Doctoral position available (secured funding)

Time resolved Kelvin Probe Force Microscopy investigations of third generation solar cells and optoelectronic interfaces

Location: Interdisciplinary Research Institute of Grenoble, SyMMES laboratory, STEP group, CEA-Grenoble 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble, France.

Duration: 3 years, CEA fixed term contract

Remuneration: 2040 Eur/month during the first two years and 2100 Eur/month during the third year (gross salary)

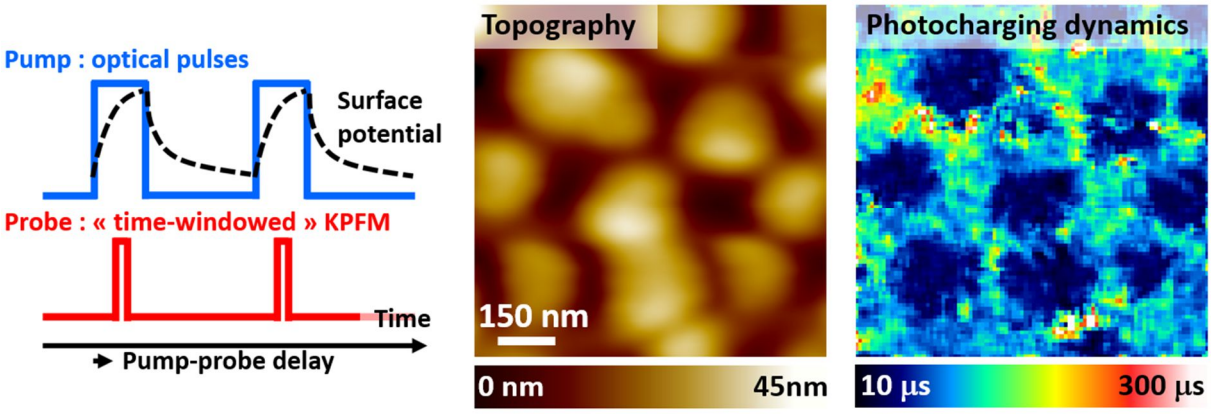
Contact/PhD supervision: Dr. Benjamin Grévin
benjamin.grevin@cea.fr +33 4 38 78 46 15

Project description

Tremendous progress have been achieved over the last 10 years in the fields of third-generation solar cells based on hybrid perovskites and organic materials. Thanks to their outstanding optoelectronic properties, hybrid perovskites have enabled achieving power conversion efficiencies over 20%. On their side organic cells have experienced a real revival thanks to the use of new non-fullerene electron acceptor (NFA) molecules, with record efficiencies over 18% in 2020. Whatever the technology, the active layers display a heterogeneous morphology and/or structural and chemical defects at the nanometer scale. To further improve device performances, it is essential to better understand the impact of the nanostructure and defects on the photo-carrier dynamics; it is crucial to identify the sources of photo-carrier losses by trapping and recombination. Mastering the photo-carrier dynamics is also the key to improve the performances of smart 2D/0D photodetectors based on novel optoelectronic interfaces that combine the outstanding properties of two dimensional transition metal dichalcogenides and metal halide perovskite nanocrystals.

In the STEP laboratory, we pursue cutting-edge research in the field of near-field microscopy techniques applied to the study of photovoltaic materials and optoelectronic devices. We have accumulated years of experience in coupling the Kelvin Probe Force Microscope (an electrostatic variant of the Atomic Force Microscope) with illumination sources, for nanoscale investigations of the surface photo-voltage (electrostatic potential generated by the charges created under illumination). Very recently, we have implemented a pump-probe version of the Kelvin Probe Force Microscope, which allows recording "near-field movies" at the nanoscale of the surface photovoltage dynamics with sub-microsecond time resolution. This thesis aims at using a set of state of the art time-resolved KPFM modes (covering dynamics from the s to 100ns scales) combined with non-contact atomic force microscopy (AFM) under ultra-high vacuum, to study the photo-carrier dynamics in relation with the nanostructure in the active layers of third generation solar cells and in 2D/0D

photodetectors. In hybrid perovskites, the challenge will be to gain a better understanding of the relationship between ion migration processes, and the photo-carrier trapping and recombination mechanisms. In 2D/0D optoelectronic interfaces, we will use pp-KPFM to investigate the trap-release dynamics processes that ultimately condition the time-response of the operating devices.



