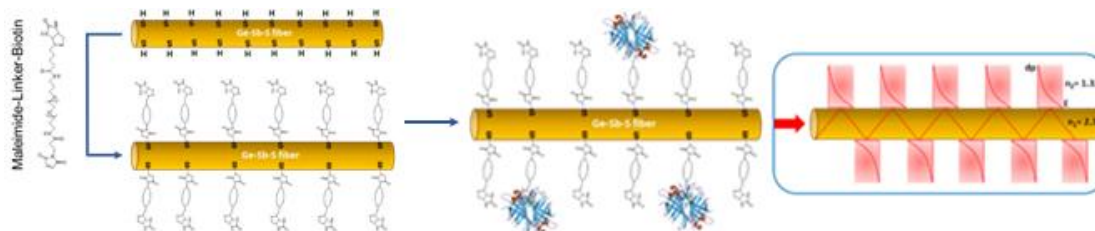


Fig. 1. (gauche) Surface de fibre biotinylée par fonctionnalisation à base de maléimide des groupes sulfhydryle, (milieu) surface fonctionnalisée en présence de Streptavidine. (droite) Représentation schématique de la technique FEWS

### 3. Conclusion

Nous montrerons que ce procédé permet une détection de faibles concentrations en streptavidine, de l'ordre de 10 ppb.

### 4. Référence

- [1] B. Bureau, C. Boussard, S. Cui, R. Chahal, M. L. Anne, V. Nazabal, et al., "Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing," *Optical Engineering*, vol. 53, no. 2, p. 027101, Feb. 2014.
- [2] C. Yang, X. Wang, J. Su, and S. Dai, "Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with ge20se60te20 glass-tapered fiber," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018.
- [3] R. Alvarado, N. Al-Hajj, M. Chazot, T. Buffeteau, L. Vellutini, and M. Dussauze, "Strategies for the surface biofunctionalization of sulfur-based chalcogenide infrared optical glasses," *Applied Surface Science*, vol. 573, p. 151589, 2022.

## Rare earth-based semiconducting nanocrystalline colloids

Guillaume Gouget,<sup>†</sup> Emanuele Marino,<sup>†</sup> Alexandre C. Foucher,<sup>∇</sup> Morgane Pellerin,<sup>‡</sup> Rabih Al Rahal Al Orabi,<sup>∇</sup> Lauriane Pautrot-D'Alençon,<sup>‡</sup> Thierry Le Mercier,<sup>‡</sup> Eric A. Stach<sup>∇,Δ</sup> and Christopher B. Murray<sup>\*,†,∇</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104, United States

<sup>‡</sup>Solvay, Research and Innovation Center Paris, F-93308, Aubervilliers, France

<sup>∇</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104, United States

<sup>Δ</sup>Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104, United States

Nanocrystals (NCs) with luminescent rare earth (RE) ions are attractive for their potential applications in several fields such as bio-imaging, light-emitting displays, anti-counterfeiting technologies, telecommunication, lasing, and high-energy photon detection. The narrow absorption cross-section of RE ions is a major drawback for their photoluminescence (PL) efficiency. Semiconducting NCs as RE hosts are attracting for broadband sensitization of RE PL in the visible range,<sup>1-4</sup> with tunable absorption range depending on size and shape of NCs in the quantum-confined regime.

RE chalcogenides would be ideal host nanostructures, with high insertion rates of RE emitters and bandgap energies between 1.6 and 2.9 eV in the sulfides of the lanthanide series. Bulk RE sulfides are diverse by means of composition, with RE +2 and/or +3 valences and S -2 and/or -1 valences stabilized among the various structures. However, europium monosulfide is the only representative stabilized as colloidal dispersions of NCs to date. New synthetic routes to RE chalcogenides NCs with controlled compositions, sizes and shapes are necessary to develop technologies based on photoluminescent RE ions sensitized by semiconducting NCs.

We present an original synthesis of colloidal RE sulfide NCs, based on the reaction of RE iodides and elemental sulfur or (bis-trimethylsilyl)sulfide ((TMS)<sub>2</sub>S) in oleylamine. Mono-, sesqui- and disulfide NCs are isolated, as demonstrated with EuS, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and LaS<sub>2</sub>. Phase speciation at the nanoscale between γ-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and LaS<sub>2</sub> relies on the choice of sulfur source. LaS<sub>2</sub> nanoellipsoids and nanoplates are obtained with thickness down to 2.8 nm. Size- and shape-dependent light absorption are characterized for EuS, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and LaS<sub>2</sub>. We observe that Er<sup>3+</sup> PL at 663 nm is excited in 10 % Er-doped La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> NCs *via* absorption of La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> semiconducting host from 390 to 450 nm.

These results should attract interest for applications relying on sensitized RE PL and motivate future works to stabilize diversified compositions and morphologies of RE chalcogenides as colloidal NCs.

- (1) Bol, A. A.; van Beek, R.; Meijerink, A. On the Incorporation of Trivalent Rare Earth Ions in II–VI Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1121–1126.
- (2) Chengelis, D. A.; Yingling, A. M.; Badger, P. D.; Shade, C. M.; Pétoud, S. Incorporating Lanthanide Cations with Cadmium Selenide Nanocrystals: A Strategy to Sensitize and Protect Tb(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16752–16753.
- (3) Martín-Rodríguez, R.; Geitenbeek, R.; Meijerink, A. Incorporation and Luminescence of Yb<sup>3+</sup> in CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13668–13671.
- (4) Creutz, S. E.; Fainblat, R.; Kim, Y.; De Siena, M. C.; Gamelin, D. R. A Selective Cation Exchange Strategy for the Synthesis of Colloidal Yb<sup>3+</sup>-Doped Chalcogenide Nanocrystals with Strong Broadband Visible Absorption and Long-Lived Near-Infrared Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11814–11824.

## Electrical control of PCM crystallinity for reconfigurable nanophotonics

C. Laprais<sup>1</sup>, N. Baboux<sup>1</sup>, L. Berguiga<sup>1</sup>, G. Saint-Girons<sup>1</sup>, S. Cueff<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Nanotechnologies de Lyon, UMR 5270 CNRS, Ecole Centrale Lyon,  
INSA Lyon, Université de Lyon, CPE Lyon, Lyon, France

### Summary

*Phase change materials (PCM) have gained tremendous interest for active nanophotonics. Their significant change of optical properties upon the amorphous to crystalline reversible transition is used for tuning devices' response. Among the various methods for achieving the phase transition, we focus on the most promising one: the electrical switch. We perform the electrical crystallization of both a common and a low loss PCM (respectively, GST and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) and demonstrate not only the full transition between the crystalline and amorphous state, but also the partial multi-level crystallization.*

Nanophotonics is a booming field allowing a full control of light matter interactions at the nanoscale. Yet, as of today, most devices are passive, and achieving tunability would unlock the potential of nanophotonics for applications like display devices, LiDAR, telecommunications, ... In this regard, chalcogenide phase change materials (PCM) have emerged as a highly promising active media. They exhibit a rapid, reversible and non-volatile phase transition between their amorphous and crystalline states, presenting significant changes in their optical properties. Standard PCM such as GST have been widely used as simple on-off switches and benefit from one of the largest refractive index modulations compared to alternative tuning mechanisms. However, their high optical losses make them unsuitable for the visible and near infrared ranges. To address this issue, a new class of emerging "low loss PCM" was recently developed [1]. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is one of these PCM, it presents exciting properties: a vanishing absorption beyond 780 nm and a high refractive index contrast ( $\Delta n=1$ ), but its phase transition is not well controlled at the device level [2]. Additionally, recent years have witnessed a shift in trend towards prioritizing multi-level phase transition rather than using PCMs as traditional binary switch. While the partial crystallization of un-patterned PCM films has been demonstrated [3], there is still a lack of reports when it comes to control it reversibly at the device scale. Among the various methods to induce a local phase change, the electrical switch is the most promising route for PCM integration on industrial platforms.

Therefore, in this work, we focus on the electrical multi-level crystallization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and GST. Specifically, we use metallic micro-heaters (mheaters) to crystallize, via joule heating, both PCM deposited on top of the mheater. After discussing the mheaters optimization, we show that, by choosing the appropriate voltage and duration of electrical pulses, we can sequentially crystallize the PCMs and thus control the devices' reflectivity. In the case of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, we also discuss the control of the crystal growth, from the current intensity and direction. These results open up new opportunities for various applications like on-demand reconfigurable pixels in nanophotonic devices.

### References

- [1] E. Mikheeva, et al., "Space and time modulations of light with metasurfaces: recent progress and future prospects.", ACS photonics, (2022)
- [2] T. Cao, M. Cen., "Fundamentals and Applications of Chalcogenide Phase Change Material Photonics," Advance Theory Simulations, (2019)
- [3] A. Taute, et. al., "Programming multilevel crystallization states in phase-change-material thin films", Optical materials express, (2023)

## Praseodymium-doped $\text{Ge}_{20}\text{In}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ films based on argon plasma co-sputtering for infrared-luminescent integrated photonic circuits

T. Ghanawi<sup>1</sup>, F. Starecki<sup>1</sup>, M. Baillieul<sup>2</sup>, A. Hammouti<sup>3</sup>, J. Lemaitre<sup>3</sup>, J. Gutwirth<sup>2</sup>, A. Benardais<sup>1</sup>, S. Šlang<sup>2</sup>, J. Charrier<sup>3</sup>, L. Bodiou<sup>3</sup>, P. Nemeč<sup>2</sup>, V. Nazabal<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Université de Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226, F-3500 Rennes, France

<sup>2</sup> Department of Graphic Arts and Photophysics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

<sup>3</sup> Univ Rennes, CNRS, FOTON, UMR 6082, ENSSAT, Lannion, France

\* [virginie.nazabal@univ-rennes.fr](mailto:virginie.nazabal@univ-rennes.fr)

### Résumé

*This paper resumes the mid-IR luminescence of  $\text{Ge}_{20}\text{In}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  co-sputtered thin films.*

### 1. Introduction

Chalcogenide glasses represent a real boon for the whole range of passive and active photonic applications within the traditional and emerging technology platforms. They combine several optical properties enabling their use as infrared optical media.

### 2. Materials and methods

Amorphous praseodymium-doped  $\text{Ge}_{20}\text{In}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  thin films were deposited by radio-frequency magnetron co-sputtering using an Argon plasma whose depositions parameters were optimized for chalcogenides materials. Then, these co-sputtered amorphous chalcogenides thin films were cleaved onto waveguides using photolithography and plasma-coupled reactive ion etching techniques. The influence of rare earth concentration within those thin films on their optical properties was investigated. At 1.55  $\mu\text{m}$  pumping wavelength, the mid-infrared luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  from 2.5 to 5.5  $\mu\text{m}$  was clearly demonstrated for this germanium-, antimony-, indium- and selenium-based chalcogenide material. A varied set of channel widths and doping ratios was tested. Raman Scattering Spectroscopy was performed on thin films deposited on BK7 or Si/SiO<sub>2</sub> substrates and Chemical Composition Analysis on samples taken just aside the etched part of the thin films used for luminescence experiments.

### 3. Conclusion

In this paper, the  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{Ge}_{20}\text{In}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  waveguides deposited by the cosputtering technique proved to be an efficient medium for MWIR luminescence generation. Fabricated doped films show broad SWIR and MWIR luminescence bands that could be used for chemical sensing purposes. In addition, these results open an important question of using In instead of Ga traditionally used for chalcogenides matrices exhibiting rare earth fluorescence phenomenon.

### 4. Reference

Starecki, F., et al., Praseodymium-Doped Ge<sub>20</sub>In<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>Se<sub>65</sub> Films Based on Argon Plasma Cosputtering for Infrared-Luminescent Integrated Photonic Circuits. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024. 16(4): p. 5225-5233.

## **Umicore IR Glass : une passerelle entre académie et industrie pour l'innovation**

Frédéric Charpentier

*Umicore IR Glass, ZA du Boulais, 35690 Acigné*

...

### **Résumé**

Umicore est une entreprise de technologie des matériaux circulaires qui se concentre sur des domaines d'application où son expertise en science des matériaux, en chimie et en métallurgie fait une réelle différence.

