



Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage

Khaoula Jemli

► To cite this version:

Khaoula Jemli. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. Autre. Université Paris Saclay (COmUE); Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016SACLN009 . tel-01291443

HAL Id: tel-01291443

<https://theses.hal.science/tel-01291443>

Submitted on 21 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLN009



THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
ET DE LA FACULTE DES SCIENCES DE BIZERTE
PREPAREE A L'ECOLE NORMALE SUPERIEUR DE CACHAN

ÉCOLE DOCTORALE N°571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

Mlle Khaoula Jemli

Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage

Soutenance présenté et soutenue à L'ENS de Cachan, le 19 février 2016

Composition du Jury :

M, P, Galtier, Professeur, Université de Versailles,
M, P, Rannou, Directeur de Recherche, CEA Grenoble,
M, Y, Bouclé, Maître de Conférences, Université de Limoges,
M, N, Raouafi, Professeur, Université de Tunis el Manar,
Mme, E, Deleporte, Professeur, ENS Cachan,
M, B, Geffroy, Ingénieur CEA, Ecole polytechnique,
M, P, Audebert, Professeur, ENS Cachan,
M, F, Ben Cheik Laarbi, Professeur, Université de Carthage,
M, F, Raouafi, Maître-assistant, Université de Carthage,

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Remerciements

Je tiens à remercier Emmanuelle Deleporte et Pierre Audebert de m'avoir proposé ce sujet de thèse en collaboration avec la Tunisie ainsi que Fadhel Ben Cheik Laarbi. Je tiens aussi à les remercier de m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse et de m'avoir mis à ma disposition toutes les ressources nécessaires pour le travail de cette thèse. Je leurs remercie pour leurs disponibilités (prioritaire sur les mails pour Emmanuelle) des discussions très enrichissantes avec Pierre avec beaucoup d'idées qui ont vu le jour durant ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier Emmanuelle pour le travail titanesque qu'elle a fait pour l'obtention de cette fameuse bourse DIM Nano-K, sa patience et sa persévérance pour toutes les difficultés administratives, et dieu sait qu'on a eu, pour mettre en place un environnement stable pour que je puisse travailler. Son soutien moral ainsi que toutes nos discussions sur la mode ou la vie quotidienne.

Je remercie aussi les deux directeurs de laboratoire M Fabien Miomandre et M. Jean-François Rock de m'avoir accueilli respectivement au sein des deux laboratoires. Ainsi que toutes les équipes de ces laboratoires respectifs que ce soit PPSM ou LAC.

Je tiens aussi à remercier Jean –sébastien Lauret et Damien Garrot pour les conseils, les connaissances en matière d'optique qui m'ont transmis ainsi que leurs disponibilités qui m'ont permis de réaliser une partie du travail de cette thèse.

Je voudrais aussi remercier Gaëlle et Laurent pour l'aide qu'ils m'ont apporté et surtout de reprendre le flambeau du travail sur mes petites pérovskites.

Une pensée particulière à l'équipe de laboratoire LPQM Spécialement Mme Isabelle Ledoux-Rak et Mme Ginette pour l'accueil et le travail administratif durant les deux premières années de ma thèse.

Un grand merci à tous les doctorants du LAC Hiba, Géraud, Thomas, Pierre, Simon, Ferdianad, les anciens aussi Margherita, Katia, Clément, Anais et Marie-Pierre pour les bons moments passés ensemble, pour les fous rires et les bons délires.

Je tiens aussi à remercier tous les gens avec qui j'ai travaillé et que j'ai côtoyé de près ou de loin spécialement pour Joseph Lautru avec qui on a passé du temps à déboucher la tournette et tous le temps passer en salle blanche.

Un grand Merci pour l'équipe de LPCIM à l'école polytechnique avec qui j'ai pu collaborer spécialement M.Bernard Jeffroy et M. Yvan Bounassieux. L'équipe de Jacqueline Bloch et Sophie Bouchoule , Olivier Largeau et Zheng Han avec qui j'ai aussi travaillé au début de ma thèse.

De la même manière, je tiens à remercier Antonio Tejeda et Vincent Jacques pour la rapidité des mesures de diffraction X et leurs travail sur les cristaux de pérovskites.

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre 1 Les pérovskites organiques-inorganiques hybrides

1. Composition des pérovskites hybrides	10
2. Pérovskites hybrides 3D	14
2.1 Structure cristalline.....	14
2.2 Structure électronique.....	15
2.3 Propriétés optiques et effets excitoniques :	17
2.3.1. Effets excitoniques :.....	19
2.3.2. Energie de liaison de l'exciton.....	21
2.4 Propriétés de transport.....	23
2.5 Flexibilité.....	24
2.5.1 Partie organique.....	25
2.5.2 Le cation métallique	26
2.5.3 L'halogénure :	26
2.5.4 La forme des cristaux	27
2.6 Applications.....	29
3. Pérovskites 2D	33
3.1 Structure cristalline.....	33
3.2 Structure électronique.....	34
3.3 Propriétés optiques et effets excitoniques	36
3.4 Propriétés de transport.....	38
3.5 Flexibilité.....	39
3.5.1 Partie organique.....	39
3.5.2 Le cation métallique	40
3.5.3 L'halogénure	40
3.5.4 Forme	41
3.6 Applications.....	42
3.6.1 OLEDs (Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes).....	43
3.6.2 Lasers	44
4. Conclusion	45

Chapitre 2 Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques-inorganiques

