

## CONFINEMENT DE PEROVSKITES HYBRIDES AVANCÉES POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE

### ADVANCED HYBRID PEROVSKITES FOR PHOTOVOLTAICS UNDER CONFINEMENT

*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**

**Financement** du 01-10-2022 au 30-09-2025 *origine* **Concours EDOM Employeur Université Paris-Saclay**

*Début de la thèse le* **1 octobre 2022**

*Date limite de candidature* **11 mai 2022**

### Mots clés - Keywords

---

spectroscopie optique, matériaux, propriétés quantiques, photoluminescence

optical spectroscopy, materials, quantum properties, photoluminescence

### Description de la problématique de recherche - Project description

---

On étudiera l'effet du confinement dans des matrices poreuses sur les propriétés optoélectroniques des perovskites. Les échantillons étudiés seront synthétisés par le doctorant au LPICM-Ecole Polytechnique en collaboration avec Frederic Oswald et Hindia Nahdi. L'élaboration et la caractérisation portera sur des perovskites à halogène simple (Iode ou Brome) ou bien à halogène mixte (Iode et Brome) avec des concentrations relatives variables. On étudiera séparément des couches minces réalisées par imprégnation de perovskite (synthèse en phase liquide) dans différents milieux mésoporeux, avec en priorité TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Carbone graphite afin de comparer le rôle de milieux semiconducteurs, isolants ou conducteurs sur les propriétés opto-électroniques de la couche mince. L'étude d'architecture de cellules complètes sera aussi abordée. Les deux faces de la cellule (graphite et TiO<sub>2</sub>, la couche de ZrO<sub>2</sub> jouant un rôle d'isolant entre ces deux faces) seront étudiées de manière complémentaire. Une caractérisation par spectroscopie de photoluminescence à basse température permettra de révéler les niveaux de défauts induits dans le matériau. Le décalage « blue-shift » déjà observé par notre équipe pour des perovskites confinées, permettra de mieux caractériser le confinement dans les différentes couches de la cellule (graphite mésoporeux, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> mésoporeux). On s'intéressera en particulier à la mobilité photo-induite des ions halogènes (Iode et/ou Brome) en étudiant l'évolution des spectres sous lumière et l'influence de la température sur les mécanismes de diffusion ionique.

The effect of confinement in porous matrices on the optoelectronic properties of perovskites will be studied. The samples will be synthesized by the Ph.D. student at the LPICM-Ecole Polytechnique in collaboration with Frederic Oswald and Hindia Nahdi. We will focus on single halogen (Iode or Brome) or mixed halogen (Iode and Brome) perovskites with varying relative concentrations. We will study separately thin layers made by perovskite impregnation (liquid phase synthesis) in different mesoporous media, with priority TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Carbon graphite to compare the role of the media, whether be it semiconductor, insulator or metal on the opto-electronic properties of the thin layer. The architecture of complete cells will also be discussed. The two sides of the cell (graphite and TiO<sub>2</sub>, the ZrO<sub>2</sub> layer playing an insulating role between these two sides) will be studied in a complementary way. A characterization by low temperature photoluminescence spectroscopy will reveal the induced defect levels in the material. The «blue-shift» already observed by our team for confined perovskites, will allow to better characterize the confinement in the different layers of the cell (mesoporous graphite, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> mesoporous). In particular, the photoinduced mobility of halogen ions (Iodine and/or bromine) will be investigated by studying the evolution of emission spectra and the influence of temperature on ion diffusion mechanisms.

### Thématique / Domaine / Contexte

---

La thématique est celle des matériaux pérovskites hybrides à halogène mixte (Brome et Iode) pour des matériaux de cellule solaire photovoltaïque de nouvelle génération. La synthèse en phase liquide de ces matériaux polycristallins permet leur imprégnation dans des couches mésoporeuses. Le confinement dans les pores de TiO<sub>2</sub> ou de Carbone graphite modifie la nature des recombinaisons des porteurs photo-générés. On s'attachera à décrire comment les propriétés opto-électroniques sont modifiées par le confinement. Une attention particulière sera accordée à la stabilité du matériau et aux phénomènes de diffusion photo-induite des ions halogènes.

