

DÉFAUTS ET DÉFORMATION DES PEROVSKITES HYBRIDES 2D

DEFECT AND STRAIN IN 2D HYBRID PEROVSKITES

Etablissement **Université Paris-Saclay GS Physique**

École doctorale **Ondes et Matière**

Spécialité **Physique**

Unité de recherche **Laboratoire de Physique des Solides**

Encadrement de la thèse **Olivier PLANTEVIN**

Co-Encadrant **Emmanuelle DELEPORTE**

Financement du 01-10-2024 au 30-09-2027 origine **Concours EDOM Employeur Université Paris-Saclay**

Début de la thèse le **1 octobre 2024**

Date limite de candidature (à 23h59) **23 avril 2024**

Mots clés - Keywords

spectroscopie optique, matériaux, propriétés quantiques, photoluminescence

optical spectroscopy, materials, quantum properties, photoluminescence

Description de la problématique de recherche - Project description

La maîtrise de l'état de contrainte des matériaux peut être extrêmement utile, car celui-ci permet de contrôler certaines propriétés voire de générer de nouvelles fonctionnalités, notamment dans les systèmes présentant des gaps. La maîtrise de cet aspect a permis à la physique des semi-conducteurs de progresser à partir des années 60, ouvrant la voie à la réalisation des transistors et à l'intégration qui a conduit à la révolution du numérique. Nous proposons ici d'étudier, sous déformation biaxiale, les propriétés optoélectroniques des pérovskites hybrides organiques-inorganiques (HOP) à structure 2D. Nous utiliserons aussi la méthode d'irradiation ionique pour introduire des défauts et déformer la maille cristalline. Les résultats obtenus permettront d'optimiser des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskites 2D, qui représentent une alternative aux pérovskites 3D. Celles-ci connaissent des problèmes de dégradation et de stabilité dans le temps alors que les pérovskites 2D sont beaucoup plus robustes vis à vis d'une dégradation chimique de leur structure. L'ingénierie des défauts et de la contrainte dans ces matériaux permettra de moduler leurs propriétés électroniques et optiques.

Controlling the strain state of materials can be extremely useful, because it makes it possible to control certain properties or even produce new functionalities. The mastery of this aspect allowed the physics of semiconductors to progress from the 1960s, paving the way for the production of transistors and the integration that led to the digital revolution. We will consider here to study, under biaxial deformation, the optoelectronic properties of organic-inorganic hybrid perovskites (HOP) with 2D structure. We will also use the ion irradiation method to introduce defects and deform the crystal lattice. The results will allow to optimize photovoltaic devices based on 2D perovskites, which represent an alternative to 3D perovskites. The 2D perovskites are much more robust with respect to chemical degradation of their structure. The engineering of defects and strain in these materials will make it possible to modulate their electronic and optical properties.

Thématique / Domaine / Contexte

De façon générale, les matériaux pérovskites hybrides cristallisent en structure à une, deux ou trois dimensions. Les 2D ont la formule chimique générale $(R-NH_3)2MX_4$, où R est un groupe organique, M un métal divalent et X un halogène. Ils peuvent être déposés sous forme de films minces par centrifugation ou élaborés sous la forme de monocristaux, ce qui permet d'étudier leurs propriétés intrinsèques. Une particularité est leur structure de type « multi-puits quantiques ». Dans ce cas, les porteurs sont confinés dans la partie inorganique (octaèdres MX_6) et la partie organique assure une barrière diélectrique. Le confinement électronique donne lieu à des excitons ayant une énergie de liaison importante, de quelques centaines de meV, qui sont ainsi stables à température ambiante. Ainsi, ces cristaux 2D présentent une forte photoluminescence et électroluminescence à température ambiante. Ces matériaux 2D peuvent aussi être intégrés comme matériau absorbant au sein de cellules solaires photovoltaïques ou utilisés en association avec les pérovskites 3D dans les cellules solaires monojonctions ou multijonctions, et permettent d'atteindre des records de rendement avec une amélioration notable de stabilité.

Les perovskites hybrides sont devenues l'une des alternatives les plus prometteuses aux semiconducteurs traditionnels dans le domaine du photovoltaïque et des dispositifs électroluminescents, grâce à leurs facilités de synthèse par chimie douce. Dans ces familles de

matériaux, des problématiques émergent qui sont liées à la physique des excitons et leur lien avec les défauts structuraux et la déformation. Nous nous intéresserons aux pérovskites 2D dans l'objectif d'étendre ensuite l'étude à d'autres nouveaux semiconducteurs 2D (TMD par exemple).