1. Synthèse chimique	47
1.1. Les sels d'halogénures d'ammonium	47
1.1.1. Synthèse des sels d'ammonium 2D.....	48
1.1.2. Synthèse des sels d'ammonium 3D.....	48
1.2. Mise en solution des précurseurs de la pérovskite	49
1.3. Le dépôt et la mise en forme des pérovskites.....	50
1.3.1. Couches minces: Spin-coating, Dip-coating	50
1.3.2. Les cristaux.....	53
1.3.3. Les nanoparticules.....	56
1.3.4 Les poudres et les pastilles	59
2. Caractérisation des pérovskites.....	61
2.1 Caractérisations structurales.....	61
2.1.1 Diffraction X.....	61
2.1.2 Profilométrie	63
2.1.3 Microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy).....	63
2.1.4 Microscopie Electronique à Balayage MEB	65
2.2 Caractérisations optiques.....	67
2.2.1 Absorption	67
2.2.2 Photoluminescence (PL).....	70
2.3.3 Spectroscopie d'excitation (PLE).....	73
2.3.4 Diffusion	74
3. Conclusion	75

Chapitre 3 Ingénierie moléculaire des pérovskites 2D

1. Modulation du gap optique : pérovskites mixtes $(R-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$.....	77
1.1. Synthèse et préparation des pérovskites mixtes	78
1.1.1 Mise en solution des constituants	78
1.1.2 Dépôt des couches minces de pérovskites	79
1.2. Caractérisation optique : modulation du gap optique.....	79
1.3. Effets d'alliage: propriétés excitoniques	82
1.3.1. Elargissement des raies des spectres d'absorption.....	82
1.3.2. Adaptation du modèle d'alliage pour les pérovskites mixtes	84
2 Activation des pérovskites par un fluorophore	90

2.1. Choix du couple fluorophore /pérovskite	92
2.1.1 Niveaux d'énergie.....	92
2.1.2 Encombrement stérique :.....	93
2.1.3 Contrainte liée à l'interdiction du transfert d'électron photo-induit	94
2.1.4 Identification de fluorophores adaptés.....	94
2.2. Synthèse des pérovskites à base de fluorophore.....	97
2.2.1 Pérovskites à base de NAPH	97
2.2.2 Pérovskites à base de NAAH	102
2.3 Pérovskites dopées avec un fluorophore	108
2.3.1 Synthèse et caractérisations des pérovskites bromées dopées avec NAAH.....	109
2.3.2 Photoluminescence de PEPB-NAAB10%.....	112
2.4. Conclusion :	122
3. Synthèse de nanoparticules de pérovskite à partir de dendrimères	123
3.1. Structure et propriétés des dendrimères:	124
3.2. Synthèse et caractérisation des pérovskites à base de dendrimères.....	125
3.2.1 Synthèse de la première barrière organique: le dendrimère ammonium.....	126
3.2.2 Elaboration des pérovskites à base de dendrimères.....	126
3.2.3 Caractérisations	128
3.3. Bilan :	133
4. Conclusion	133

Chapitre 4 Etude des propriétés physiques de la pérovskite MAPI

1. Etude de la dégradation des pérovskites 3D par photoluminescence à basse température	135
1.1 Etat de l'art.....	136
1.2. Préparation des échantillons et conditions expérimentales	137
1.3. Etude optique du vieillissement des couches de pérovskites.	138
1.3.1 Propriétés optiques des couches épaisses de MAPI juste après le dépôt.....	138
1.3.2 Dégradation des couches épaisses de MAPI sous conditions de température, d'humidité et de luminosité ambiantes	139
1.3.3 Influence des précurseurs sur la dégradation des couches.....	141
1.3.4 Intérêt de la spectroscopie de PL pour détecter des traces de PbI_2	143
1.3.5 Influence de la méthode de dépôt	144
1.3.6 Influence de l'épaisseur de la couche	146
1.3.7 Influence de la lumière sur la dégradation de MAPI	147
1.3.8 Enduction de MAPI avec une couche protectrice	150
1.3.9 Synthèse des résultats.....	153

2. Etude des propriétés optiques de MAPI	154
2.1. Absorption et PL à température ambiante	156
2.2. Absorption en fonction de la température	158
2.3. Cartographie de la photoluminescence en fonction de la température	159
2.3.1. PL à basse température	165
2.3.2 PL à basse température en fonction de l'intensité incidente.....	166
2.3.3.PL à basse température résolue en temps	167
2.4. PL autour de la température de la transition de phase	168
2.4.1 Photoluminescence continue	168
2.5. Bilan	169
3. Conclusion	169

Conclusion générale

Références

Introduction générale

L'enjeu actuel des énergies est axé sur la transition énergétique vers des énergies renouvelables et moins polluantes. Le projet de cette thèse se situe dans le contexte des études menées pour améliorer le rendement des dispositifs photovoltaïques et des dispositifs émettant de la lumière (diodes électroluminescentes). L'enjeu sociétal de cette thèse est donc intimement lié à la nécessaire transition énergétique, par une contribution sur l'amélioration des performances des matériaux.

Les applications à base de pérovskites hybrides ont fleuri depuis quelques années, surtout depuis le boom de ces dernières en tant que matériau à bas coût pour les cellules photovoltaïques. La pérovskite hybride est devenue l'« or noir » pour les cellules photovoltaïques. Depuis 2009, date de première introduction d'une pérovskite hybride dans une cellule photovoltaïque, le rendement de ces cellules a quadruplé, et vient d'atteindre des rendements record égalant ceux des cellules à base de silicium. Le rendement prédit pour les cellules à base de pérovskites est de l'ordre de 30%, dépassant ainsi celui des cellules silicium.