Left: operating principle of pump-probe KPFM. The surface potential (SP) photo-response under pulsed illumination is probed by KPFM during a restricted time-window. One records curves of the SP as a function of the pump-probe delay. **Middle:** non-contact AFM (UVH, 300K) topographic image of a PTB7-PC71BM organic photovoltaic blend with large-scale phase segregation, used as a test sample (optimized samples feature a phase segregation at a smaller scale). **Right:** time-resolved image of the photo-charging time constant, obtained by post data acquisition processing of a 2D matrix of spectroscopic pp-KPFM curves acquired simultaneously with the topographic non-contact AFM image.

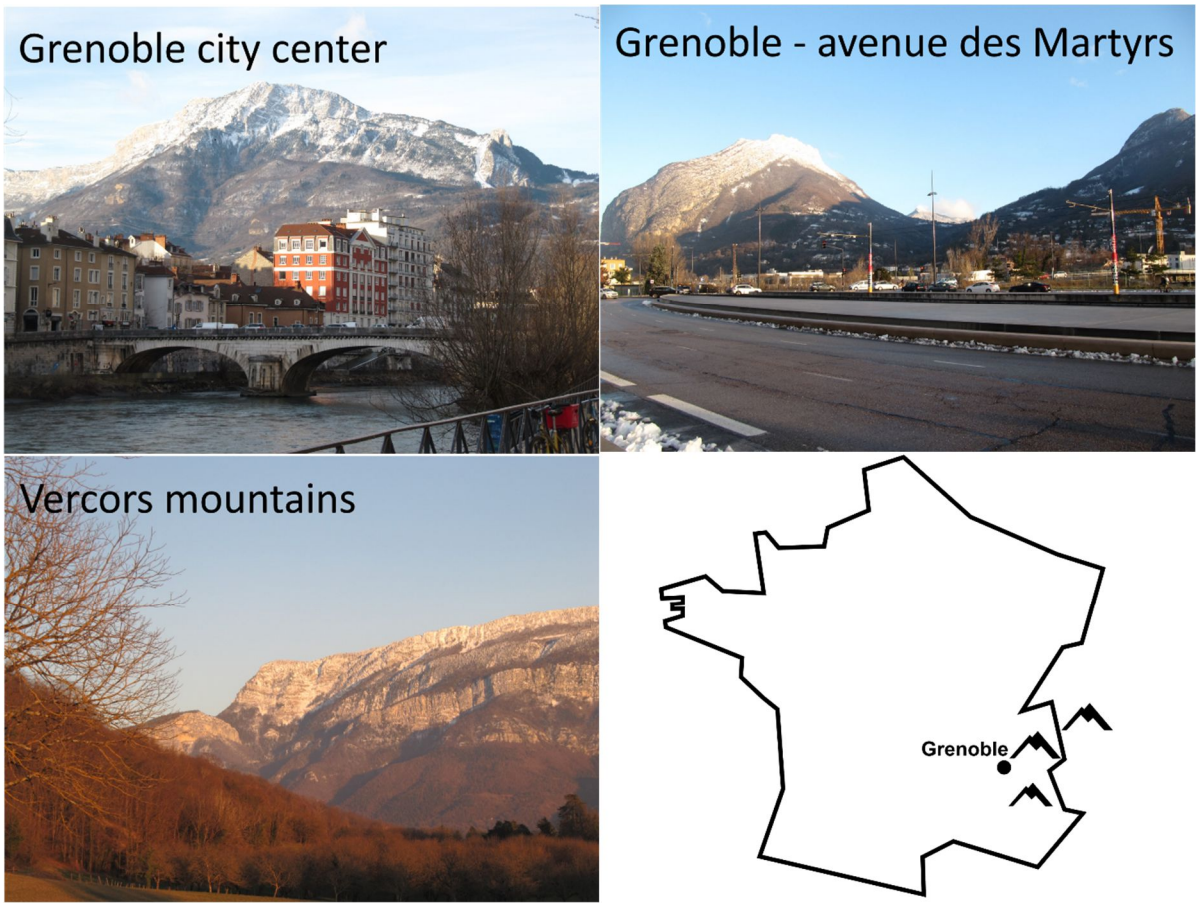
Context & resources available for the PhD project