Umicore génère la majeure partie de ses revenus et consacre la plupart de ses efforts de R&D aux matériaux pour la mobilité propre et au recyclage. L'objectif primordial d'Umicore en matière de création de valeur durable, repose sur l'ambition de développer, produire et recycler des matériaux de manière à remplir sa mission : Des matériaux pour une vie meilleure (Materials for a better life).

Ses activités sont organisées en quatre Business Groups : Battery Materials, Catalysis, Recycling et Specialty Materials. Chaque Business Group est divisé en business units axées sur le marché offrant des matériaux et des solutions à la pointe des nouveaux développements technologiques et essentiels à la vie quotidienne.

Umicore IR Glass (UIRG) fait partie du groupe Specialty Materials dans le cadre de ses activités de fabrication d'optiques infrarouges allant de la synthèse du verre de chalcogénures GASIR® jusqu'à l'assemblage final de l'optique. Cette présentation permettra de détailler les activités du groupe, les verres GASIR® utilisés dans nos optiques et quelques chiffres clés du site d'Umicore IR Glass

Dans cette présentation, nous reviendrons également sur le lien étroit entre UIRG et le monde académique, particulièrement l'équipe Verres et Céramiques à travers plusieurs décennies de thèses et de collaborations permettant la progression de la recherche et l'innovation.

## **Direct laser writing of gradient refractive index micro-lens in chalcogenide glass**

T. Le Phu<sup>1</sup>, D. Le Coq<sup>2</sup>, P. Masselin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, UR 4493, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque*

<sup>2</sup> *Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes/CNRS, Bordeaux*

### **Résumé**

*We report a direct laser writing process to produce gradient refractive index micro-lenses inside chalcogenide glass. The optical properties of the micro-lenses can be modulated by selecting writing parameters and substrate thickness.*

### **1. Introduction**

Gradient refractive index (GRIN) lenses have been very attractive for applications such as optical aberrations correction, and imaging system [1]. The most popular methods to fabricate GRIN lenses are chemical vapour deposition, ion exchange or neutron irradiation [2]. However, these techniques are limited to material compositions and only compatible to macro-scale. On the other hand, the femtosecond laser direct writing (FLDW) method is a very flexible technique to modify the refractive index of materials. This powerful method allows controlling locally the inscribed shape and the refractive index, especially in the scale of  $\mu\text{m}$ . In this work, we focus on the fabrication of GRIN micro-lenses in chalcogenide glasses (ChG) using this FLDW method.

### **2. Experiments and results**

The GRIN micro-lenses were fabricated by irradiating the ChG substrate under a focused femtosecond laser beam. The sample was displaced along the propagation direction of the laser beam on a hexagonal mesh to form parallel channels. The refractive index of each channel was modulated by changing the irradiation time. The refractive index contrast ( $\Delta n$ ) among the channels and the glass was controlled to form a parabolic  $\Delta n$  profile, which realize the GRIN micro-lenses. The characterizations of the micro-lenses were performed at two wavelengths of 2.3 and 4.5  $\mu\text{m}$ . The beam propagation after the micro-lenses was imaged by a camera at different positions after the sample to reconstruct the beam propagation profile. Numerical simulations using finite difference time domain (FDTD) method also were performed and are well agreed with the experimental results. The working distances of micro-lenses with different diameters (60 – 120  $\mu\text{m}$ ) vary from 0 to several hundreds of  $\mu\text{m}$  depending on the thickness of the sample.

### **3. Conclusion**

Using the FLDW method, we are able to realize GRIN micro-lenses in the volume of ChG as well as control their optical properties. The methodology could also be applied for other micro-optical components such as axicons or cylindrical lenses.

### **4. Référence**

[1] W. M. Lee and S. H. Yun, "Adaptive aberration correction of GRIN lenses for confocal endomicroscopy", *Opt. Lett.* **36**, page 4608-4610 (2011)

[2] A. Zukauskas, I. Matulairiene, D. Paipulas, G. Niaura, M. Malinauskas and R. Gadonas, "Tuning the refractive index in 3D direct laser lithography: towards GRIN microoptics", *Laser Photonics Rev.* **9**, page 706-712 (2015)

## Application de la dynamique moléculaire à la rationalisation de verres de chalcogénures

E. Furet<sup>1</sup>, D. Le Coq<sup>1</sup>, L. Calvez<sup>1</sup>, B. Bureau<sup>1</sup>, V. Nazabal<sup>1</sup>, L. Le Pollès<sup>1</sup>, C. Roiland<sup>1</sup>,  
M. Deschamps<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes,  
Rennes

<sup>2</sup> CEMHTI, UPR 3079 CNRS, Université d'Orléans, Orléans

### Résumé

Les verres de chalcogénures suscitent depuis plusieurs décennies un intérêt scientifique constant, en raison du large panel de propriétés physiques exhibées.[1,2] Parmi celles-ci, ils possèdent de larges fenêtres de transparence infrarouge qui peuvent s'étendre au-delà de 20  $\mu\text{m}$  et couvrent typiquement les deux fenêtres de transparence atmosphériques, ainsi que la signature vibrationnelle de la plupart des molécules.[3]

Leur caractère amorphe confère à ces matériaux un avantage indéniable par rapport aux composés cristallins en terme de thermoplasticité et autorise également plus de latitude dans l'ajustement de leur composition pour moduler les propriétés ciblées. Ceci a permis leur mise en oeuvre pour une diversité d'applications, comme par exemple en optique passive (spectroscopie *in situ* par ondes évanescentes, imagerie thermique, ...). En contrepartie, l'absence d'ordre à longue distance limite les possibilités de caractérisation détaillée du matériau par les méthodes de diffraction X ou neutrons, avec pour corollaire de rendre parfois délicate la rationalisation et l'optimisation de leurs propriétés.

Nous allons présenter pour différentes compositions de verres de chalcogénures binaires et ternaires, l'apport de la simulation au moyen de calculs de dynamiques moléculaire *ab initio* comme contribution à la caractérisation structurale de ces matériaux. Nous montrerons également en quoi le couplage avec le calcul de paramètres RMN du solide du <sup>77</sup>Se ou <sup>125</sup>Te, réalisés à l'aide du formalisme GIPAW, permet de faire le pont avec les spectres expérimentaux et participe ainsi à l'interprétation de ces spectres et *in fine* à la compréhension structurale des matériaux ciblés.

[1] A. Zakery, S. Elliott, "Optical properties and applications of chalcogenide glasses : a review", *J. Non-Cryst. Solids* **330**, pages 1-12 (2003)

[2] A. B. Seddon, "Chalcogenide glasses : a review of their preparation, properties and applications", *J. Non-Cryst. Solids* **184**, pages 44-50 (1995)

[3] X. H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, "Glasses for seeing beyond visible", *Chem. Eur. J.* **14**, pages 432-442 (2008)



## Propriétés électroniques à l'équilibre et hors-équilibre du $\alpha$ -GeTe(111), un semiconducteur ferroélectrique à fort couplage Rashba

**G. Kremer**<sup>a</sup>, J. Maklar<sup>b</sup>, L. Nicolaï<sup>c</sup>, C.W. Nicholson<sup>b,d</sup>, C. Yue<sup>d</sup>, P. Werner<sup>d</sup>, J.H. Dil<sup>e,f</sup>, J. Krempaský<sup>e</sup>, G. Springholz<sup>g</sup>, R. Ernstorfer<sup>b,h</sup>, J. Minár<sup>c</sup>, L. Rettig<sup>b</sup>, and C. Monney<sup>d</sup>

- a. Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS-Université de Lorraine, Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy, France
- b. Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany
- c. New Technologies-Research Center University of West Bohemia, Plzen, Czech Republic
- d. Département de Physique and Fribourg Center for Nanomaterials, Université de Fribourg, CH-1700 Fribourg, Switzerland
- e. Photon Science Division, Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland
- f. Institute of Physics, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland
- g. Institut für Halbleiter-und Festkörperphysik, Johannes Kepler Universität, A-4040 Linz, Austria
- h. Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, 10632 Berlin, Germany

Le  $\alpha$ -GeTe(111) est un semi-conducteur ferroélectrique qui présente le plus gros couplage Rashba parmi les matériaux connus à ce jour. Sa structure électronique dans les états occupés a été largement étudiée par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) et spectroscopie de photoémission résolue en spin (SARPES) [1], techniques reines pour explorer la structure de bandes et la texture de spin des matériaux. En utilisant la SARPES *in-operando*, il a été démontré qu'il est possible de manipuler de manière réversible la polarisation en spin du  $\alpha$ -GeTe(111) par un champ électrique externe [2], un comportement intéressant pour les applications en spintronique. Dans ce contexte, un autre axe de recherche particulièrement prometteur consiste à étudier s'il est possible de modifier de manière cohérente et réversible les propriétés ferroélectriques du GeTe par photoexcitation.

Dans cette présentation, je discuterai tout d'abord des propriétés électroniques à l'équilibre du  $\alpha$ -GeTe(111) obtenues par ARPES haute résolution, notamment en illustrant l'influence de la distorsion ferroélectrique de sa maille élémentaire sur sa structure de bandes. Ensuite, en utilisant la photoémission résolue en temps (tr-ARPES), je montrerai (i) comment accéder à la dispersion des états inoccupés dans toute la zone de Brillouin, et (ii) comment il est possible d'induire des effets hors-équilibre conduisant à une augmentation transiente du couplage Rashba à l'échelle de quelques centaines de femtosecondes, que l'on peut suivre de manière dynamique en mesurant la structure de bandes [3].

Par comparaison avec des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), je montrerai que ce changement de structure électronique peut s'interpréter par un déplacement du plan de Ge vers le plan de Te en surface, ce qui signifie une augmentation de la distorsion ferroélectrique photoinduite. Une oscillation cohérente des phonons liée à la distorsion ferroélectrique le long de la direction [111] est également observée, avec une fréquence en accord avec le mode de vibration correspondant. Nous identifions un effet dit de « surface photovoltage (SPV) » comme le mécanisme responsable de cette augmentation transiente de la ferroélectricité à la surface du GeTe.

[1] J. Krempaský, S. Muff, F. Bisti, et al., Nat. Commun. 7, 13071 (2016).

[2] J. Krempaský, S. Muff, J. Minár, et al., Phys. Rev. X 8, 021067 (2018).

[3] G. Kremer, J. Maklar, L. Nicolaï, et al., Nature Comm. 13, 6396(2022).

## Transport properties of monolayer MoS<sub>2</sub> Functionalized with electro-active molecules

Jean-Christophe Le Breton,<sup>d</sup> Trung Nghia Nguyễn Lê<sup>a</sup> Kirill Kondratenko,<sup>b</sup> Imane Arbouch,<sup>c</sup> Alain Moréac,<sup>d</sup> Colin van Dyck,<sup>e</sup> Jérôme Cornil,<sup>c</sup> Dominique Vuillaume<sup>b</sup> and Bruno Fabre<sup>a</sup>

*a* CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes)-UMR6226, Univ Rennes, Rennes F-35000, France.

*b* Institute for Electronics Microelectronics and Nanotechnology (IEMN), CNRS, University of Lille, Av. Poincaré, Villeneuve d'Ascq, France.

*c* Laboratory for Chemistry of Novel Materials, University of Mons, B-7000 Mons, Belgium.

*d* CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes)-UMR 6251, Univ Rennes, Rennes F-35000, France.

*e* Theoretical Chemical Physics group, University of Mons, B-7000 Mons, Belgium.

Two-dimensional (2D) materials have emerged as promising nanostructures for numerous applications ranging from electrocatalysis and optics to electronics and spintronics<sup>[1]</sup>. Among these, transition metal dichalcogenides (TMDs), such as 2D semiconductor MoS<sub>2</sub>, have gained increased interest for their usage in electronics for high-performance field effect transistors (FETs) and diodes.<sup>[1,2]</sup>

Attaching molecular units to these 2D nanomaterials to finely adjust their physicochemical characteristics is of significant interest. Yet, the control of the material's charge/spin transport properties through the grafting of electroactive molecules and the manipulation of the applied electrical potential remains necessary for the design of electrochemically switchable devices.