L'intérêt de ces matériaux provient de plusieurs facteurs : la facilité de leur synthèse, leur faible coût et leur intégration dans une architecture photovoltaïque. Ces caractères rendent cette forme d'énergie accessible à un large panel d'utilisateurs. L'enjeu crucial de ces cellules est leur industrialisation. Mais certains inconvénients sont à dépasser pour arriver à cette fin : le vieillissement des couches et la présence de plomb sont deux problèmes auxquels de nombreux chercheurs se sont intéressés. La pérovskite se dégrade à une température supérieure à 40°C et est soluble dans l'eau. En ce qui concerne le plomb, l'avis des experts est mitigé entre ceux qui ne considèrent pas le plomb comme un problème au vu des quantités extrêmement faibles de plomb dans les dispositifs, et d'autres qui pointent sa toxicité et sa grande solubilité dans l'eau. Des essais sont en cours pour substituer le plomb par d'autres métaux, par exemple l'étain, mais cela se fait au détriment des rendements. Pour trouver une solution à tous ces problèmes, il est nécessaire d'approfondir la connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau, qui ne sont pas à l'heure actuelle encore très bien connues.

Une famille de pérovskite hybride avait déjà suscité l'intérêt dans les années 1990 pour des applications en microélectronique telles que OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) et transistors. Mais faute d'injection électrique possible, ces applications n'avaient pas abouti à des dispositifs commerciaux. Ce qui est nouveau avec la famille de pérovskites hybrides d'intérêt pour le photovoltaïque, c'est la relativement grande mobilité des porteurs de charge et la possibilité d'une injection électrique. De nouvelles OLEDs, photodétecteurs et transistors à base de ces nouvelles pérovskites hybrides commencent maintenant à voir le jour en parallèle avec le travail sur les cellules à base de pérovskites.

Les pérovskites hybrides sont des cristaux moléculaires semiconducteurs contenant une partie organique et une partie inorganique, obtenues par auto-assemblage lors du dépôt à la tournette sur un substrat. La sous-famille des pérovskites de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, appelées pérovskites 3D, présente de très bonnes propriétés de conduction et un gap optique permettant de collecter les longueurs d'onde du spectre solaire, elle est donc très bien adaptée aux applications photovoltaïques. La sous-famille des pérovskites de type $(\text{R-NH}_3)_2\text{PbX}_4$ (R est un groupement organique, X est un halogène tel que I, Br ou Cl), appelée pérovskites 2D, présente des effets excitoniques très forts et stables à température ambiante et une grande efficacité de luminescence, elles sont très bien adaptées pour les applications de type diodes électroluminescentes ou lasers. Ces cristaux moléculaires existent sous forme solide. Etant donné leur caractère hybride organique-inorganique, on espère pouvoir cumuler avec ces matériaux, les avantages des semiconducteurs inorganiques et des semiconducteurs organiques. Un grand avantage supplémentaire des pérovskites hybrides est que de l'ingénierie moléculaire peut être effectuée sur toutes les parties du matériau : la partie organique, le métal, l'halogène. Cette ingénierie moléculaire permet d'améliorer les performances du matériau dans les contextes aussi bien du photovoltaïque que des OLEDs.

Ce manuscrit est divisé en quatre grands chapitres et deux sous-familles de pérovskites hybrides seront étudiées : les pérovskites 2D et les pérovskites 3D.

Le **Chapitre 1** est dédié à l'état de l'art des pérovskites hybrides et est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à la sous-famille des pérovskites 3D et la deuxième partie est dédiée à la sous-famille des pérovskites 2D. Pour ces deux sous-familles, nous détaillons les structures cristallines, les structures de bandes, les propriétés excitoniques, les propriétés de transport, la flexibilité structurale et la mise en forme. Nous citons aussi les applications potentielles de ces matériaux.

Le **Chapitre 2** est consacré à la synthèse et la caractérisation des pérovskites hybrides. Dans une première partie, la synthèse chimique des sels d'ammonium, la mise en solution ainsi que le protocole de dépôt des couches minces sont détaillés. Nous avons passé en revue les différentes méthodes de dépôt et les paramètres qui les influencent, ainsi que les différentes formes que les pérovskites peuvent prendre. La deuxième partie est consacrée à la description des expériences menées pour caractériser et étudier les propriétés des pérovskites.

Le **Chapitre 3** est centré sur les pérovskites hybrides 2D, et plus particulièrement sur la possibilité d'ingénierie moléculaire dans ces composés. Le chapitre est composé de trois grandes parties. Chaque partie traite une propriété particulière de ces matériaux. La première partie est consacrée à la modulation du gap optique dans des pérovskites mixtes contenant deux atomes différents d'halogène. La deuxième partie met évidence, par des études optiques, l'activation de l'émission d'une pérovskite 2D par un fluorophore. La dernière partie propose une nouvelle mise en forme des pérovskites à base de dendrimères.

Le **Chapitre 4** est dédié à la sous-famille des pérovskites hybrides 3D. Cette partie est réservée à l'étude des propriétés physiques d'une pérovskite bien précise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, communément appelée MAPI, qui est celle utilisée dans les cellules solaires. Dans une première partie, l'étude du vieillissement des couches de MAPI en fonction de plusieurs facteurs a été passée en revue. La deuxième partie étudie la photoluminescence de MAPI en fonction de la température, de la puissance du laser incident et du temps, une transition de phase est observée à basse température.