To carry out his/her research, the PhD will benefit from STEP facilities for near field microscopy. The nc-AFM/KPFM studies will be performed out on an ultra-high vacuum AFM setup (Scienta-Omicron), which controller has been interfaced with several modulated laser sources for pump-probe measurements, and equipped for state of the art KPFM (heterodyne KPFM with a multi-demodulator digital lock in, MFLI-ZI). Complementary characterizations will be carried out on the institute self-service AFM (Brüker ICON). Our research will be funded over the next 4 years by two running contracts from the French National Agency of Research (projects Trapper and Matra2D), this ensures that all the expenses related to the PhD activities will be fully covered (experimental consumables, setup repairs, participation to conferences). The PhD will be carried out under the supervision of Benjamin Grévin (CNRS, Research Director). He has more than 20 years of experience in scanning probe microscopy techniques, and he has an international standing in the field of non-contact AFM and Kelvin Probe Force Microscopy applied to photoactive materials and devices. He has developed in Grenoble several innovative near field-based approaches, such as Qplus-AFM driven nanostenciling and pump-probe KPFM in data cube mode. https://www.symmes.fr/en/Pages/Portrait/Benjamin-Grevin.aspx

STEP group (Synthesis, Structure and Properties of Functional Materials) is an interdisciplinary team within *SyMMES* comprising chemists, physico-chemists, and physicists, whose joint research covers fundamental and device-oriented approaches of molecular and hybrid functional materials, developed for opto-electronic applications, energy conversion and storage, and sensors. https://www.symmes.fr/en/Pages/STEP/Presentation.aspx

SyMMES (Molecular Systems and nanoMaterials for Energy and Health) is a laboratory created by the French Alternatives Energies and Atomic Energy Commission (CEA), the National Centre for Scientific Research (CNRS), and Grenoble Alpes University (UGA). SyMMES aims to develop basic research on themes with strong societal issue: zero-carbon energy, information and communications technology (ICT), biotechnology and human health.
https://www.symmes.fr/en/Pages/Presentation.aspx

Grenoble, capital of the Alps and pole of scientific excellence



Grenoble lies at the foot of the French Alps. It offers a very attractive living environment for students, and has grown to be one of Europe's most important research, technology and innovation centers (https://edu.univ-grenoble-alpes.fr/grenoble-alpes-/ https://www.grenoble-congres.com/en/choose-grenoble/innovative-city-alps/international-and-scientific-metropole/). In addition to being an international and scientific metropole, Grenoble is a very nice base for lots of sports and outdoor activities (https://www.grenoble-tourisme.com/en/). SyMMES is hosted within CEA-Grenoble, located avenue des Martyrs.

Candidate profile / applications

The applicant should have an excellent academic record in Physics, Engineering, Material Sciences or related areas (Master 2 degree, Engineering School Diploma, or equivalent Diploma). She/he should be highly motivated to conduct experimental research in an

interdisciplinary team. Strong interest in scanning probe microscopies, nanosciences, and photovoltaics are expected. Candidates must have a good knowledge of English for the promotion of the work (writing articles) as well as good communication skills (communications in conferences). Applications including a cover letter, a curriculum vitae, academic records, should be sent to benjamin.grevin@cea.fr. Recommendations (with contact details) will also be appreciated.