In this work, MoS<sub>2</sub> was functionalized by a ferrocene (Fc) derivative and thoroughly investigated by various characterization techniques, such as  $\mu$ -Raman and X-ray photoelectron. Furthermore, conductive-AFM measurements were performed to investigate the effect of the chemical functionalization of MoS<sub>2</sub> on the electron transport properties ( $I$ - $V$  and  $\partial I/\partial V$  versus  $V$ ). While the conduction and valence bands were determined at +0.7 and -1.2 eV with respect of the electrode's Fermi energy for pristine MoS<sub>2</sub>, additional states in an energy range of  $\approx$  0.45 eV below the MoS<sub>2</sub> CB were measured after plasma treatment, attributed to S-vacancies.<sup>[3]</sup> For the Fc functionalized MoS<sub>2</sub>, the S-vacancy states were no longer observed resulting from defect healing. However, two bumps at lower voltages in the  $\partial I/\partial V$  versus  $V$  indicated a contribution to the electron transport through Fc HOMO, which is located in the MoS<sub>2</sub> band gap at  $\approx$ 0.4/0.6V below the Fermi energy. These results are in good agreement with DFT-NEGF calculations (e.g. Fc-HOMO at  $\approx$ -0.45 eV below the Fermi energy, HSE06 functionals) and UPS measurements.

### References

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 2004, 306, 666.
- [2] C. N. R. Rao, K. Goalakrishnan, U. Maitra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 7809-7832.
- [3] J.H. Park et al., *Science Adv.* 3, e1701661 (2017).

**We acknowledge the funding by ANR (project ECOTRAM, # ANR-20-CE09-0018-01).**

## Croissance van der Waals de couches minces de matériaux chalcogénures pour l'électronique frugale

J. Lagrave<sup>1</sup>, N. Bernier<sup>1</sup>, D. Térébenec<sup>1</sup>, O. Mouawad<sup>1</sup>, A. Oysel-Mestre<sup>1</sup>,  
J.-B. Dory<sup>1</sup>, T. Frottier<sup>2</sup>, M. Culot<sup>2</sup>, S. Teresi<sup>2</sup>, J.-P. Attané<sup>2</sup>, L. Vila<sup>2</sup>,  
F. Hippert<sup>3</sup> et P. Noé<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble, France.

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, SPINTEC, F-38000 Grenoble, France.

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, F-38000 Grenoble, France.

Contact: [jules.lagrave@cea.fr](mailto:jules.lagrave@cea.fr) ; [pierre.noe@cea.fr](mailto:pierre.noe@cea.fr)

**Résumé:** Ce travail présente la croissance par pulvérisation magnétron industrielle de films minces cristallins de matériaux chalcogénures à base de Te, Ge, Sb et Bi, démontrant la possibilité future d'intégrer ces alliages pour la réalisation de dispositifs électroniques innovants à faible consommation d'énergie.

Les matériaux chalcogénures présentent un large éventail de propriétés uniques les rendant intéressants pour de nombreuses applications en optique/photonique, en thermoélectricité ainsi que pour le stockage de données [1]. Par exemple, les alliages à base de Ge-Sb-Te (GST) ont été très largement étudiés pour la réalisation de mémoires à changement de phase (PCMs). Dans les PCMs, le très fort contraste de propriétés optiques et électriques entre les phases amorphes et cristallines de ces alliages à changement de phase permet de coder l'information entre deux états de résistance distincts. Alliant non volatilité et vitesses de programmation élevées, les PCMs représentent la technologie de mémoire résistive la plus mature (*e.g.* Optane™). La nécessité d'utiliser des impulsions de courant intenses pour faire transiter de manière réversible le matériau d'un état structural à l'autre en le chauffant par effet Joule les rend cependant relativement énergivores. Une des solutions permettant de diminuer les courants de programmation tout en augmentant l'endurance des dispositifs est de remplacer les alliages GST poly-cristallins habituels par des super-réseaux de GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [2]. Néanmoins, le développement des PCMs est proche d'une limite technologique (*e.g.* diminution ultime de la taille des cellules), ce qui motive la recherche de systèmes de stockage alternatifs innovants, exploitant par exemple le fort couplage spin-orbite présent dans les matériaux chalcogénures ou les propriétés ferroélectriques de certains alliages. Dans ce contexte, nous démontrons, en nous appuyant sur des caractérisations avancées de microscopie (électronique, PFM) ainsi que de rayons X, la croissance par PVD industrielle 200 mm de films minces de  $\alpha$ -GeTe, semiconducteur ferroélectrique à fort couplage Rashba, et de films pseudo-2D de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, isolant topologique à important pouvoir de conversion spin-charge. L'utilisation future de ces matériaux dans des dispositifs SOT-MRAM (Spin-Orbit Torque Magnetoresistive Random Access Memory) [3] ou FESO (FerroElectric Spin-Orbit) [4, 5] sera également discutée.

### Références

- [1] P. Noé, *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, no 1, p. 013002 (2018).
- [2] D. Térébenec, *et al.*, *Physica Status Solidi (RRL)* vol. 15, no 3, p. 2000538 (2021).
- [3] Q. Shao *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 57, n° 7, p. 1-39 (2021).
- [4] S. Varotto, *et al.*, *Nat Electron*, vol. 4, no 10, p. 740-747 (2021).
- [5] P. Noël *et al.*, *Nature*, vol. 580, n° 7804, p. 483-486 (2020).



**GDR** Groupement  
de recherche

**CHALCO**

Matériaux chalcogénures :  
Recherche, Développement et Innovation

# 3<sup>ièmes</sup> Journées Scientifiques

## Vendredi 31 mai

## Dynamic crystallography reveals spontaneous anisotropy in cubic GeTe

Simon A.J. Kimber

<sup>1</sup> *Université Bourgogne Franche-Comté, Université de Bourgogne, Nanosciences Department, ICB-Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Bâtiment Sciences Mirande, Dijon, France*

Cubic energy materials such as thermoelectrics or hybrid perovskite materials are often understood to be highly disordered. In GeTe and related IV-VI compounds, this is thought to provide the low thermal conductivities needed for thermoelectric applications<sup>1</sup>. Since conventional crystallography cannot distinguish between static disorder and atomic motions, we develop the energy-resolved variable-shutter pair distribution function technique. This collects structural snapshots with varying exposure times, on timescales relevant for atomic motions. In disagreement with previous interpretations, we find the time-averaged structure of GeTe to be crystalline at all temperatures, but with anisotropic anharmonic dynamics at higher temperatures that resemble static disorder at fast shutter speeds, with correlated ferroelectric fluctuations along the  $\langle 100 \rangle_c$  direction. We show that this anisotropy naturally emerges from a Ginzburg-Landau model that couples polarization fluctuations through long-range elastic interactions. By accessing time-dependent atomic correlations in energy materials, we resolve the long-standing disagreement between local and average structure probes and show that spontaneous anisotropy is ubiquitous in cubic IV-VI materials.

### Référence

Kimber et al, *Nat. Mater.* **22**, 311-315 (2023).  
<https://doi.org/10.1038/s41563-023-01483-7>

**Exploration de l'impact des lacunes de Ge dans le binaire Ge-Te par RMN du  $^{125}\text{Te}$  et DFT**  
J. Lizion<sup>1</sup>, A. Piarristeguy<sup>1</sup>, R. Laskowski<sup>2</sup>, P. Blaha<sup>3</sup>, G. Silly<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

<sup>2</sup> Institute of High Performance Computing, A\*STAR, Singapore

<sup>3</sup> Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

## Résumé

*Dans ce projet nous proposons une approche innovante couplant des expériences RMN à des calculs ab initio dans le but de mieux comprendre le système Ge-Te et le rôle des lacunes dans ce système*

### 1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les Matériaux à Changement de Phase (PCM) ont suscité une grande attention, avec des applications allant des disques optiques aux mémoires électriques à changement de phase (PC-RAM). Récemment un jeu de propriétés des PCM a été identifié dans l'état cristallin qui a été attribué à un nouveau type de liaison appelé "liaison métavalente" [1]. Par ailleurs, il a été montré que les lacunes de Ge et les distorsions de la phase cristalline ont un impact significatif sur les performances de stockage. La RMN est une technique de choix pour explorer l'ordre local et le rôle des lacunes dans les PCM ainsi que la liaison métavalente. Cependant, la RMN du  $^{125}\text{Te}$  est complexe à mettre en œuvre dû à la faible abondance naturelle du  $^{125}\text{Te}$ , et à sa grande sensibilité à son environnement, conduisant à des spectres ultra-large. L'utilisation de méthodes efficaces permettront d'enregistrer des spectres larges avec de bons rapports signal-sur-bruit dans des délais convenables [2]. De plus, ces spectres larges pourraient être difficiles à interpréter, c'est pourquoi il sera judicieux de coupler la RMN à des calculs *ab initio* de paramètres RMN.

### 2. Résultats et discussion

Dans ce travail le binaire Ge-Te a été étudié par RMN du  $^{125}\text{Te}$  combiné au calcul de paramètres RMN par DFT avec le code WIEN2k [3], avec un accent sur l'élucidation du comportement des lacunes. Ce système a été également choisi car il permet de basculer d'un composé "métavalent",  $\alpha\text{-GeTe}$ , à un composé covalent,  $\gamma\text{-GeTe}$ . Des échantillons massifs cristallins de  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  ( $45 < x < 55$ ) ont été synthétisés, suivi de longs traitements thermiques. Des mesures 1D de RMN du  $^{125}\text{Te}$  par la technique WURST-CPMG ont été réalisées, suivies de mesures 2D pJMAT en rotation à l'angle magique afin de distinguer les distributions de déplacement RMN isotrope de l'anisotropie. La combinaison de ces 2 techniques a permis de détecter efficacement et dans des délais raisonnables les signaux liés aux lacunes. Grâce à des calculs DFT dans des supermailles, nous avons pu étudier les réorganisations structurales dans la structure dues à la présence de lacunes et les relier à des variations du déplacement chimique et du Knight shift.

### 3. Conclusion

Nous avons pu reconstruire des distributions 1D de déplacements RMN similaires aux spectres 1D expérimentaux, confirmant que les échantillons Ge-Te cristallins sont composés de distributions de concentrations en lacunes et que ces dernières jouent un rôle majeur dans ces systèmes.

### 4. Références

- [1] J.-Y. Raty, M. Schumacher, P. Golub, V.L. Deringer, C. Gatti, M. Wuttig, *Adv. Mater.* 31, 1806280 (2019)
- [2] J. Lizion, A. Piarristeguy, R. Laskowski, P. Blaha, R. Escalier, M. Ménétrier, A. Pradel, G. Silly, *Solid-State NMR*, 115, 101751 (2021)
- [3] P. Blaha, K.Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152, 074101 (2020)

## **Étude des cellules CIGS par sonde atomique tomographique : avantages, limites et perspectives**

S. Duguay, R. Dongmo, R. Demoulin

*Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux UMR 6634, F-76000 Rouen, France*

### **Résumé**

Cette présentation vise à décrire les avantages et limites de l'analyse de matériaux chalcogénures par sonde atomique tomographique (SAT). Nous présentons particulièrement des études sur les matériaux pour le photovoltaïque (CIGS -  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ). Nous verrons également les perspectives associées à ces travaux.

### **1. Introduction**

Parmi les différentes techniques d'analyse structurale et chimique, la sonde atomique tomographique (SAT) assistée par laser permet d'imager et d'analyser des échantillons avec une résolution spatiale proche de l'échelle atomique et un niveau de détection élevé. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque à base de matériaux chalcogénures, la distribution spatiale tridimensionnelle des espèces à travers la cellule obtenue par la SAT offre la possibilité d'imager, quantifier les éléments et de localiser les impuretés présentes en volume, aux joints de grains ou aux interfaces.

### **2. SAT et CIGS**

Par des collaborations fortes avec l'équipe MIOPS de l'IMN de Nantes, nous avons développés, depuis une quinzaine d'années, une solide expérience sur l'étude par SAT des matériaux CIGS permettant ainsi une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques des couches analysées [1]. La SAT notamment a permis la mise en évidence directe de la ségrégation des éléments alcalins (Na, Rb) sur les joints de grains dans ce type de cellule cristalline [2] et l'influence de ces éléments sur les propriétés des couches étudiées [3,4]. La présentation se focalisera sur les principes de la SAT laser, associées à ses potentialités et ses limites sur ce type de matériau. Nous reviendrons également rapidement sur la technique de préparation spécifique d'échantillons pour la SAT.