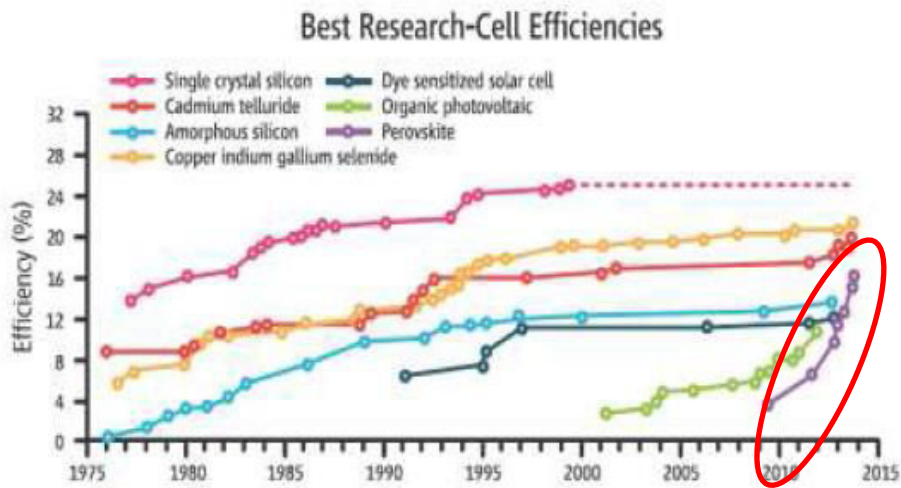
Chapitre 1

Les pérovskites organiques-inorganiques hybrides

L'objet de ce chapitre est de présenter la famille des pérovskites hybrides, l'état de l'art des connaissances sur ce matériau semiconducteur et ses applications potentielles. Les cristaux de pérovskites hybrides (PH) de formule chimique $(R-NH_3)_2MX_4$ (pérovskites 2D), avec R un groupe organique, M, un métal divalent tel que Pb^{2+} et X, un ion halogénure tel que Cl, Br, ou I, ont attiré l'attention des chercheurs depuis les années 1990, à cause des propriétés optiques particulières de ces semiconducteurs, qui en font de bons candidats pour être incorporés dans les dispositifs opto-électroniques de type OLEDs, et OFETs (Organic Field Effect Transistors) [KaganSc1999, MitziIBM2001]. Plus récemment, la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ (pérovskite 3D) a fait une entrée remarquable dans les dispositifs photovoltaïques [LeeSc2012, XinSc2013]. En effet, depuis deux ans, les travaux sur les PH ont suscité une explosion des performances des cellules solaires à bas coût les contenant au point de concurrencer en laboratoire les cellules en silicium : après 2 ans de recherche seulement, le rendement atteint est déjà de 20% ! [ZhouSc2014]. En 2013, les PH ont été reconnues par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) comme une nouvelle filière de matériaux pour le photovoltaïque (**Figure 1.1**), Science Magazine a placé ce matériau dans le « top ten » des ruptures technologiques, et en 2014, le magazine français « La Recherche » l'a placé dans le « top ten » des découvertes.

Si le mot de révolution ou « breakthrough » en anglais est employé pour qualifier le phénomène d'engouement autour de ce matériau, c'est parce qu'il permet un réel espoir pour une utilisation massive du photovoltaïque, qui est un élément essentiel de la transition énergétique, vers la production et l'utilisation d'énergies décarbonées.

Nous décrirons dans ce manuscrit deux sous-familles de la famille des pérovskites hybrides présentant des applications intéressantes en optique : les pérovskites 2D de type $(R-NH_3)_2MX_4$ et les pérovskites 3D de type $CH_3NH_3PbX_3$. Pour chaque sous-famille, nous décrirons les caractéristiques cristallines de ces matériaux, leur structure de bandes, leurs propriétés excitoniques et nous expliquerons en quoi ces propriétés sont intéressantes pour les applications visées.



Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL)

Figure 1.1: Charte des rendements de différentes cellules photovoltaïques

1. Composition des pérovskites hybrides

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium CaTiO_3 , cristal ionique massif découvert en 1839 par G. Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés.

Ces composés ont une formule générale de forme AMX_3 [MitziIBM2001, Galasso1969, AllanJMC1991, IshiharaPRB1990, PapavassilouPSSC1997] où M est un ion divalent qui peut être Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ge^{2+} , Eu^{2+} , Cd^{2+} ou Yb^{2+} , X est un atome d'oxygène dans le cas des oxydes, mais peut être un halogène ou un azote dans d'autres cas ; bien sûr l'atome électronégatif est sous sa forme ionique (eg halogénure). A est un cation qui peut être un cation inorganique tel que Cs^+ par exemple [ProtesescuNL2015] ou un cation organique (ammonium) comme on le verra par la suite dans le cas des pérovskites hybrides. Les pérovskites possèdent une symétrie idéale cubique, mais suivant l'encombrement stérique de A, elles peuvent présenter des structures orthorhombique, rhomboédrique et même plus rarement tétragonale et monoclinique [ChandlerCR1993]. La maille cubique élémentaire est représentée sur la **Figure 1.2 (a)** : les atomes M forment avec les ions X des octaèdres MX_6 , les liaisons sont à caractère ionique. Les octaèdres se touchent aux sommets formant un réseau 3D d'octaèdres (**Figure 1.2 (b)**). Le cation A se place dans les interstices qui existent entre les octaèdres.