Le contexte de l'étude est celui des propriétés optoélectroniques des pérovskites hybrides, et en particulier les cristaux de phase Ruddlesden-Popper à $n=1, 2, 3$ qui présentent une structure en feuillet de type 2D. Ces cristaux présentent un fort confinement quantique et diélectrique qui conduit à des énergies de liaison des excitons élevées. L'ingénierie des défauts et de la déformation permettra de moduler les propriétés quantiques (énergie de gap, énergie de liaison des excitons, couplage spin-orbite).

Objectifs

Nous nous intéresserons à la physique des excitons et leur lien avec la déformation structurale uniaxiale ou biaxiale de monocristaux de pérovskites 2D. Dans ce projet, nous utiliserons la machine de traction biaxiale développée dans l'équipe LUTECE, actuellement unique au monde, pour déformer les échantillons de manière contrôlée. Cette machine de traction permet de déformer des échantillons minces (environ 10 microns d'épaisseur) à température variable (Helium ou azote liquide) et elle est compatible avec différentes mesures (diffraction X, microscopie de photoluminescence, transport) à la fois en laboratoire ou en centre de rayonnement synchrotron. Nous étudierons in-situ l'évolution de la structure sous contrainte biaxiale et à température variable par diffraction des rayons X sur le diffractomètre 4-cercles disponible dans l'équipe ainsi que la photoluminescence dans ces mêmes conditions en utilisant le microscope optique couplé au spectromètre Quantamaster disponible dans l'équipe (<https://equipes2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/diffraction> et <https://equipes2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/photoluminescence/>).

Méthode

Le travail de thèse sera une co-direction entre le LPS (O. Plantevin) et le LUMIN (E. Deleporte). Nous nous appuyerons sur les compétences spécifiques des deux équipes. La première étape sera la synthèse de monocristaux de pérovskites 2D au LUMIN de différentes formulations (en particulier le cation R permet de moduler le confinement diélectrique) et leur caractérisation au LPS (photoluminescence et diffraction RX en température). Nous mènerons ensuite en parallèle les deux méthodes pour modifier les cristaux 2D : - irradiation avec des protons de 1 MeV à IJCLab (méthode déjà utilisée sur les pérovskites 3D) OU -déformation mécanique avec la machine de traction (typiquement jusqu'à 1% de déformation). Des mesures de diffraction X seront faites au laboratoire avec la machine de traction où nous pourrions déterminer la déformation de notre cristal. Nous étudierons de la même façon, mais ex-situ, la déformation apportée par les défauts d'irradiation (comme nous l'avons déjà fait avec les pérovskites hybrides 3D ou SrTiO₃ par exemple). Des mesures de photoluminescence en fonction de la température de 10K à 300K seront faites in-situ sous microscope avec la machine de traction. Des mesures de photoluminescence résolue en temps seront également menées : au LPS jusqu'à une résolution temporelle de 1 ns, et au LuMin jusqu'à une résolution temporelle de 70 ps. L'analyse de la PL bénéficiera de la grande expertise du LuMin sur les propriétés optiques des pérovskites 2D [7,9]. Ces analyses nous permettront de déterminer l'énergie de liaison des excitons et le couplage électron-phonon en fonction de l'état de déformation du cristal. L'ingénierie des défauts nous permettra plus particulièrement d'étudier en détail les mécanismes qui mènent au piégeage des excitons (STE) dans les pérovskites 2D. Cette connaissance fondamentale sera très pertinente dans le cadre de l'optimisation des matériaux pour des dispositifs (solaire PV ou émission de lumière). On élargira ensuite ces mesures à des associations 2D/3D actuellement très prometteuses pour le photovoltaïque car elles permettent de tirer bénéfice des propriétés des 3D en terme d'absorption optique et de grandes longueurs de diffusion ainsi que des propriétés des 2D pour leur stabilité et passivation des surfaces de 3D [2, 6]. Les études menées et les résultats obtenus pourront être mis à profit dans des dispositifs photovoltaïques par le biais de nos collaborations avec l'Institut du Photovoltaïque d'Île de France à Palaiseau – IPVF : O. Plantevin développe des collaborations avec Philip Schulz, Géraud Delport, Baptiste Bérenguier, et E. Deleporte travaille pour 20% de son temps de recherche à l'IPVF dans le cadre de son programme II « Pérovskite/silicium tandem jonction » piloté par J. Rousset.

