

## Appel à Projets – Stages de Master 2024

### IDENTIFICATION DES EQUIPES PRESENTES DANS LE PROJET

	Prénom /Nom	Adresse e-mail	Laboratoire/équipe
Porteur	<b>Olivier PLANTEVIN,</b> Vincent Jacques	Olivier.plantevin@universite- paris-saclay.fr	Laboratoire de Physique des Solides UMR8502 / LUTECE
Partenaire	<b>Emmanuelle DELEPORTE,</b> Gaëlle Trippé-Allard	emmanuelle.deleporte@ens- paris-saclay.fr	Laboratoire LUMIN/ Nanophotonique, spectroscopie et matériaux

### DESCRIPTION SCIENTIFIQUE DU PROJET de stage de Master 2 (max 2 pages)

#### Titre

Défauts et déformation des pérovskites hybrides 2D - DEF2D

#### Objectifs scientifiques du projet

La maîtrise de l'état de contrainte et du rôle des défauts dans les matériaux 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. Nous proposons ici d'étudier l'influence des défauts et d'une déformation biaxiale sur les propriétés optoélectroniques des pérovskites hybrides organiques-inorganiques à structure 2D. L'introduction des défauts d'irradiation est une méthode alternative à la déformation

#### Etat de l'art (présentation et analyse critique)

De façon générale, les matériaux perovskites hybrides cristallisent en structures à une, deux ou trois dimensions [1]. Les 2D ont la formule chimique générale  $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2MX_4$ , où M est 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 [2], 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, les perovskites 2D présentent une forte photoluminescence et électroluminescence à température ambiante et sont de très bons candidats pour une intégration dans des dispositifs optoélectroniques tels que des diodes électroluminescentes organiques-inorganiques (OILED). Les pérovskites 2D sont également utilisées en association avec les pérovskites 3D dans les cellules solaires photovoltaïques, et permettent d'atteindre des records de rendement avec une amélioration notable de stabilité [3].

## Description scientifique du projet, méthodes et résultats attendus dans le contexte de l'Institut de l'Énergie Soutenable

Nous nous intéresserons à la physique des excitons et leur lien avec la présence de défauts et de déformation structurale dans des monocristaux de pérovskites 2D. Un stage précédent a permis de montrer une contribution originale d'excitons auto-piégés à basse température (STE = self-trapped excitons, stage de M2 Lascala de Fatematuj Johora). L'introduction contrôlée de défauts sera faite par irradiation ionique à IJCLab (plateforme MOSAIC). Nous avons aussi montré dans les pérovskites 3D que les défauts d'irradiation s'accompagnent d'une déformation cristalline et d'une modulation des propriétés optoélectroniques [4]. Nous utiliserons en parallèle une méthode de déformation directe des cristaux (jusqu'à environ 1%) avec la machine de traction biaxiale développée dans l'équipe LUTECE au LPS ([https://equipes2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/machine\\_traction/](https://equipes2.lps.u-psud.fr/lutece/fr/machine_traction/)) [5]. Dans les 2 cas (déformation directe et défauts d'irradiation), nous étudierons, à température variable, les propriétés structurales par diffraction des rayons X et les propriétés optoélectroniques par spectroscopie de photoluminescence. Nous étudierons *in-situ* l'évolution de la structure sous contrainte biaxiale ainsi que la photoluminescence **dans les mêmes conditions**. La compréhension du couplage structure (déformation) et propriétés (dynamiques), nous apportera un regard inédit sur ces matériaux semiconducteurs 2D, et leur optimisation dans des dispositifs photovoltaïques. L'apport de l'irradiation permettra d'imposer une déformation permanente, contrairement à la machine de traction qui impose une déformation réversible en travaillant dans le domaine élastique. Les résultats 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.

## Programme de travail

Le premier mois sera dédié à la synthèse de monocristaux de pérovskites 2D au LUMIN et à leur caractérisation au LPS, à la fois par PL pour les propriétés d'émission et par DRX pour vérifier la structure. Nous étudierons ensuite les cristaux irradiés à IJCLab et nous mettrons en œuvre en parallèle la déformation des cristaux 2D avec la machine de traction. Une étape cruciale sera le transfert des monocristaux sur la croix en kapton qui sert de support échantillon dans la machine de traction. Des mesures de diffraction X seront faites au laboratoire, ex-situ pour les échantillons irradiés, et in-situ avec la machine de traction. Les mesures de photoluminescence seront aussi faites ex-situ sur les échantillons irradiés et *in-situ* avec un échantillon déformé (typiquement jusqu'à 1% de déformation), et à température variable de 10 K à 300 K. L'analyse de la PL sera menée avec l'équipe du LuMIn (E. Deleporte) qui possède une grande expertise sur les propriétés optiques des pérovskites 2D [2,6]. Cette analyse nous permettra de déterminer l'énergie de liaison des excitons, le couplage électron-phonon en fonction de l'état de déformation du cristal, ainsi que la nature des défauts créés par irradiation. Cette connaissance fondamentale sera très pertinente dans le cadre de l'optimisation des matériaux pour des dispositifs (solaire PV ou émission de lumière). Nous envisageons de proposer une poursuite en thèse pour élargir ces mesures à des pérovskites 2D de Ruddlesden-Popper de  $n$  différentes (variation du confinement quantique), à des pérovskites 3D ainsi qu'à des associations 2D/3D actuellement très prometteuses pour le photovoltaïque.

## Bibliographie

[1] D.B. Mitzi, Prog. Inorg. Chem. 48 (1999) 1-121.

[2] F. Lédée, G. Trippé-Allard, H Diab, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, and E. Deleporte, *Cryst. Eng. Comm.* **19**, 2017, 2598 – 2602.

[3] E. Elahi *et al.*, Dalton Trans 2022 ; 51(3):797-816 ; G. Grancini et al. *Nature Commun.* **2017**, 8, 15 684 ;  
The Duong et al. Adv. Energy Mat. 2020, 10, 1903553.

[4] S.K. Gautam, M. Kim, B. Geffroy, M. Boirot, V.L.R. Jacques, 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>

[5] A. Gallo-Frantz *et al.*, Submitted to Nature Comm., <https://arxiv.org/pdf/2306.15712.pdf>

[6] K. Gauthron et al., Optics Express **18** (2010) 5912 ; K. Abdel-Baki et al., J. Appl. Phys. **119**, 064301 (2016).;  
G. Delport et al., JPCL 2019, 10, 5153-5159.; Joanna M. Urban et al, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 15, 5830–  
5835.