Thèse de doctorat (financement garanti, bourse sécurisée)

Cellules solaires de 3ème génération et interfaces opto-électroniques: études de la dynamique des charges par microscopie à sonde de Kelvin résolue en temps

Institut de recherche interdisciplinaire de Grenoble (IRIG), UMR5819 SyMMES, groupe STEP, CEA-Grenoble 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble, France.

Durée: 3 ans, bourse CFR-CEA

Rémunération: 2040 Eur/mois pendant les 2 premières années et 2100 Eur/mois la troisième année (salaire brut)

Contact/Directeur de thèse: Dr. Benjamin Grévin
benjamin.grevin@cea.fr +33 4 38 78 46 15

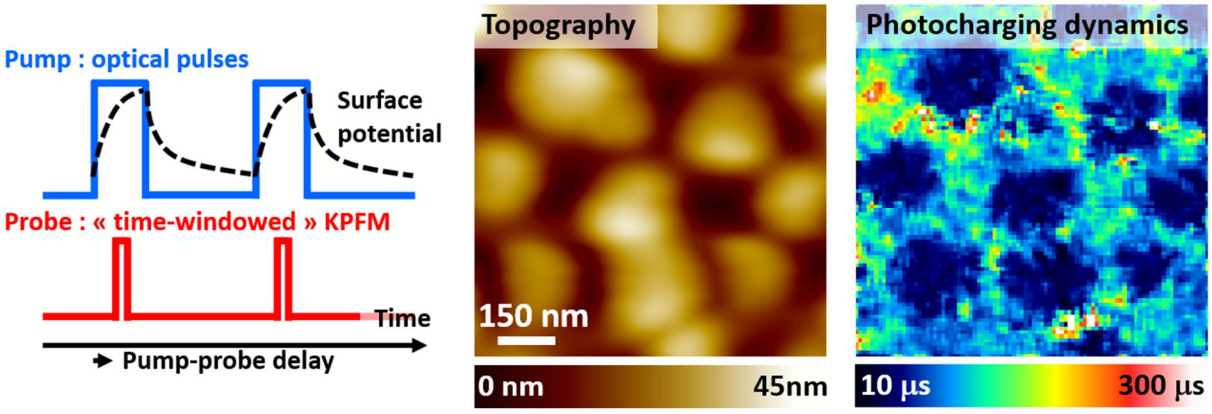
Projet de thèse

Des progrès considérables ont été réalisés ces dix dernières années dans le domaine des cellules solaires de troisième génération basées sur des pérovskites hybrides et des matériaux organiques. Grâce à leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles, les pérovskites hybrides ont permis d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 20%. Les cellules organiques ont quant à elles connu un véritable renouveau grâce à l'utilisation de nouvelles molécules (accepteurs d'électrons non fullerènes, NFA), avec des rendements records dépassant 18% en 2020. Quelle que soit la technologie, les couches actives présentent une morphologie hétérogène et/ou des défauts structuraux et chimiques aux échelles nanométriques. Pour améliorer les performances des cellules solaires, il est essentiel de mieux comprendre l'impact de la nanostructure et des défauts sur la dynamique des photo-porteurs ; il est crucial d'identifier les sources de pertes (des photo-porteurs) par piégeage et recombinaison. Un autre domaine où les processus de piégeage des photo-porteurs sont centraux est celui de la photo-détection hybride. Dans les nouveaux photo-détecteurs 2D/0D à base de dichalcogénures de métaux de transition (TMD) fonctionnalisés par des nanocristaux de perovskites, il est indispensable de réduire le temps de piégeage des photo-porteurs dans les nanocristaux pour améliorer la dynamique de photo-réponse.