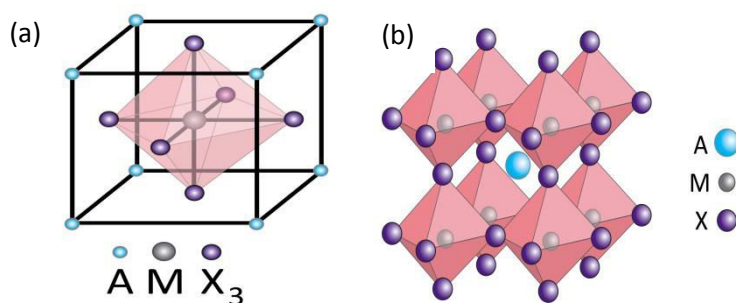


Figure 1.2 : (a) Maille cubique de pérovskite, (b) Empilement 3D dans les trois dimensions

Le choix des éléments constitutants de la pérovskite influence la structure du cristal ionique. On introduit le facteur de tolérance t par la relation (1) de façon à avoir un paramètre quantitatif caractérisant la cristallinité de la structure [Goldsmith1926] :

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2} (R_M + R_X) \quad (1)$$

R_A , R_X et R_M sont les rayons du cation A, de l'halogénure X et du cation métallique M respectivement. En utilisant un modèle de sphères dures, la distance entre les deux ions est égale à la somme des rayons ioniques. Pour une structure cubique 3D parfaitement empilée, le facteur de tolérance est strictement égal à 1. La nature du cation A peut entraîner la distorsion des octaèdres et selon la valeur de t , on peut observer des modifications plus au moins importantes par rapport à la structure typique cubique. Pour $t < 1$, ce qui arrive quand le cation A est assez petit, les octaèdres subissent un phénomène de flambage, une déformation et/ou un tilt des octaèdres apparaît. Si $t > 1$, on a tendance à obtenir une structure tétragonale [RiniNat2007]. Empiriquement, on trouve une structure cubique sur la plage $0.85 < t < 1.1107$ pour les pérovskites à base d'halogénures (I, Br et Cl) [LiAC2008].

Notons que des facteurs extérieurs, tels que la température ou la pression peuvent induire aussi des distorsions de la structure, et être à l'origine de transitions de phase [ChangJKPS2004].

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques constituent une sous-famille des pérovskites AMX_3 pour laquelle A est une molécule organique de type $(R-NH_3)$ ou (NH_3-R-NH_3) . La fonction ammonium permet à la molécule organique de s'insérer entre les octaèdres, avec des liaisons ioniques entre NH_3^+ et X^- qui assurent la cohésion du cristal moléculaire. Si cette partie organique A est suffisamment petite pour se placer dans les interstices entre les octaèdres, c'est-à-dire si t se trouve dans la plage définie ci-dessus, alors on obtient une structure 3D. Prenons le cas où M correspond au plomb Pb et X est un atome d'iode I : $R_M = 1.19 \text{ \AA}$ et $R_I = 2.2 \text{ \AA}$. On sait que les liaisons C-C et C-N ont une longueur de $1,4 \text{ \AA}$ [ShanonAC1976]. D'après la formule (1), R_A doit ne pas dépasser une valeur de $2,6 \text{ \AA}$ pour que t soit < 1 . Cette valeur de R_A correspond à une chaîne R d'un seul carbone ou deux carbones reliés à la fonction amine, comme dans le cas de $CH_3NH_3PbI_3$.

Si la partie organique A est trop volumineuse, le facteur t devient > 1 et il n'est plus possible d'obtenir une structure tridimensionnelle. En jouant sur la stœchiométrie des parties organique et inorganique, on peut obtenir des cristaux moléculaires qui s'auto-organisent en

structure bidimensionnelle : c'est le cas de la sous-famille de formule $(R-NH_3)_2PbX_4$ ou $(NH_3-R-NH_3)_2PbX_4$ pour laquelle l'auto-organisation conduit à une structuration en multi-feuillets : des plans d'octaèdres inorganiques séparés par un plan de molécules organiques (**Figure 1.3**).

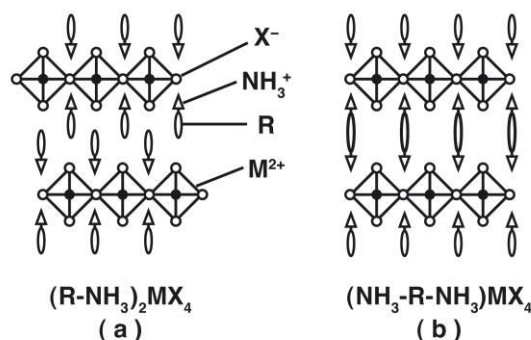


Figure 1.3 : Pérovskites 2D

(a) Cation organique monoammonium (b) Cation organique diammonium

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes focalisés sur les composés moléculaires contenant un seul groupe ammonium et n'avons pas synthétisé pas de composés di-ammonium.

Pour généraliser notre propos, nous pouvons dire que le contrôle de la stœchiométrie des composants permet de réaliser des cristaux moléculaires de formule $(R-NH_3)_pMX_n$ [MitziProgr1999] de différentes dimensionnalités. Lorsque $p = 1$ et $n = 3$, l'auto-organisation aboutit à un cristal moléculaire 3D de formule $R-NH_3MX_3$. Lorsque $p = 2$ et $n = 4$, l'auto-organisation aboutit à un composé moléculaire 2D de formule $(R-NH_3)_2MX_4$, composé de feuillets organiques et inorganiques en alternance.

La richesse des pérovskites hybrides est encore plus grande si on considère les composés de formule $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{m+3}$ [MitziBAPS1993, MitziNat1994, CalabreseJACS1991], appelées les pérovskites 2D//3D. Pour $m = 1$, on retrouve les pérovskites hybrides 2D $(R-NH_3)_2PbX_4$. On passe continûment de la structure 2D à la structure 3D en faisant varier le paramètre m (**Figure 1.4**). Pour m quelconque, on a une structure 2D composée de m feuillets inorganiques séparés d'un feuillet organique. Lorsque m est très grand, on retrouve la pérovskite 3D.