### **3. Conclusion**

Nous verrons ensuite les perspectives associées à ces travaux. Le couplage des résultats de SAT avec d'autres techniques de pointe comme la diffraction électronique rétrodiffusée, la cathodoluminescence ou encore des études par courant induit sous faisceau électronique sont en cours. Ces techniques sont utilisées maintenant pour caractériser des couches de CIGS à base de soufre (CIGSu) pour des applications de cellules photovoltaïques tandem.

### **4. Référence**

- [1] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, P. Pareige, *Acta Materialia*, Volume 58, Issue 7, 2010, pp 2634-2637,
- [2] A. Vilalta-Clemente, et al.. *Applied Physics Letters* 112, 103105 (2018).
- [3] M. Raghuwanshi, et al.. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 25, 367–375 (2017).
- [4] S. Siebentritt, et al., *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 1903752



## Liaison chimique 'incomplète' dans les chalcogénures : implications pour les matériaux à changement de phase, thermoélectriques et photovoltaïques

J.Y. Raty

*Simulation de la Matière Condensée, FNRS-Université de Liège, Sart-Tilman Belgique*

*La méthode 'QTAIM' (théorie quantique des atomes dans les molécules) est appliquée à l'étude des liaisons chimiques de composés chalcogénures, mettant en évidence pour certains d'entre eux la nature 'incomplète' des liaisons. En conséquence, de nombreuses propriétés sont exaltées et un contraste important est créé entre les phases amorphe et cristalline.*

Paires libres, van der Waals, composé ionique, covalent, distorsion de Peierls, 'resonant bonding', 'metavalent bonding', 'hypervalent bonding' ! Tous ces termes sont, ou ont été, utilisés pour décrire de nombreux matériaux chalcogénures. Certains termes sont cependant contradictoires, d'autres sont nébuleux ou basés sur des modèles et des interprétations. Comment s'y retrouver, et qu'est ce qui est vraiment important pour la compréhension de ses systèmes et la mise au point de leurs applications ?

En nous basant uniquement sur des calculs DFT (1 électron) et leur extension à la densité de paires (2 électrons), nous avons revisité la liaison chimique dans un grand nombre de chalcogénures et confirmé que les liaisons dans les phases cristallines sont de type  $p$  (rôle mineur des électrons  $s$ ), mais surtout que les liaisons étaient déficitaires en électrons, 2 électrons se répartissant de manière plus ou moins égale sur deux liaisons  $p$  se faisant face. [1,2] Ceci *n'est pas* une surprise puisque la bande  $p$  est globalement demi-remplie (exactement dans le cas des IV-VI), alors qu'il y a 6 liaisons quasi orthogonales (ou 3+3 en cas de distorsion).

Par contre, ces liaisons déficitaires en électrons peuvent être reliées à de nombreuses propriétés : Anharmonicité du potentiel (thermoélectricité)[3] , polarisabilité anormale (réponse diélectrique)[4], faibles masses effectives et éléments de matrice de transitions importants (photovoltaïques). Ces liaisons sont également sensibles au désordre, ce qui crée le contraste électrique et optique important avec la phase amorphe qui elle est 'simplement' iono-covalente [5].

### Références

- [1] J.Y. Raty, M. Schumacher, P. Golub, V. Deringer, C. Gatti and M. Wuttig, "A Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids" *Advanced Mater* 31 (2018) 1806280
- [2] J.Y. Raty, C. Gatti, C.F. Schön, M. Wuttig, "How to Identify Lone Pairs, Van der Waals Gaps, and Metavalent Bonding Using Charge and Pair Density Methods: From Elemental Chalcogens to Lead Chalcogenides and Phase-Change Materials" *Physica Status Solidi RRL* 15 (2021) 2000534
- [3] Y. Cheng et al. "Understanding the Structure and Properties of Sesqui-Chalcogenides... from a Bonding perspective" *Advanced Mater* (2019) 31, 1904316
- [4] S. Maier et al. "Discovering Electron-Transfer-Driven Changes in Chemical Bonding in Lead Chalcogenides" *Advanced Mater* 32 (2020) 20055336
- [5] J.-Y. Raty, C. Bichara, C.-F. Schön, C. Gatti, and M. Wuttig. "Tailoring chemical bonds to design unconventional glasses." *PNAS* 121 (2024) 2316498121.

## Influence of the crystal structure and nature of the ligands on the valence of uranium in chalcogenides compounds

T. Stephant<sup>1,2</sup>, M. O.J.Y. Hunault<sup>2</sup>, P. L. Solari<sup>2</sup>, M. Pasturel<sup>1</sup>, C. Prestipino<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Univ. Rennes, CNRS, ISCR UMR6226, F-35000, Rennes, France

<sup>2</sup> SOLEIL Synchrotron, L'Orme des merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

<sup>3</sup> Laboratoire CRISMAT, UMR 6508, CNRS, ENSICAEN, 14050 Caen, France

Thanks to its 5*f* orbitals, uranium benefits from several valence states, from U<sup>3+</sup> to U<sup>6+</sup>, in inorganic compounds and possesses a wide crystal-chemistry. The radial expansion of these orbitals leads to energetically close crystal field (dominating in the case of 3*d* elements) and spin-orbit (dominating in the case of 4*f* rare earths) interactions, and subsequent rich and exotic physical properties<sup>1</sup> (e.g. coexistence of superconductivity and ferromagnetism). Associated with a chalcogen element (Q = S, Se, Te), uranium forms inorganic compounds characterized by various crystallographic structures leading to unique uranium polyhedral structures<sup>2</sup> with e.g. the presence of (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> dimers.

However, due to the limited number of known uranium chalcogenides, practically no experimental information on the nature of the U-Q bond is available in the literature. As a consequence, understanding the localization of 5*f* electrons of actinides in solid-state, a great challenge for theoretical physicists, remain limited to the study of oxides<sup>3</sup> and intermetallic materials.

To increase the field of investigation, some binary uranium chalcogenides (S, Se, Te) have been characterized and studied by HERFD-XANES and RIXS spectroscopies at the U M<sub>4</sub> edge. These preliminary measurements enabled us to determine the oxidation states of uranium for these binary compounds. Moreover, in the case of sulfide compounds, the study has been extended to ternary compounds from U-M-S systems (M = 3*d* metal)<sup>4</sup> with the aim to investigate their physical properties and to have a more general understanding of the chemistry of such class of materials.

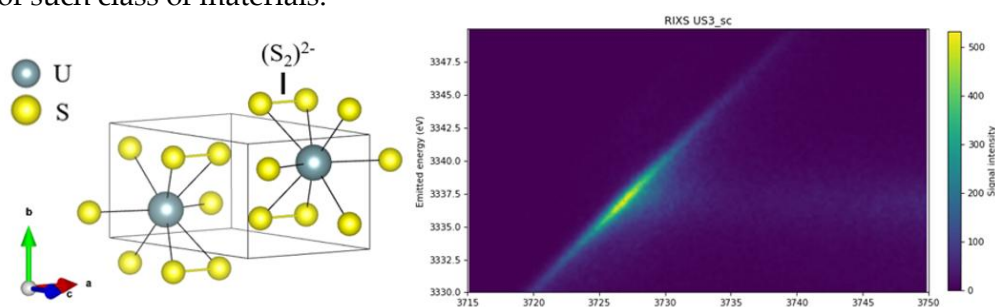


Figure 1: Crystal structure and U 3*d*4*f* RIXS map of US<sub>3</sub> (P2<sub>1</sub>/m).

### References

- [1] Aoki, D. et al. Review of U-based Ferromagnetic Superconductors: Comparison between UGe<sub>2</sub>, URhGe, and UCoGe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 022001 (2019).
- [2] Mesbah, A. et al. Overview of the crystal chemistry of the actinide chalcogenides: incorporation of the alkaline-earth elements. *Dalton Trans.* **45**, 16067–16080 (2016).
- [3] Kvashnina, K. O. et al. High-energy resolution X-ray spectroscopy at actinide M<sub>4,5</sub> and ligand K edges: what we know, what we want to know, and what we can know. *Chem. Commun.* **58**, 327–342 (2022).
- [4] Noel, H. et al. Magnetic properties of mixed uranium and 3*d* element chalcogenides of the MU<sub>8</sub>X<sub>17</sub> type. *J. Solid State Chem.* **27**, 123–135 (1979).

## **Nouveaux matériaux chalcogénures pour les mémoires à changement de phase embarquées**

P. Meilleur<sup>1,2,\*</sup>, O. J. Mouawad<sup>1</sup>, M. Tomelleri<sup>1</sup>, J.-B. Dory<sup>1</sup>, J.-Y. Raty<sup>1,4</sup>, D. Benoit<sup>2</sup>,  
F. Hippert<sup>3</sup> et P. Noé<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000, Grenoble, France.

<sup>2</sup> STMicroelectronics, F-38926 Crolles, France.

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, F-38000 Grenoble, France.

<sup>4</sup> FRS-FNRS, CESAM, Université de Liège, Sart-Tilman 4000, Belgique.

\*contact : [pierre.meilleur@cea.fr](mailto:pierre.meilleur@cea.fr) ; [pierre.no@cea.fr](mailto:pierre.no@cea.fr)

**Résumé :** Ce travail présente les résultats et perspectives offertes par les alliages pseudo-binaires du système GeSe—GeTe, une classe de matériaux chalcogénures à changement de phase innovants présentant un grand intérêt pour les mémoires embarquées.

Les matériaux à changement de phase les plus connus et étudiés pour les mémoires du même nom (PCM pour Phase-Change Memory) sont les alliages de chalcogénures appartenant au système pseudo-binaire GeTe—Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [1]. Aucun composé défini de ces alliages Ge—Sb—Te (GST) ne remplit les exigences des applications mémoires embarquées (ePCM pour embedded PCM), en particulier la rétention des données en température [2]. Cette dernière est directement liée à la stabilité de la phase amorphe face à la cristallisation involontaire. Les nombreux travaux menés afin d'augmenter la température de cristallisation des alliages GST ont abouti à l'utilisation d'alliages très fortement enrichis en Ge, tirant profit de la séparation de phase inhérente à cette phase non-congruente [3]. La miniaturisation ultime des cellules mémoire requiert une gestion fine de ce phénomène, et il est donc intéressant de développer un matériau limitant la ségrégation de phase lors de la cristallisation tout en répondant aux critères de stabilité de l'amorphe imposés par les applications embarquées (on souhaite typiquement une tenue à 150°C pendant 10 ans et à 260°C pendant 2 minutes pour l'étape de soudure finale de la puce sur son boîtier).

Nous avons précédemment mis en évidence le potentiel du système Ge—Se—Te pour ces applications ePCM. Certains des alliages situés sur la ligne pseudo-binaire GeSe—GeTe permettent d'obtenir à la fois un fort contraste de propriétés électroniques entre les phases amorphe et cristalline et une haute température de cristallisation [4]. Dans ce travail, nous montrons que l'incorporation d'azote, couramment utilisée pour optimiser les propriétés des alliages GST et ainsi améliorer les performances des PCMs, a également des effets bénéfiques sur les propriétés des films GeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>. Ces résultats démontrent l'intérêt majeur des alliages Ge—Se—Te dopés N pour les applications ePCMs. Enfin, les résultats encourageants des premiers essais de programmation en véhicule de test intégrant ces alliages (N-)GeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> seront présentés. Ce système constitue donc une piste prometteuse pour les futures ePCMs.

### **Références**

- [1] P. Noé *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 1, p. 013002, 2018.
- [2] P. Cappelletti *et al.*, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 19, p. 193002, 2020.
- [3] M. Agati *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 28, p. 8720-8729, 2019.
- [4] M. Tomelleri *et al.*, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 15, n° 3, p. 2000451, 2021.