Au STEP, nous poursuivons depuis plus de 10 ans des recherches de pointe pour développer de nouveaux modes de microscopie en champ proche permettant d'étudier la physique des photo-porteurs à l'échelle du nanomètre dans les matériaux photovoltaïques et les dispositifs

optoélectroniques. Nous avons acquis une expertise de premier plan dans le couplage de la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM, un mode électrostatique de la microscopie à force atomique) avec des sources d'illumination, pour cartographier en résolution nanométrique le photo-potentiel de surface (potentiel électrostatique généré par les photo-porteurs). Nous avons mis au point plusieurs modes du KPFM « résolus en temps » qui permettent de mesurer la dynamique du photo-potentiel, et donc de remonter à la dynamique des photo-porteurs. Récemment, nous avons développé une version « pompe-sonde » du KPFM en mode « data-cube », qui permet d'enregistrer des "films en champ proche" de la dynamique du photo-potentiel de surface avec une résolution temporelle sub-microseconde.

Cette thèse a pour but d'utiliser l'ensemble des modes KPFM résolus en temps développés au laboratoire, combinés à la microscopie à force atomique non contact sous ultra-vide, pour étudier la dynamique des photo-porteurs en relation avec la nanostructure dans les couches actives des cellules solaires de troisième génération et dans des photo-détecteurs 2D/0D. Dans les pérovskites hybrides, le défi consistera à mieux comprendre la relation entre les processus de migration ionique et les mécanismes de piégeage et de recombinaison des photo-porteurs. Dans les interfaces optoélectroniques 2D/0D, nous utiliserons le KPFM pompe-sonde pour étudier les processus dynamiques de piégeage et de dé-piégeage qui limitent le temps de réponse des dispositifs opérationnels.



A gauche: principe du pp-KPFM. La photo-réponse du potentiel de surface (SP) sous illumination pulsée est mesurée par KPFM durant une fenêtre temporelle limitée. On enregistre de courbes du potentiel de surface en fonction du décalage temporel pompe-sonde. **Au milieu:** image en AFM non contact (UHV, 300K) de la topographie d'un mélange organique PTB7-PC71BM mis en œuvre pour présenter une séparation de phase à large échelle (échantillon test). **A droite:** image résolue en temps de la constante de temps de photo-chargement, obtenue par post-traitement d'une matrice 2D de courbes spectroscopiques pp-KPFM enregistrées en même temps que l'image topographique.

Contexte du projet

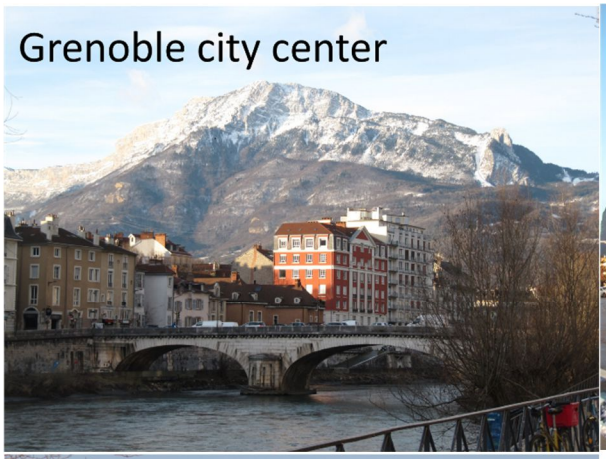
Cette thèse bénéficiera tout d'abord des moyens mis en place au laboratoire dans le domaine de la microscopie en champ proche. Les études nc-AFM/KPFM seront menées sur un AFM ultra-vide, interfacé avec des sources optiques (sources laser) pour les mesures pompe-sonde, et avec une détection synchrone numérique de dernière génération permettant de réaliser des mesures KPFM en mode hétérodyne (détection synchrone numérique avec multi-démodulateur MFLI-ZI). Les caractérisations préliminaires pourront être effectuées sur l'AFM libre-service ICON de l'IRIG. Nos travaux seront financés pendant les 4 prochaines années par deux contrats de l'Agence Nationale de la Recherche (projets Trapper et Matra2D). Ces deux