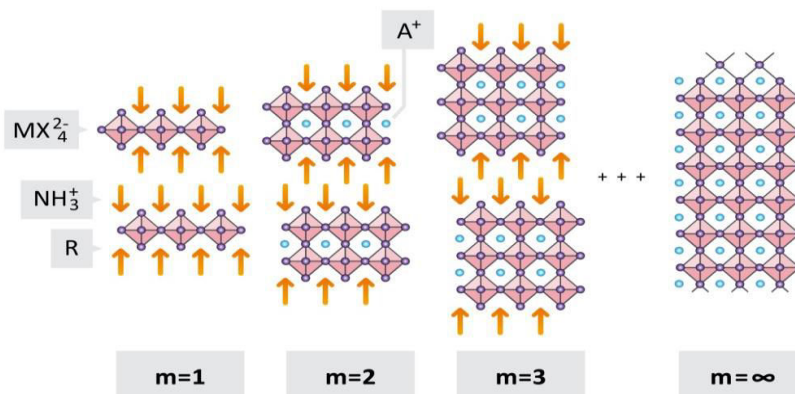


Figure 1.4 : Schéma représentatif des pérovskites orientées $\langle 100 \rangle$ de formule $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{m+3}$ pour $m = 1$, $m = 2$, $m = 3$ et $m = \infty$

Notons qu'il existe aussi des pérovskites qui s'auto-organisent en structures 1D et 0D, même si les exemples sont plus rares dans la littérature. La formule générale $A'_2A_mM_mX_{3m+2}$ où A' et A sont des cations organiques, M un métal divalent et X un halogénure. Les pérovskites d'orientation $\langle 110 \rangle$ peuvent s'auto-organiser en structure 1D dans laquelle les octaèdres sont connectés en chaîne par les faces, les bords ou les coins (**Figure 1.5**). On trouve dans la littérature les exemples suivants : des pérovskite de type $[NH_2C(I)=NH_2]_2ASnI_5$ avec A un iodoformamidinium $NH_2C(I)=NH_2^+$ ou formamimidinium $NH_2CH=NH_2^+$ [MitziJC1998] ou encore $[NH_2C(I)=NH_2]_2(CH_3NH_3)_mSnI_{3m+2}$ [MitziSc1995] et $[NH_2C(I)=NH_2]_3PbI_5$ [Tana-kaPE2005].

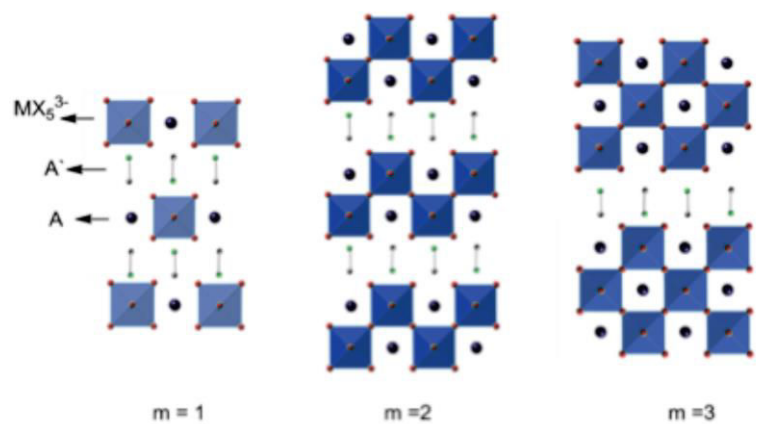


Figure 1.5 : Représentation des pérovskites 1D $A'_2A_mM_mX_{3m+2}$ orientées $\langle 110 \rangle$ pour $m = 1, 2, 3$

Les pérovskites s'auto-organisant en structure 0D ont une formule générale $A'_2A_{m-1}M_mX_{3m+3}$. Les pérovskites d'orientation $\langle 111 \rangle$ où $m = 1$ présentent des octaèdres isolés A'_2MX_6 (**Figure 1.6**). Des exemples ont été étudiés dans la littérature tels que $(C_4H_9NH_3)SnI_6$ [ElleuchPSS1996], $[(CH_3)_2NH_2]SnCl_6$ [BenGhozlenAC1981] et $(CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ [VincentCJC1987].

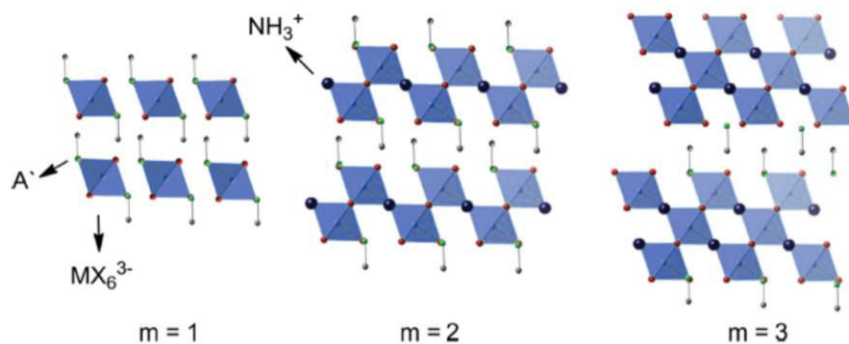


Figure 1.6 : Représentation des pérovskites de structure 0D $A'_2A_{m-1}M_mX_{3m+3}$ orientées $\langle 111 \rangle$ pour $m = 1, 2$ et 3

2. Pérovskites hybrides 3D

L'état de l'art des connaissances sur les structures cristallines, électroniques et optiques de la pérovskite hybride 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, évolue très vite en ce moment à cause de l'engouement des chercheurs pour ce matériau, mais de nombreuses propriétés demeurent encore à comprendre.