# Liste des participants

- Barreau Nicolas
- Benaissa Mohammed
- Benardais Albane
- Berthebaud David
- Bodiou Loic
- Bokova Maria
- Boussard-Pledel Catherine
- Bréhault Antoine
- Briantais Pol
- Caldes Maria Teresa
- Calvez Laurent
- Calvo Florent
- Carenco Sophie
- Cathelinaud Michel
- Chahal Radwan
- Charpentier Frederic
- Charrier Joël
- Chenu Sébastien
- Chevereau Mathieu
- Colas Florent
- Coudray Simon
- Courthéoux Laurence
- Desevedavy Frederic
- Dory Jean-Baptiste
- Duguay Sébastien

- El Marsi Hanane
- El Otmani Rkia
- Fevrier Sebastien
- Fourmigue Marc
- Furet Eric
- Gascoin Franck
- Gaudin Jérôme
- Gautier Romain
- Gautier Regis
- Ge Zeyu
- Ghanawi Taghrid
- Ghandaoui Youssef
- Giordano Valentina
- Gouget Guillaume
- Guillot-Deudon Catherine
- Hamiche Korichi
- Hippert Françoise
- Jobic Stéphane
- Jullien Maud
- Kabbour Houria
- Kassem Mohammad
- Kimber Simon
- Kremer Geoffroy
- Lagrave Jules
- Latouche Camille
- Lavanant Enora
- Le Breton Jean-Christophe
- Le Coq David
- Le Gendre Antoine
- Le Mercier Thierry
- Le Phu Thien
- Lebullenger Ronan

- Ledesma Mariel
- Lepetit Thomas
- Liatard Sébastien
- Livache Clément
- Lizion Juliette
- Luo Yandi
- Ma Hongli
- Marchand-Nowak Maelle
- Masquelier Christian
- Meilleur Pierre
- Mesbah Adel
- Mouawad Oussama
- Nazabal Virginie
- Parmar Divyesh
- Pasturel Mathieu
- Pawula Florent
- Raty Jean-Yves
- Renaud Adèle
- Rouxel Justin
- Serrano Esteban
- Silly Gilles
- Stein Nicolas
- Stéphant Thomas
- Szymczyk Léo
- Troles Johann
- Verger Louisiane
- Viallet Virginie
- Wu Lilin
- Wu Tong
- Yang Dong
- Zhang Xianghua
- Zhao Yunhai

# Liste des sponsors



## Umicore

Umicore est un groupe mondial spécialisé dans la technologie des matériaux et le recyclage.



## Institut des Sciences Chimiques de Rennes

La recherche à l'ISCR couvre différents domaines: santé et bien-être, chimie et procédés durables, environnement, énergie, optique et photonique, électronique et matériaux moléculaires



## CEA LETI

Le CEA-Leti est un institut de recherche technologique de CEA Tech situé en région Auvergne-Rhône-Alpes.



**GDR** Groupement  
de recherche

**CHALCO**

Matériaux chalcogénures :  
Recherche, Développement et Innovation

# Posters



## **Influence du dopage du CdS :Al pour les cellules solaires à base de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Yandi Luo<sup>1,2</sup>, Shuo Chen<sup>2</sup>, Hongli Ma<sup>1</sup>, Xianghua Zhang<sup>1</sup>, Guangxing Liang<sup>2</sup>, C. Calers<sup>1</sup>,  
Michel Cathelinaud<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex*

<sup>2</sup> *Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin films and Applications Shenzhen, Guandong 518060*

### **Résumé**

Dans ce travail nous montrons l'influence du dopage par l'Aluminium de la couche tampon de CdS pour une cellule solaire à base de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en couches minces. Le CdS est obtenu par bain chimique associé à différentes concentrations de Al<sup>+3</sup> (de 0.1 à 0.7 mol). Le Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> quant à lui est réalisé par pulvérisation d'une couche de Sb déposée sur une couche de Mo associé à une post sélénisation et un traitement thermique adapté et optimisé.

### **1. Introduction**

Le Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est un semi-conducteur V-VI assez répandu sur Terre et non toxique ayant la particularité de posséder une forte absorption optique dans le domaine du visible (E<sub>g</sub>~1.2 eV), qui le rend attrayant pour les applications photovoltaïques.

### **2. Influence du dopage du CdS pour dispositif photovoltaïque**

Nous montrons l'influence du dopage par l'Aluminium de la couche tampon de CdS pour une cellule solaire à base de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en couches minces. Le CdS est obtenu par bain chimique associé à différentes concentrations de Al<sup>+3</sup> (de 0.1 à 0.7 mol). Le Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> quant à lui est réalisé par pulvérisation d'une couche de Sb déposée sur une couche de Mo associé à une post sélénisation et un traitement thermique adapté et optimisé [1]. Les résultats de cette collaboration franco-chinoise sont très encourageants puisque à minima le rendement atteint, passe de 6.81% à 8.41% pour une concentration optimale de 0.5 mol.

### **3. Conclusion**

Dans ce papier, nous avons montré de l'intérêt du dopage du CdS pour augmenter le courant de court-circuit destinés à des dispositifs photovoltaïques.

### **4. Références**

[1] Luo, Y., Chen, G., Chen, S., Ahmad, N., Azam, M., Zheng, Z., ... & Liang, G. (2023). Carrier Transport Enhancement Mechanism in Highly Efficient Antimony Selenide Thin-Film Solar Cell. *Advanced Functional Materials*, 33(14), 2213941.

## Time- and polarization-resolved momentum microscopy in quantum chalcogenide materials

J. Gaudin, S. Fragkos, R. Delos, N. Fedorov, D. Descamps, S. Petit, Y. Mairesse  
and S. Beaulieu

*CELIA, UMR 5107 CNRS, Université de Bordeaux/CNRS/CEA, Bordeaux*

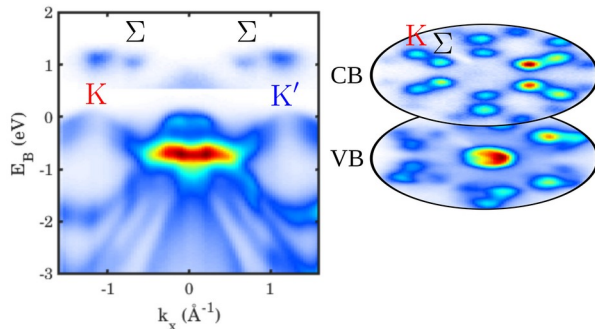
**Abstract :** We report on the development of a new beamline and end-station for time- and polarization-resolved momentum microscopy, specifically designed for the investigation of ultrafast out-of-equilibrium processes in quantum materials.

### 1. Introduction

We report on the development of a new beamline and endstation for ultrafast time- and polarization-resolved extreme ultraviolet (XUV) momentum microscopy (a new variant of angle-resolved photoemission spectroscopy - ARPES) specifically designed for the investigation of ultrafast out-of-equilibrium processes in quantum materials.

### 2. Beamline description

Our beamline features ultrafast ( $\sim 100$  fs), high-repetition-rate (250 kHz) monochromatic extreme ultraviolet (21.6 eV) photons with full (linear, elliptical, and circular) polarization tunability. Driving high harmonic generation (HHG) using an annular beam allows us to spatially separate the high-power 515 nm driving laser from the XUV beamlet while preserving the linear polarization axis angle tunability. This enables control of the polarization state of the XUV radiation with a fixed all-reflective phase shifter. The XUV spot size on target is  $30 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  FWHM.



*Figure 1: Measured electronic structure of the excited state of 2H-MoTe<sub>2</sub>*

Brillouin zone over an extended binding energy range without the need to rearrange the sample geometry. Spatial resolution of  $\sim 1 \mu\text{m}$  is achievable by inserting an aperture in the Gaussian plane of the microscope.

In Figure 1, we show non-equilibrium band structure mapping of photoexcited 2H-MoTe<sub>2</sub> (semiconducting phase), at the pump-probe temporal overlap. The left panel shows band dispersion along the K- $\Gamma$ -K' high-symmetry direction, while the right panels show constant energy contours (CECs) at the valence and conduction band energies, respectively.

### 3. Conclusion

The time- and polarization-resolved momentum microscopy instrument is fully operational and can be accessed by users through the PEPR-LUMA network. The unique features of this instrument will be utilized to provide new insights into electronic structures and fundamental scattering processes governing the out-of-equilibrium behavior of quantum materials.

## The Mixture of Sulfide Electrolytes to Lithium Puncture Resistance for All-solid-state Lithium Batteries

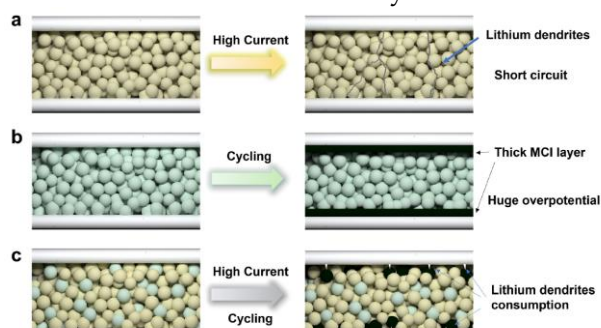
Zeyu Ge<sup>1,2</sup>, David Le coq<sup>1</sup>, Bo Fan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Rennes, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR 6226,  
Rennes 35042, France

<sup>2</sup> Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin Films and Applications, College of  
Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060,  
China

### Résumé

In this work, a lithium-metastable solid electrolyte and a lithium-unstable solid electrolyte have been mixed to obtain mix-structured solid electrolyte.



### 1. Introduction

All-solid-state lithium metal batteries (ASSLMBs) have received much attention because of their potential for high energy density and high safety performance. However, the poor compatibility of the lithium/solid electrolytes (SEs) interface and the penetration of lithium dendrites during cycling prevent them from achieving current densities that are capable of commercialization.

### 2. Results and discussion

In particular,  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$  acts as a lithium-compatible matrix, and  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  as a dendrite-scavenger. The synergy between the two generates a stable interface with the Li anode and effectively suppresses the penetration of lithium dendrites. Li symmetric cells can operate stably for 160 h at a current density of  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  at room temperature. The critical current density can reach  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  and the overpotential is less than 0.5 V. The Li/SEs/ $\text{Li}_4\text{TisO}_{12}$  all-solid-state cells show a high capacity of  $174 \text{ mAh g}^{-1}$  at 0.2 C and  $148 \text{ mAh g}^{-1}$  at 2 C. High-capacity retentions of 97.3% and 94.4% are shown after 75 cycles at 1 C and 2 C at room temperature, respectively.

### 3. Conclusion

This work highlights the advantages of the electrolyte with mixed structure and provides a new strategy to resist lithium dendrites and improve the critical current density and cycle life of ASSLMBs.

### 4. Référence

[1] Z. Ge; Chen, N.; Wang, R.; Ma, R.; Fan, B.; Le coq, D.; Zhang, X.; Ma, H.; Xue, B., "Constructing dendrite suppressing mixed sulfide solid electrolyte for high-rate lithium metal batteries". *Chemical Engineering Journal* **467** 143409 (2023)

## **Structure à double gradient pour la k esterite CZTSSe**

Yunhai Zhao<sup>1,2</sup>, Shuo Chen<sup>2</sup>, Hongli Ma<sup>1</sup>, Xianghua Zhang<sup>1</sup>, Michel Cathelinaud<sup>1</sup>, Guangxing Liang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex*

<sup>2</sup> *Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin films and Applications Shenzhen, Guandong 518060*

### **Résumé**

Dans ce travail nous montrons l'intérêt d'une structure à double gradient de la bande interdite pour la k esterite (CZTSSe), un absorbeur destin e aux applications photovoltaïques.

### **1. Introduction**

Les dispositifs photovoltaïques à base de k esterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  appel e (CZTSSe) sont consid er es comme des alternatives au CIGS et au CdTe du fait des éléments abondants et non toxiques qui la constitue. Le CIGS et le CZTSSe ont la même structure cristalline, bien que le CZTSSe présentent encore trop de défauts par rapport au CIGS pour obtenir des performances similaires, les technologies matures pour l'élaboration du CIGS peuvent servir de référence et être adaptées au CZTSSe.

### **2. Structure à double gradient de la bande interdite**

Issu des technologies du CIGS [1], dans ce travail, nous montrons l'intérêt de la préparation d'un absorbeur en k esterite (CZTSSe)   double gradient de bande interdite (appel e gradient en V) pour obtenir des cellules solaires à fort rendement.