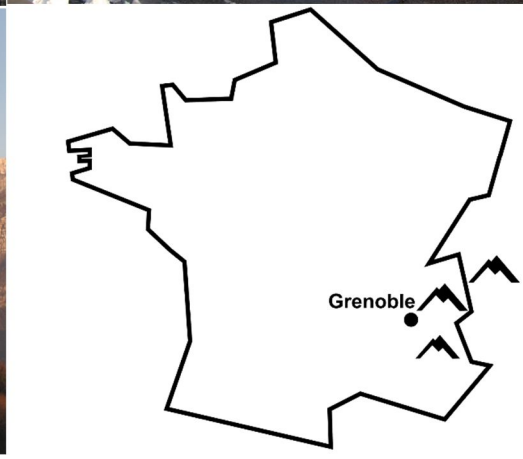
projets assureront la garantie de pouvoir environner le travail de thèse, aussi bien en termes de consommables, de réparations éventuelles à effectuer sur le système expérimental, ou encore de financement des missions (participation du doctorant à des conférences/colloques). La thèse sera réalisée sous la direction de Benjamin Grévin (Directeur de recherche au CNRS). Il a plus de 20 ans d'expérience dans les techniques de microscopie en champ proche, et a acquis une reconnaissance internationale dans le domaine des études de matériaux photovoltaïques par microscopie AFM non contact et microscopie de force à sonde Kelvin. Il a développé à Grenoble plusieurs approches expérimentales innovantes, comme le nanostencil piloté par Qplus-AFM ou la microscopie KPFM en mode pompe sonde data cube. https://www.symmes.fr/en/Pages/Portrait/Benjamin-Grevin.aspx

Le groupe STEP (Synthèse, Structure et Propriétés des Matériaux Fonctionnels) est une équipe interdisciplinaire au sein de SyMMES, composée de chimistes, physico-chimistes et physiciens, dont les recherches conjointes couvrent les approches fondamentales et orientées dispositifs des matériaux fonctionnels moléculaires et hybrides, développés pour des applications en opto-électronique, la conversion et le stockage de l'énergie, et les capteurs. https://www.symmes.fr/en/Pages/STEP/Presentation.aspx

Le SyMMES (Systèmes moléculaires et nano-matériaux pour l'énergie et la santé) est un laboratoire créé par le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), le Centre national de la recherche scientifique (CNRS) et l'Université Grenoble Alpes (UGA). Le SyMMES a pour objectif de développer la recherche fondamentale sur des thèmes à fort enjeu sociétal : énergies décarbonées, technologies de l'information et de la communication, biotechnologies et santé humaine.https://www.symmes.fr/en/Pages/Presentation.aspx

Grenoble, capitale des Alpes et pôle d’excellence scientifique





Grenoble est située au pied des Alpes. Elle offre un cadre de vie très attractif pour les étudiants, et est devenue l'un des plus importants centres de recherche, de technologie et d'innovation d'Europe (https://edu.univ-grenoble-alpes.fr/grenoble-alpes-/ https://www.grenoble-congres.com/en/choose-grenoble/innovative-city-alps/international-and-scientific-metropole/). En plus d'être une métropole internationale et scientifique, Grenoble est ville où il est facile de pratiquer de nombreuses activités sportives et de plein air (https://www.grenoble-tourisme.com/en/). Le SyMMES est hébergé au sein du CEA-Grenoble, situé avenue des Martyrs.

Modalités de candidature

Le/La candidat(e) devra avoir un excellent dossier universitaire en physique, ingénierie, sciences des matériaux ou dans des domaines connexes (diplôme de master 2, diplôme d'école d'ingénieurs ou diplôme équivalent). Il/Elle doit être très motivé(e) pour mener des recherches expérimentales au sein d'une équipe interdisciplinaire. Il/Elle devra être intéressé(e) par les microscopies à sonde à locale, les nanosciences, le photovoltaïque et l'optoélectronique. Les candidats doivent avoir une bonne connaissance de l'anglais pour valoriser leurs travaux (rédaction d'articles) ainsi que de bonnes capacités de communication (communications dans des conférences). Les candidatures comprenant une lettre de motivation, un curriculum vitae, les relevés de notes, doivent être envoyées à benjamin.grevin@cea.fr. Des contacts de personnes (enseignants, responsables filières, responsables de stages) recommandant les candidats pourront aussi être fournis.