2.1 Structure cristalline

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse plus particulièrement aux pérovskites 3D à base de plomb de formule $(\text{R-NH}_3)\text{PbX}_3$. La pérovskite la plus connue et à l'origine du « breakthrough » matériau dans le domaine du photovoltaïque est à base d'iode : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [MitziJSSC1995, PoglitschJCP1987, KnopCJC1990, BurschkaNat2013], appelée communément MAPI. Elle contient un des cations organiques parmi les plus petits possible : $(\text{CH}_3\text{-NH}_3)^+$. Dans la suite on appellera plus généralement MAPX les composés $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ où X est un ion halogénure.

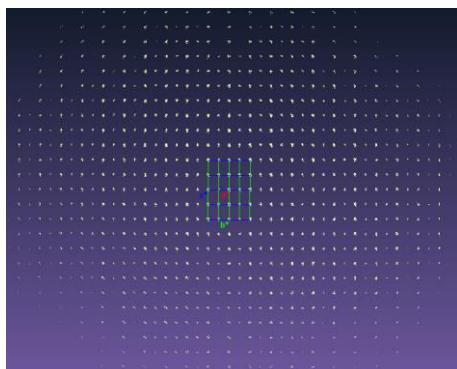


Figure 1.7: Figure de diffraction, mesurée par Antonio Tejada au synchrotron SOLEIL, obtenue sur des monocristaux de MAPI obtenus par dip-coating sur un substrat de verre

La structure cristalline complète de MAPI est encore un sujet de recherche actif. Une collaboration de notre équipe avec A. Tejada du LPS s'est développée, de façon à mener des études de diffraction X sur la ligne CASSIOPEE de SOLEIL et déterminer ainsi la position précise des atomes constituant le cristal moléculaire. La **Figure 1.7** montre un résultat préliminaire de diffraction X obtenu au synchrotron SOLEIL sur un monocristal de MAPI : beaucoup de pics de diffraction sont visibles, ce qui prouve qualitativement la haute cristallinité du composé que nous avons synthétisé. L'interprétation quantitative de ces mesures de diffraction est en cours.

Dans la littérature, les premières études de la structure cristalline ont commencé intensivement dès 2013. Les mesures de diffraction X d'une poudre de MAPI montrent une bonne cristallinité, démontrée par la présence de nombreux pics de diffraction (**Figure 1.8**). A partir de ce spectre, les auteurs ont identifié une structure tétragonale ($I4/mcm$) à température ambiante. [ParkMT2015].

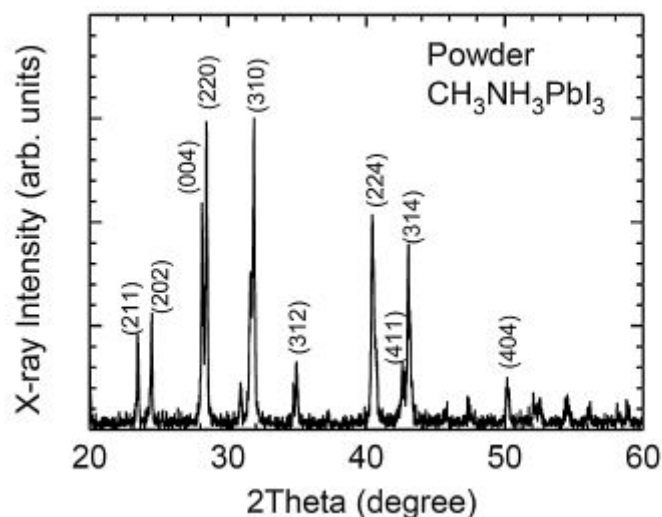


Figure 1.8 : Spectre de diffraction X d'une poudre de MAPbI₃. [ParkMT2015P]

La structure cristallographique des pérovskites 3D dépend de la nature des ions halogénures : à température ambiante, un cristal MAPbI₃ présente une structure tétragonale tandis que MAPbBr₃ et MAPbCl₃ présentent une structure cubique [NiuJMCA2015]. Elle dépend aussi de la température : les premières mesures de diffraction X en fonction de la température sur un cristal de MAPbI₃ montrent des transitions de phase de réseau cubique à haute température (Pm3m) au réseau tétragonale (I4/mcm) à température ambiante puis au réseau orthorhombique (Pnam) à plus basse température [BaikieJMC2013, WeberNaturforsch1978, KawamuraJPSJ2002]. Un résumé des transitions de phase connues de pérovskites CH₃NH₃PbX₃ a été fait par C. Stoumpos [StoumposIC2013] et A. Poglitsch [PoglitschJCP1987] : les températures critiques de ces transitions varient suivant la nature de l'ion halogénure. L'étude des transitions de phase de ces matériaux est importante pour les applications photovoltaïques. En effet, le changement de phase au sein d'un dispositif soumis à des contraintes externes peut engendrer une dégradation de ce dernier. En particulier, la transition de phase tétragonale-cubique de MAPbI₃, qui peut avoir lieu dans les conditions d'utilisation, est étudiée actuellement : dans le dernier article paru à ce jour (décembre 2015) sur la question, il semble heureusement que cette transition n'a que très peu d'effet sur les propriétés du matériau [QuartiEES2015].