En effet, l'absorbeur avec un gradient en V a la possibilité d'améliorer la collection des charges, mais l'élaboration de ce type d'absorbeur est généralement difficile. Toutefois, ce type d'absorbeur a été r ealis e avec succès en utilisant un simple spin-coating par l'insertion d'une solution de  $\text{K}_2\text{S}$  aux différents stades de la préparation du film de CZTS, associ e à des étapes de s el enization et de traitements thermiques pour obtenir le CZTSSe[2]. Cette méthode de préparation relativement simple nous a permis également de montrer que la cristallisation du CZTSSe est améliorée. Le dispositif photovoltaïque r ealis e atteint un rendement de 13.7%, très proche du record actuel de 14%.

### **3. Conclusion**

Dans ce papier, nous avons montré l'intérêt d'une structure à gradient en V par l'insertion du  $\text{K}_2\text{S}$  pour la k esterite CZTSSe.

### **4. Références**

[1] Chiril a, A., Buecheler, S., Pianezzi, F. et al. Highly efficient  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Mater*, **10**, 857 (2011).

[2] Zhao, Y., Chen, S., Ishaq, M., et al. Controllable Double Gradient Bandgap Strategy Enables High Efficiency Solution-Processed Kesterite Solar Cells. *Adv. Func. Mater.*, **34**, 2311992 (2023).

## Spray-printed Flexible $\text{Li}_2\text{S}$ Cathode with Inorganic Ion-conductive Binder Nano- $\text{Li}_3\text{PS}_4$

Bo Fan<sup>1</sup>, Yuexin Fang<sup>1</sup>, Xianghua Zhang<sup>3</sup>, Laurent Calvez<sup>3</sup>, **Lilin Wu**<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup> Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin Films and Applications, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

<sup>2</sup> College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

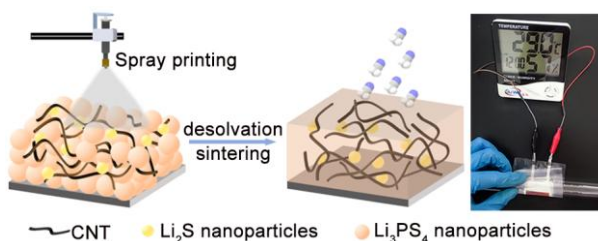
<sup>3</sup> Univ. Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR 6226, Rennes 35042, France

### Résumé

All-solid-state batteries (ASSBs) have the advantages of high energy density and excellent safety, showing great potential to high-performance energy storage devices for portable electronic devices and electric vehicles<sup>1, 2</sup>. Besides, benefitting from the much better formability than batteries with liquid electrode, ASSBs can be shaped into versatile forms to power the miniaturized and customized electronics.

To fully develop the advantages of ASSBs, sheet-type ASSBs whose solid electrolyte separator is as thin as tens micrometers are required<sup>3</sup>. Many fabrication techniques of sheet-type ASSBs show great potential to realize the theoretically high energy density at battery level. But these fabrication techniques need polymer binder or scaffold and require a high-pressure calendaring process to densify the granular raw materials into a whole. Most polymer binders are ionically non-conductive, thus detrimental to the transport of  $\text{Li}^+$  ions<sup>4</sup>. Moreover, for certain application scenarios, the calendaring is not a suitable fabrication process for the ASSBs. The emerging additive manufacturing of the ASSBs with polymer solid electrolyte, including UV curing-assisted stencil printing, and spray printing, provide such pressure-free fabrication techniques. Viewing the higher ionic conductivity and better thermal/chemical stability of inorganic solid electrolytes than polymer electrolytes<sup>5</sup>, it is fascinating to study whether the inorganic solid electrolytes can also play a role of ion-conductive binders.

In the work, we first demonstrate that solvated  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  nanoparticles with monodispersed size can be well sintered during the desolvation process at a low temperature of 250°C. Benefitting from this attribute, an ink of  $\text{Li}_2\text{S}$  cathode is developed by using the solvated  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  nanoparticles as the ion-conductive binders. Finally, dense and flexible  $\text{Li}_2\text{S}$  cathodes are prepared by spray printing and low-temperature sintering, which can be stably charged and discharged for 300 cycles without stacking pressure and can keep a specific capacity of about  $840 \text{ mAh g}_{\text{Li}_2\text{S}}^{-1}$ . This work emphasizes the low-temperature sintering phenomenon of sulfide solid electrolyte nanoparticles making them an ion-conductive binder, and provides a novel pressure-free fabrication technique for ASSBs with sulfide solid electrolytes.



### Référence

- [1].J. Wu; S. Liu; F. Han; X. Yao; C. Wang, Lithium/Sulfide All-Solid-State Batteries using Sulfide Electrolytes. *Advanced Materials* **2021**, 33 (6), e2000751.
- [2].Y. Kato; S. Hori; T. Saito; K. Suzuki; M. Hirayama; A. Mitsui; M. Yonemura; H. Iba; R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy* **2016**, 1, 16030.
- [3].C. Li; H. Zhang; L. Otaegui; G. Singh; M. Armand; L. M. Rodriguez-Martinez, Estimation of energy density of Li-S batteries with liquid and solid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2016**, 326, 1-5.
- [4].Y. J. Nam; D. Y. Oh; S. H. Jung; Y. S. Jung, Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes. *Journal of Power Sources* **2018**, 375, 93-101.
- [5].L. Fan; S. Wei; S. Li; Q. Li; Y. Lu, Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries. *Advanced Energy Materials* **2018**, 8 (11), 1702657.

## Flexible power generators by Ag<sub>2</sub>Se thin films with record-high thermoelectric performance

Dong Yang,<sup>1,2,a</sup> Xiao-Lei Shi,<sup>3,a</sup> Hongli Ma,<sup>2</sup> Guang Xing Liang,<sup>1</sup> Xianghua Zhang,<sup>2</sup> Zhuanghao Zheng,<sup>1,\*</sup> and Zhi-Gang Chen<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin Films and Applications, Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China;

<sup>2</sup> Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR 6226, Rennes, F-35000, France;

<sup>3</sup> School of Chemistry and Physics, ARC Research Hub in Zero-emission Power Generation for Carbon Neutrality, and Centre for Materials Science, Queensland University of Technology, Brisbane, Queensland 4001, Australia;

<sup>4</sup> Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia;

### Résumé

Exploring new near-room-temperature thermoelectric materials is significant for replacing current high-cost Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. This study highlights the potential of Ag<sub>2</sub>Se for wearable thermoelectric electronics, addressing the trade-off between performance and flexibility. A record-high  $ZT$  of 1.27 at 363 K is achieved in Ag<sub>2</sub>Se-based thin films with 3.2 at.% Te doping on Se sites, realized by a new concept of doping-induced orientation engineering. We reveal that Te-doping enhances film uniformity and (00 $l$ )-orientation and in turn carrier mobility by reducing the (00 $l$ ) formation energy, confirmed by solid computational and experimental evidence. The doping simultaneously widens the bandgap, resulting in improved Seebeck coefficients and high power factors, and introduces Te<sub>Se</sub> point defects to effectively reduce the lattice thermal conductivity. A protective organic-polymer-based composite layer enhances film flexibility, and a rationally designed flexible thermoelectric device achieves an output power density of 1.5 mW cm<sup>-2</sup> for wearable power generation under a 20 K temperature difference.

### Introduction and results

Flexible thermoelectric devices (F-TEDs) can directly convert temperature differences between the human body and the external environment into electricity and are easy to integrate into wearables, have no mechanical vibrations, and can provide sustainable power without the need for maintenance, making them an ideal self-powered technology. N-type silver selenide (Ag<sub>2</sub>Se) exhibits characteristics of an “electronic crystal and phonon liquid,” with intrinsic high  $\sigma$  and low  $\kappa$  at near-room temperatures. Additionally, it is abundant in Earth’s crust, environmentally friendly, and represents an ideal alternative to Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Based on the Gibbs-Wulff crystal growth law, in this work, we enhance the (00 $l$ ) orientation to increase Ag<sub>2</sub>Se thin film’s thermoelectrical properties. Then, the as-fabricated F-TEDs obtained an output power of 65 nW and a power density of 1.5 mW cm<sup>-2</sup> under a temperature difference  $\Delta T$  of 20 K.

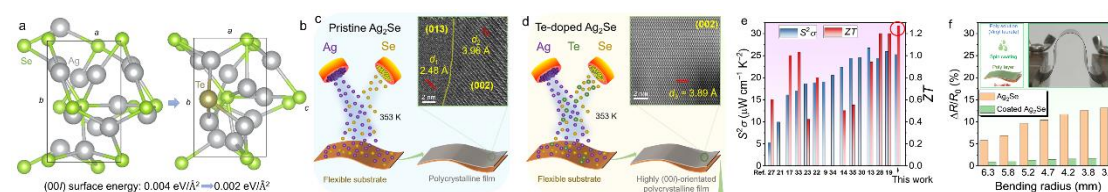


Figure 1: Introduction of Ag<sub>2</sub>Se thin films with both high thermoelectric performance and flexibility by Te-doping-induced band and orientation engineering.

### Référence

1. Liu, R., Wang, Z.L., Fukuda, K. & Someya, T. Flexible self-charging power sources. *Nat. Rev. Mater.* **7**, 870-886 (2022).
2. Zhang, L., Shi, X.-L., Yang, Y.-L. & Chen, Z.-G. Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications. *Mater. Today* **46**, 62-108 (2021).
3. Yang, Q. et al. Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors. *Science* **377**, 854-858 (2022).
4. Xiao, Y., Zhao, L.-D. Seeking New, Highly Effective Thermoelectrics. *Science* **367**, 1196 (2020).



## Flexible power generators by Ag<sub>2</sub>Se thin films with record-high thermoelectric performance

Dong Yang,<sup>1,2,a</sup> Xiao-Lei Shi,<sup>3,a</sup> Hongli Ma,<sup>2</sup> Guang Xing Liang,<sup>1</sup> Xianghua Zhang,<sup>2</sup> Zhuanghao Zheng,<sup>1,\*</sup> and Zhi-Gang Chen<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Shenzhen Key Laboratory of Advanced Thin Films and Applications, Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China;

<sup>2</sup> Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR 6226, Rennes, F-35000, France;

<sup>3</sup> School of Chemistry and Physics, ARC Research Hub in Zero-emission Power Generation for Carbon Neutrality, and Centre for Materials Science, Queensland University of Technology, Brisbane, Queensland 4001, Australia;

<sup>4</sup> Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia;

### Résumé

Exploring new near-room-temperature thermoelectric materials is significant for replacing current high-cost Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. This study highlights the potential of Ag<sub>2</sub>Se for wearable thermoelectric electronics, addressing the trade-off between performance and flexibility. A record-high  $ZT$  of 1.27 at 363 K is achieved in Ag<sub>2</sub>Se-based thin films with 3.2 at.% Te doping on Se sites, realized by a new concept of doping-induced orientation engineering. We reveal that Te-doping enhances film uniformity and (00 $l$ )-orientation and in turn carrier mobility by reducing the (00 $l$ ) formation energy, confirmed by solid computational and experimental evidence. The doping simultaneously widens the bandgap, resulting in improved Seebeck coefficients and high power factors, and introduces Te<sub>Se</sub> point defects to effectively reduce the lattice thermal conductivity. A protective organic-polymer-based composite layer enhances film flexibility, and a rationally designed flexible thermoelectric device achieves an output power density of 1.5 mW cm<sup>-2</sup> for wearable power generation under a 20 K temperature difference.

### Introduction and results

Flexible thermoelectric devices (F-TEDs) can directly convert temperature differences between the human body and the external environment into electricity and are easy to integrate into wearables, have no mechanical vibrations, and can provide sustainable power without the need for maintenance, making them an ideal self-powered technology. N-type silver selenide (Ag<sub>2</sub>Se) exhibits characteristics of an “electronic crystal and phonon liquid,” with intrinsic high  $\sigma$  and low  $\kappa$  at near-room temperatures. Additionally, it is abundant in Earth’s crust, environmentally friendly, and represents an ideal alternative to Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Based on the Gibbs-Wulff crystal growth law, in this work, we enhance the (00 $l$ ) orientation to increase Ag<sub>2</sub>Se thin film’s thermoelectrical properties. Then, the as-fabricated F-TEDs obtained an output power of 65 nW and a power density of 1.5 mW cm<sup>-2</sup> under a temperature difference  $\Delta T$  of 20 K.