Les perovskites hybrides organique-inorganique figurent parmi les matériaux les plus prometteurs en terme de conversion photovoltaïque. Ils souffrent toutefois de problèmes de dégradation et de stabilité dans le temps. Un mélange d'une phase 3d de perovskite iodée avec une faible proportion (3%) de perovskite de structure 2d permet d'obtenir un matériau plus stable. L'infiltration de ce mélange 2d/3d dans une matrice poreuse composée de carbone (électrode d'extraction des trous), de ZrO<sub>2</sub> (espaceur isolant) et de TiO<sub>2</sub> (extracteur d'électrons), permet la synthèse de cellules solaires efficaces. Alternativement une perovskite de plus grand gap, à partir de Brome, permet de délivrer une tension plus élevée, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour la photocatalyse, ou pour le photovoltaïque en association en cellule tandem avec du silicium polycristallin. Dans les deux cas de figure (pérovskite iodée ou bromée), l'infiltration dans une matrice poreuse induit des contraintes et défauts dans le matériau, qui présente alors des propriétés opto-électroniques modifiées.

## Objectifs

---

Les objectifs scientifiques du projet consistent à une meilleure compréhension des mécanismes opto-électroniques qui ont lieu au sein d'une cellule photovoltaïque réalisée par imprégnation de perovskite hybride (iodée ou bromée) dans une structure de couches mésoporeuses qui réalisent directement l'anode et la cathode d'extraction des porteurs de charge, séparée par une couche isolante.

## Méthode

---

L'élaboration des couches de perovskites et des dispositifs photovoltaïques et leur caractérisation électrique sera réalisée en collaboration avec le LPICM (Ecole Polytechnique) et le CEA Saclay (laboratoire NIMBE). On observera les couches obtenues en microscopie électronique et en microscopie de photoluminescence au Laboratoire de Physique des Solides. On caractérisera aussi les spectres d'absorption et d'émission optique, et on étudiera leur évolution en température dans la gamme 10K-300K pour mieux caractériser les processus excitoniques et les modifications induites par le confinement dans les matrices poreuses.

## Résultats attendus - Expected results

---

Cette étude permettra une description fine des processus à l'oeuvre sous l'effet du confinement des perovskites hybrides : le matériau est-il plus stable sous lumière ? la diffusion photo-induite des halogènes est-elle ralentie ? comment et où les porteurs photo-générés se recombinent-ils ? Ces connaissances permettront de concevoir de nouvelles architectures de cellules solaires à base de perovskites afin d'optimiser la collecte des porteurs photo-générés.

## Références bibliographiques

---

G. Grancini et al., One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, Nature Comm. (2017) 15684;

S. Demchyshyn et al., Confining metal-halide perovskites in nanoporous thin films, Sci. Adv. (2017) 3, e1700738;

Subodh K. Gautam, Minjin Kim, Douglas R. Miquita, Jean-Eric Bouree, Bernard Geffroy and Olivier Plantevin, Reversible Photo-Induced Phase Segregation and Origin of Long Carrier Lifetime in Mixed-Halide Perovskite Films, Adv. Funct. Mat. (2020) 2002622 (<https://doi.org/10.1002/adfm.202002622>).

## Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

---

Discussion hebdomadaire des résultats et point d'avancement bimensuel avec nos collaborateurs : Frederic Oswald et Hindia Nahdi, CEA NIMBE et LPICM-Ecole Polytechnique. Présentation et discussion des résultats dans l'équipe LUTECE au LPS tous les 6 mois.

## Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

---

Le doctorant pourra utiliser une expérience de spectroscopie de photoluminescence au laboratoire combinant résolution spatiale, temporelle et basse température (8 K) que nous avons développé grâce au Labex PALM. Un diffractomètre de RX (température variable) est aussi accessible dans l'équipe.

## Ouverture Internationale

---

Réseau du GDR HPERO, Ecole du GDR HPERO 2023 en Crète, Conférences

## 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 obtenus.

## Collaborations envisagées

---

LPICM Ecole Polytechnique (synthèse et caractérisation électrique), Equipe LUTECE (diffraction X, photoémission), possibilités de collaborations via le GDR HPERO

## Complément sur le sujet

---

<https://equipes2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/segregation-de-phase-photo-induite-reversible-et-origine-de-la-longue-duree-de-vie-des-porteurs-dans-les-films-de-perovskite-a-halogenure-mixte/> (<https://equipes2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/segregation-de-phase-photo-induite-reversible-et-origine-de-la-longue-duree-de-vie-des-porteurs-dans-les-films-de-perovskite-a-halogenure-mixte/>)

## 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 18 avril 2022