Résultats attendus - Expected results

La compréhension du couplage structure (déformation) et propriétés (dynamiques), nous apportera un regard inédit sur ces matériaux semiconducteurs 2D, l'émergence de nouveaux mécanismes du type STE et leur optimisation dans des dispositifs photovoltaïques. En particulier, les résultats obtenus permettront de proposer de nouvelles idées pour concevoir des dispositifs photovoltaïques qui associent pérovskites 2D et 3D. En effet, les pérovskites 3D connaissent des problèmes de dégradation et de stabilité dans le temps alors que les pérovskites 2D sont beaucoup plus robustes vis à vis d'une dégradation chimique de leur structure, une association sous forme d'hétérostructures de pérovskites 2D et 3D est donc une solution recherchée au problème de stabilité.

Références bibliographiques

- S.K. Gautam, ... O. Plantevin, Reversible Photo-Induced Phase Segregation and Origin of Long Carrier Lifetime in Mixed-Halide Perovskite Films, *Advanced Functional Materials* (2020) 2002622 <https://doi.org/10.1002/adfm.202002622> ;
S.K. Gautam, ... O. Plantevin, Strain and Optoelectronic Tuning in Mixed Halide Perovskites with Ion Irradiation, *Advanced Optical Materials* (2023) 11, 2300577 <https://doi.org/10.1002/adom.202300577>.
Antoine Gallo-Frantz et al., Charge-density-waves tuned by crystal symmetry, *Accepted in Nature Comm.* (2024), <https://arxiv.org/abs/2306.15712>.
F. Lédée, ..., E. Deleporte. Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite. *Cryst. Eng. Comm.* 19, 2017, 2598 – 2602. DOI: 10.1039/C7CE00240H ; F.

S. Autier-Laurent, O. Plantevin, P. Lecoeur, et al., Tailoring strain in the SrTiO₃ compound by low energy He⁺ irradiation, Eur. Phys. Lett. 92 (2010) 36005.

O. Plantevin, ..., E. Deleporte, Photoluminescence tuning through Irradiation Defects in CH₃NH₃PbI₃ Perovskites, Phys. Status Solidi B (2019), 1900199 ;

V.L.R. Jacques, ..., E. Deleporte, O. Plantevin, A new long-range sub-structure found in the tetragonal phase of CH₃NH₃PbI₃ single crystals, J.Phys.D: Appl. Phys. 52 314001, (2019).

Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

Le doctorant, ou la doctorante, sera basée au LPS dans l'équipe LUTECE et une réunion d'avancement tous les 2 mois sera prévue avec la co-encadrante au LUMIN.

Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

Le doctorant ou la doctorante utilisera une expérience de spectroscopie de photoluminescence au laboratoire combinant résolution spatiale, temporelle et basse température (8 K -cryocooler) que nous avons développé grâce au Labex PALM. Un diffractomètre de RX (température variable) est aussi accessible dans l'équipe. Ces deux équipements sont compatibles avec la machine de traction à température variable développée dans l'équipe LUTECE au LPS. Une demi-bourse de thèse a été demandée à la GS Physique PhOM ainsi que 3000 € pour conférences et 3000 € pour les irradiations (prestation IJCLab sur la plateforme Scalp).

Ouverture Internationale

collaborations possibles avec l'Inde : IIT et IUAC Delhi ou IIT Bhubaneswar

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

Diffusion des travaux par conférences et publications scientifiques, un brevet pourra être envisagé en fonction des résultats.

Collaborations envisagées

Equipe LUTECE (diffraction X, photoémission), IPVF Palaiseau (demande de 1/2 délégation CNRS en cours d'examen) + possibilités de collaborations via le GDR HPERO, axe structure et défauts,

Complément sur le sujet

<https://equipements2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/> (<https://equipements2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/>)

Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

Expérimentateur au profil général de physicien, science des matériaux, physique du solide

Experimentalist with general physicist profile, materials science, solid state physics

Dernière mise à jour le 12 mars 2024