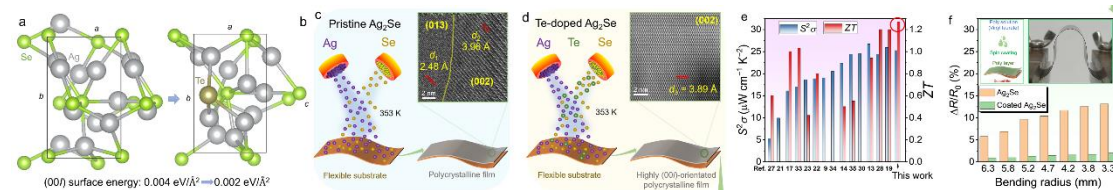


Figure 1: Introduction of Ag<sub>2</sub>Se thin films with both high thermoelectric performance and flexibility by Te-doping-induced band and orientation engineering.

### Référence

1\ Liu, R., Wang, Z.L., Fukuda, K. & Someya, T. Flexible self-charging power sources. *Nat. Rev. Mater.* **7**, 870-886 (2022). Zhang, L., Shi, X.-L., Yang, Y.-L. & Chen, Z.-G. Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications. *Mater. Today* **46**, 62-108 (2021). Yang, Q. et al. Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors. *Science* **377**, 854-858 (2022). Xiao, Y. Zhao, L.-D. Seeking New, Highly Effective Thermoelectrics. *Science* **367**, 1196 (2020).

## Développement d'une plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénures pour le proche et moyen infrarouge

A. HAMMOUTI<sup>1</sup>, S. MEZIANI<sup>1</sup>, L. BODIYOU<sup>1</sup>, N. LORRAIN<sup>1</sup>, P. PIRASTEH<sup>1</sup>, J. LEMAITRE<sup>1</sup>, A. BENARDAIS<sup>2</sup>, R. CHAHAL<sup>2</sup>, R. COURSON<sup>3</sup>, V. NAZABAL<sup>2</sup> and J. CHARRIER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut FOTON, UMR 6082 CNRS, Université de Rennes 1, 22300 Lannion, France

<sup>2</sup>ISCR, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France

<sup>3</sup>Ifremer, RDT Research and Technological Development, 29280 Plouzané, France

### Résumé

Ce papier détaille le développement d'une plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénures pour des applications dans le proche et moyen infrarouge.

La photonique intégrée est une technologie très prometteuse pour diverses applications, car elle permet la miniaturisation et donc une réduction des coûts de fabrication des dispositifs optiques. Les matériaux à base de chalcogénures (ChG) présentent de nombreux avantages pour la mise en œuvre de dispositifs optiques intégrés dans les gammes de longueurs d'onde de l'infrarouge proche et moyen [1, 2]. En particulier, leurs non-linéarités optiques élevées [3] peuvent être exploitées pour effectuer un traitement de signal entièrement optique dans la fenêtre de communication optique de 1550 nm. En outre, ces matériaux présentent une large bande de transparence dans l'infrarouge moyen. Les capteurs spectroscopiques intégrés peuvent donc bénéficier du développement de ces matériaux pour détecter les molécules ayant des bandes d'absorption dans l'infrarouge moyen [4].

Pour ces applications, le développement de plateformes optiques à base de ChG avec de faibles pertes de propagation ouvrirait la voie à la mise en œuvre de dispositifs intégrés de haute performance.

Nous présentons d'une part une amélioration du processus de gravure des guides d'onde intégrés à base de ChG par l'optimisation des paramètres de gravure sèche (RIE-ICP) associée aux pertes optiques de propagation et d'autre part, des preuves de concept de détection en milieux gazeux et liquides dans le moyen infrarouge en optique intégrée.

### Références

- [1] Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications. Philadelphia, PA: Woodhead Pub, (2013).
- [2] B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, et K. Richardson, « Chalcogenide photonics », *Nat. Photonics*, vol. 5, no 3, p. 141-148, (2011), doi: 10.1038/nphoton.2011.309.
- [3] E. Delcourt et al., « Self-phase modulation and four-wave mixing in a chalcogenide ridge waveguide », *Opt. Mater. Express*, vol. 10, no 6, p. 1440, (2020), doi: 10.1364/OME.393535.
- [4] A. Gutierrez-Arroyo et al., « Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the Mid-Infrared », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, p. 842-848, (2017), doi: 10.1016/j.snb.2016.09.174.



## Verres de chalcogénures contenant du cuivre et/ou de l'argent: propriétés macroscopiques, structurales et électriques

Z. Daher<sup>1,2</sup>, M. Bokova<sup>1</sup>, M. Kassem<sup>1</sup>, H. Mortada<sup>2</sup>, J. Toufaily<sup>2</sup>, E. Bychkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LPCA, EA 4493, Université du Littoral Côte d'Opale, F-59140 Dunkerque, France;

<sup>2</sup>MCEMA and LEADDER Laboratories, Faculty of Sciences and EDST, Lebanese University, Hariri Campus, Beirut, Lebanon

### Résumé

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation de verres à base de MI et M<sub>2</sub>S(Se) (M = Cu et/ou Ag) avec des matrices As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et GeSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> afin de comparer le rôle de chaque cation sur les propriétés des matériaux. De plus, l'effet des cations mixtes lors de la substitution équivalente du cuivre par l'argent a été étudié.

### 1. Introduction

Les verres de chalcogénures contenant des métaux tels que Ag et Cu sont des matériaux prometteurs pour diverses applications, notamment les mémoires optiques, les matériaux pour lasers et les membranes pour électrodes sélectives aux ions. Par ailleurs, la nature du sel ajouté à la matrice a une influence considérable sur les propriétés des solides.

### 2. Analyse comparative des propriétés des verres contenant du cuivre et/ou de l'argent

Les verres  $x\text{MI}(\text{M}_2\text{S})-(100-x)\text{As}_2\text{S}_3$  et  $x\text{MI}(\text{M}_2\text{Se})-(100-x)[(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}]$  ont été synthétisés à l'aide d'une technique de trempe à l'état fondu. Généralement, le domaine vitreux est plus étendu pour les compositions avec de l'argent. La température de transition vitreuse,  $T_g$ , diminue avec l'augmentation de la teneur en sel ajouté. La conductivité à température ambiante,  $\sigma_{298}$ , augmente avec l'ajout de cation mobile, mais la conductivité des verres contenant de l'AgI est nettement supérieure à celle de leurs homologues contenant du CuI [1]. La  $\sigma_{298}$  augmente de manière monotone lorsque CuI est progressivement remplacé par AgI. Ce comportement est différent de celui des analogues à base de M<sub>2</sub>S et de M<sub>2</sub>Se où la  $\sigma_{298}$  des verres contenant du cuivre et de l'argent est comparable et l'effet des cations mixtes est clairement détectable [2]. Des résultats préliminaires sur les caractéristiques structurales des verres sont utilisés pour discuter de ces propriétés.

### 3. Conclusion

Cette recherche porte sur les propriétés des verres de chalcogénures contenant des sels de cuivre et d'argent. La différence drastique dans les propriétés de transport a été observée entre les compositions à base d'iodure et de sulfure métallique.

### 4. Référence

[1] R. Zaiter, M.Kassem, D. Fontanari, A. Soklov, T. Usuki, M. Bokova, A. C. Hannon, C. J. Benmore, F. Cousin, I. Ozheredov, E. Bychkov, "Unexpected role of metal halide in chalcogenide glass network", *Materials & Design* **216**, 110547 (2022).

[2] Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov, Ionic and electronic conductivity in the copper-silver-arsenic-selenium glasses, *Solid State Ionics* **14**, 329 - 335 (1984).

## Sodium-doped Chalcogenide Glasses: Exploring Macroscopic and Structural Characteristics and their Correlation with Transport Properties

M. Kassem, T. Bounazef, M. Bokova, A. Sokolov, D. Fontanari, E. Bychkov

*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), EA 4493, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France*

The group 'Functional Materials' at the LPCA Laboratory (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère) focuses on the development of amorphous chalcogenide ionic conductors for various applications such as the development of solid electrolytes or membranes in chemical sensors [1-3]. The group relies on experimental methods for glass synthesis using two different techniques: "melt-quenching" and "ball-milling." The study of electrical transport in glassy materials is conducted by combining complex impedance spectroscopy to estimate total conductivity and tracer diffusion measurements to investigate ion transport phenomena. Structural characterization of the materials is performed using high-energy X-ray diffraction (synchrotron sources Diamond, APS, SPring 8) and neutron scattering (ISIS, SNS), Raman spectroscopy measurements, as well as various ab initio or empirical modeling tools such as Density Functional Theory - Molecular Dynamics (DFT-MD), Reverse Monte Carlo (RMC), Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) using local (Calculco) and national (IDRIS) computing facilities. A relevant approach has been developed to study the macroscopic and structural properties of glasses, which involves analyzing glassy compounds alongside crystalline solids from the same system.

Chalcogenide glasses/vitroceraamics containing sodium  $\text{Na}^+$  ions show great promise for application as solid electrolytes in all solid state batteries. In the scope of these works, we studied quasi-binary systems based on sodium sulfide  $\text{Na}_2\text{S}$  with three different matrices:  $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ,  $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ , and  $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ . Their glassy domain is determined by X-ray diffraction, and the evolution of their macroscopic and thermal properties was measured as a function of the composition of these glasses. Structural studies were conducted to understand the conduction mechanisms involved and decipher the composition/structure/property relationships.

### References

- [1] I. Alekseev, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, **M. Kassem**, E. Bychkov. "Ionic Conductivity and Tracer Diffusion in Glassy Chalcogenides", In World Scientific Reference of Amorphous Materials; Taylor, P. C., Editor-in-chief, Vol. 1, World Scientific: Singapore, 2020, pp 203-249, doi: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/11697>
- [2] **M. Kassem**, T. Bounazef, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, A.C. Hannon, E. Bychkov. "Chemical and topological variety in sodium thioarsenate glasses studied by neutron diffraction and supported by first-principles simulations", Inorganic Chemistry, 2022, Vol. 59(22), pp. 16410-16420, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02220>
- [3] **M. Kassem**, T. Bounazef, A. Sokolov, M. Bokova, D. Fontanari, A.C. Hanon, I. Alekseev, E. Bychkov. Deciphering Fast Ion Transport in Glasses: a Case Study of Sodium and Silver Vitreous Sulfides. Inorganic Chemistry, 2022, Vol. 61, pp. 12870-12885, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02142>

## **New chalcogenide-based platform with very high light-sound interaction for the next generation of photonic integrated circuits**

Y.Ghandaoui <sup>1&2</sup>, R.Chahal<sup>1</sup>, A.Viswanathan<sup>3</sup>, J. Gutwirth<sup>3</sup>,A.Hammouti <sup>2</sup>,  
A. Benardais <sup>1</sup>, M.Cathelinaud<sup>1</sup>, C.Calers<sup>1</sup>, J.P Guin<sup>4</sup>, S.Pechev <sup>5</sup>,L.Daniel<sup>2</sup>, P. Nemeč <sup>3</sup>,  
M. Alouini <sup>2</sup>, J. Charrier <sup>2</sup>, V. Nazabal<sup>1 & 3\*</sup>

<sup>1</sup> ISCR, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes, 35042, Rennes, France.

<sup>2</sup> Institut FOTON, UMR 6082 CNRS, Université de Rennes,22305, Lannion, France.

<sup>3</sup> Department of Graphic Arts and Photo-physics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 53210, Pardubice, Czech Republic

<sup>4</sup> IPR, UMR 62051 CNRS, Université de Rennes, Rennes F-35000, France.

<sup>5</sup> ICMCB, UPFR 9048 CNRS, Université Bordeaux I, Avenue du Docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

### **Abstract**

Stimulated Brillouin Scattering (SBS) refers to a non-linear process in optical waveguides where acoustic waves inelastically scatter light. This phenomenon arises from the interaction between a high-intensity pump wave and a low-intensity signal wave, facilitated by an acoustic wave [1].

SBS has become a significant method in optical processing and radiofrequency (RF) photonics due to its strong nonlinearity, far exceeding that of Raman scattering. The main challenge in SBS is to confine both acoustic and optical fields simultaneously. Effective SBS requires the high localization of light and sound within an area with significant photo-elastic properties. Optimal conditions involve a waveguide with a high refractive index core and low roughness, essential for confining both fields effectively.

Chalcogenide glasses known for their high nonlinearity, considerable refractive index, and favorable acousto-optical characteristics, stand out as particularly suitable for SBS-based applications. The integration of strong optical and acoustic mode confinement in a silicon-chalcogenide slot waveguide has been shown to significantly enhance SBS gain as reported in [2].

Our investigation focuses on developing new antimony-free compositions of selenide and sulfide glasses, aiming to reduce their environmental and health impacts while improving their capacity for recycling and reuse. The objective is to discover the best chalcogenide materials and design photonic structures that are suited for integration in photonic circuits, with a special emphasis on their utility in Brillouin scattering and nonlinear optics. The research will explore the characteristics of chalcogenide materials, with a particular interest in their use for thin-film deposition and the fabrication of waveguides. We will explore the causes of linear optical losses to boost the performance of optical devices. Ultimately, the research aims to thoroughly understand the behavior and technological uses of chalcogenide materials to enhance the functionality of optical systems.

### **References**

1. Damzen, M., et al., *Stimulated Brillouin scattering: fundamentals and applications*. 2003: CRC press.
2. Mirnaziry, S.R., et al., *Stimulated Brillouin scattering in silicon/chalcogenide slot waveguides*. Optics Express, 2016. **24**(5): p. 4786-4800.

## Inorganic all-solid solar cells based on octahedral molybdenum clusters.

Antoine Le Gendre,<sup>1</sup> Maria Amela-Cortes,<sup>1</sup> Guillaume Gouget,<sup>1</sup> Serge Paofai,<sup>1</sup> Noée Dumait,<sup>1</sup>  
Fabien Grasset,<sup>1,2</sup> Yann Molard,<sup>1</sup> Stéphane Cordier,<sup>1</sup> Adèle Renaud<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

<sup>2</sup>Research Center for Functional Materials, NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba, Japan

...

### Résumé

**Transition metal cluster**-based halides are nano-objects that exhibit fascinating optical and electronic properties such as molecule-like energy gaps, strong absorption in the visible or deep red luminescence that make them promising light-harvester for solar energy conversion.<sup>1,2</sup> The integration of the molybdenum cluster iodides based on the  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  cluster cores as light-harvester in photoelectrochemical solar cells and more recently in all solid solar cells demonstrated unambiguously the ambipolar character of such cluster-based layers. These ambipolar properties appears promising because the charge transfer is not limited by a charge carrier type. **The challenge is now to design optimized solar cells by improving the charge transport and extraction. Two strategies are thus developed: a) the incorporation of clusters in a conductive polymeric matrix and b) the controlled condensation of clusters.**

### 1. Introduction

**Transition metal cluster**-based halides are nano-objects that exhibit fascinating optical and electronic properties such as molecule-like energy gaps, strong absorption in the visible or deep red luminescence that make them promising light-harvester for solar energy conversion.<sup>1,2</sup> The integration of the molybdenum cluster iodides based on the  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  cluster cores as light-harvester in photoelectrochemical solar cells and more recently in all solid solar cells demonstrated unambiguously the ambipolar character of such cluster-based layers. These ambipolar properties appears promising because the charge transfer is not limited by a charge carrier type.

### 2. XX

A first solar cell based on the  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  cluster has been carried out<sup>1</sup>. The challenge is now to design optimized solar cells by improving the charge transport and extraction. Two strategies are thus developed: a) the incorporation of clusters in a conductive polymeric matrix and b) the controlled condensation of clusters.

### 3. Conclusion

This project aims at improving collection and transport of photogenerated charges of the  $\text{Mo}_6$  cluster-based. The two ways of improvement are : a) the creation of heterostructures inside the photo-active layer and b) the enhancement of the interactions by condensation of clusters. Transition metal clusters are revelant light-harversters, free of strategic and low toxic elements, for the development of clean and low-cost solar cells. This project is multidisciplinary: Clusters synthesis, Physicochemical characterization and engineering of functional devices.

### 4. Références

- [1]. A. Renaud *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 1347-1354.  
[2.] A. Renaud *et al.*, *Electrochimica Acta* **2019**, 317, 737-745.

**3èmes Journées Scientifiques du GDR CHALCO  
sur les matériaux chalcogénures et leurs applications  
Rennes, 30-31 Mai 2024**

## Structural analyses and properties of complex sulphides in the Cr-Sn-S system

Florentine Guiot,<sup>a\*</sup> Carmelo Prestipino,<sup>b</sup> Emmanuel Guilmeau,<sup>b</sup> Paribesh Acharyya,<sup>b</sup>  
Bernard Raveau,<sup>b</sup> Susumu Fujii,<sup>c,d</sup> Vincent Dorcet,<sup>a</sup> Bernard Malaman,<sup>e</sup> Thierry Schweitzer,<sup>e</sup>  
Erik Elkäim,<sup>f</sup> Masato Yoshiya,<sup>c,d</sup> Pierric Lemoine.<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Univ. Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France

<sup>b</sup>CRISMAT, CNRS, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, 14000 Caen, France

<sup>c</sup>Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka  
University, Osaka 565-0871, Japan

<sup>d</sup>Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587, Japan

<sup>e</sup>Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS, Université de Lorraine, 54011 Nancy, France

<sup>f</sup>Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette, France

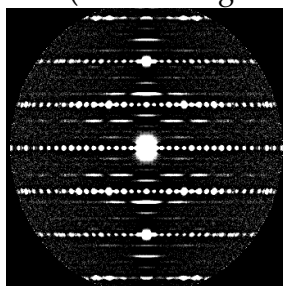
\*florentine.guiot@univ-rennes.fr

The design and optimization of thermoelectric (TE) materials rely on the intricate balance between thermopower ( $S$ ), electrical resistivity ( $\rho$ ) and thermal conductivity ( $\kappa$ ). Perfecting such a balance is the key to reach high TE performances - determined by the dimensionless figure of merit  $ZT = S^2T/\rho\kappa$  - necessary to improve energy recovery systems and thermoelectric cooling devices.[1] Among the most promising TE materials at medium temperature, complex copper-based sulphides are of double interests as they are usually made of eco-friendly and low cost elements[2] and exhibit intrinsically low thermal conductivity.[3] However, the use of copper-based sulphides in TE devices is limited by the lower TE performances of the n-type materials compared to those of the p-type.[4]. Hence, it appears necessary to develop more performant n-type sulphide materials.

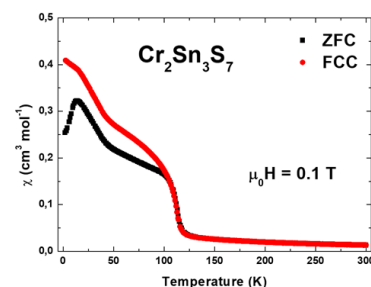
In this context, we have synthesized and studied the structural and physical properties of two phases in the Cr-Sn-S ternary system:  $\text{Cr}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  and  $\text{Cr}_2\text{SnS}_4$ . The former is characterised by a semi-ordered crystal structure and a n-type semiconductor behaviour, and the latter is characterised by a complex crystal structure (Figure 1) and a p-type semiconductor behaviour. The intrinsic structural complexity of these materials leads to very low thermal conductivities, which are promising features to develop new performant thermoelectric materials.

In this poster, I will (i) present results obtained from X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies, magnetic measurements, spectroscopy techniques and transport measurements and (ii) discuss on the relationships between chemical compositions, crystal structures and properties (TE and magnetic) of  $\text{Cr}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  and  $\text{Cr}_2\text{SnS}_4$ .

**Figure 1:** Electron diffraction pattern (incidence beam parallel to [101]) of  $\text{Cr}_2\text{SnS}_4$  revealing its complex crystal structure highlighted by diffuse scattering. Analysis based on the fundamental hexagonal cell ( $a = 21.332\text{\AA}$ ,  $c = 3.466\text{\AA}$ ).



**Figure 2:** Magnetic measurement of the  $\text{Cr}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  highlighting its antiferromagnetic behavior and the presence of the ferrimagnetic impurities  $\text{Cr}_2\text{SnS}_4$ . [4]



1. S. Hébert, D. Berthebaud, R. Daou, Y. Bréard, D. Pelloquin, E. Guilmeau, F. Gascoin, O. Lebedev, A. Maignan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28** (2016) 013001.
2. O. Caballero-Calero, J.R. Ares, M. Martín-González, *Adv. Sustainable Syst.* (2021) 2100095.
3. A.V. Powell, *Journal of Applied Physics*, **126** (2019) 100901.
4. G. Guélou, P. Lemoine, B. Raveau, E. Guilmeau, *J. Mater. Chem. C*, **9** (2021) 773–795.
5. P. Lemoine, G. Guélou, B. Raveau, E. Guilmeau, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2021) anie.202108686.

## Investigating Hydrogen Impurity Integration in Copper Sulfide for Enhanced Solar Cell Performance

M. Benaissa<sup>1</sup>, S. Tricot<sup>1</sup>, D. Sébilleau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) - UMR 6251 F-35000, Rennes, 35000, France.

### Résumé

*Solar cell technology stands as a pivotal solution in addressing global energy demands, necessitating the exploration of cost-effective materials for enhanced efficiency. Our research focuses on copper sulfide (Cu<sub>2</sub>S) as a promising candidate due to its advantageous optical and electronic properties [1–4]. However, the spontaneous integration of hydrogen into the Cu<sub>2</sub>S crystal lattice during fabrication introduces complexities, necessitating a nuanced understanding to optimize its characteristics.*

*In this study, we employ a sophisticated methodology combining genetic algorithms [5] and Density Functional Theory (DFT) calculations [6,7] to discern the most stable positions for hydrogen impurities within the Cu<sub>2</sub>S structure. We recognize the critical role of impurities in influencing the electrical and optical properties of solar-cell materials, with hydrogen's ubiquitous presence posing a formidable challenge [8]. Leveraging the synergistic capabilities of genetic algorithms and DFT calculations, we aim to elucidate the interplay between hydrogen and Cu<sub>2</sub>S, to offer solutions to enhance solar cell performance.*

*Our simulation approach relies on the Projector Augmented wave method (PAW) implemented within the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) code [9–11]. Additionally, we have developed a genetic algorithm code integrated with VASP to systematically explore the energy landscape and pinpoint the optimal configuration of a single hydrogen impurity within a supercell of Cu<sub>2</sub>S. Our findings reveal a notable stable configuration for hydrogen impurities within cubic Cu<sub>2</sub>S, closely resembling a tetrahedral site akin to Cu<sub>2</sub>O [8]. This discovery, achieved within the 4th generation of the genetic algorithm, underscores the efficacy of our approach in elucidating fundamental insights into material behavior.*

*In conclusion, our research demonstrates the efficacy of genetic algorithms as computational tools for solving optimization problems in material science. By identifying stable configurations for hydrogen impurities within Cu<sub>2</sub>S, we pave the way for tailored strategies to enhance solar cell efficiency, thereby contributing to the advancement of sustainable energy solutions.*

### Référence

- [1] R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips, J.D. Meakin, Applied Physics Letters 38 (1981) 925–926.
- [2] P. Ravi, V. Navakoteswara Rao, M.V. Shankar, M. Sathish, Materials Today Energy 21 (2021) 100779.
- [3] W.-Y. Kim, B.M. Palve, H.M. Pathan, O.-S. Joo, Materials Chemistry and Physics 131 (2011) 525–528.
- [4] R.B. Hall, J.D. Meakin, Thin Solid Films 63 (1979) 203–211.
- [5] R.L. Haupt, S.E. Haupt, Practical Genetic Algorithms, 2nd ed, John Wiley, Hoboken, N.J, 2010.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review 137 (1965) A1697–A1705.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review 136 (1964) B864–B871.
- [8] D.O. Scanlon, G.W. Watson, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 186403.
- [9] P.E. Blöchl, Physical Review B 50 (1994) 17953–17979.
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller, Physical Review B 54 (1996) 11169–11186.
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller, Computational Materials Science 6 (1996) 15–50.