2.2 Structure électronique

J. Even et L. Pedesseau, théoriciens de l'INSA de Rennes avec qui notre équipe collabore depuis de nombreuses années, ont été les premiers à calculer la structure de bandes de MAPbI₃. Ils ont utilisé pour cela la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT : Density Functional Theory) [PedesseauOQE2013]. Depuis, plusieurs autres groupes ont également contribué au calcul de la structure de bandes [ChangJKPS2004, BorrielloPRB2008, ChiarellaPRB2008, KousteselasJPCM1996, MosconiJPCC2013, BrivioAPLM2013, UmariScR2014, ColellaCM2013]. L'aspect qui a été réellement nouveau dans l'approche de J. Even, est l'utilisation des méthodes de calculs des semiconducteurs inorganiques (approche par fonctions de Bloch de la structure périodique des pérovskites 3D) pour l'étude de composés hybrides. Ainsi, au lieu de parler de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de LUMO (Lower Unoccupied Molecular Orbital)

[UmebayashiPRB2003, ChangJKPS2004, BorielloPRB2008,ChiarellaPRB2008], vocabulaire utilisé pour les semiconducteurs organiques, il est maintenant bien admis qu'on peut parler de bandes de valence et de bandes de conduction pour décrire la structure électronique des pérovskites hybrides.

La **Figure 1.9** montre la structure de bandes calculée par L. Pedesseau et J. Even pour MAPBr et MAPI. Les bandes de valence et de conduction des cristaux moléculaires $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ proviennent de l'hybridation des orbitales atomiques 6s du Pb avec les orbitales atomiques np de X^- : $n = 5$ pour I, $n = 4$ pour Br et $n = 3$ pour Cl.

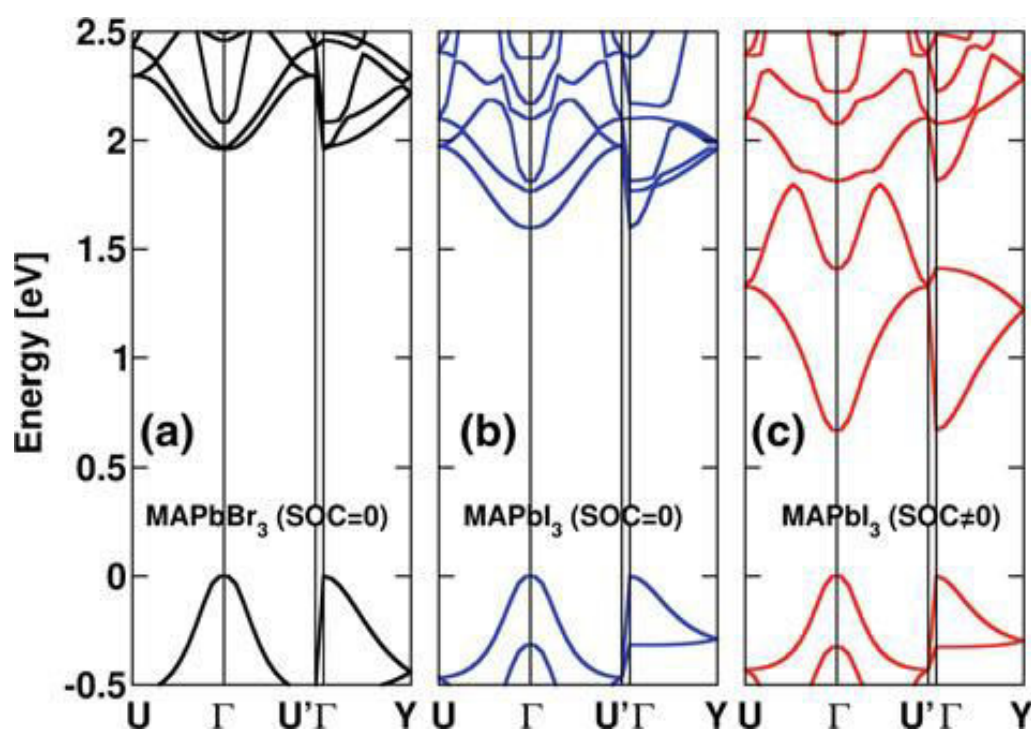


Figure 1.9: Structure de bandes (a) MAPBr en ne tenant pas compte du couplage spin-orbite, (b) MAPI en ne tenant pas compte du couplage spin-orbite et (c) MAPI en tenant compte du couplage spin-orbite [PedesseauOQE2013]

N.G. Park et al [ParkMT2015] ont montré que la structure de bandes n'est que faiblement affectée par le changement de la partie organique CH_3NH_3^+ en une autre inorganique (Cs^+), Mais elle est sensiblement affectée par le changement de l'halogénure, comme l'on pouvait s'y attendre et comme on peut le voir sur la **Figure 1.9**.

Par ailleurs, J. Even [EvenJPCL2013, EvenJPCC2014, EvenPSS2014] a montré que la prise en compte du couplage spin-orbite a deux conséquences majeures. D'une part, elle permet de mieux rendre compte du gap optique expérimental : quand on ne prend pas en compte le couplage spin-orbite, le calcul fournit une valeur de gap optique beaucoup trop élevée (la valeur expérimentale des gaps optiques de MAPBr et MAPI est de 2.34 eV et 1.64 eV). D'autre part, on voit clairement sur la figure 1.9 (c) que le couplage spin-orbite introduit une levée de dégénérescence en bande de conduction de l'ordre de 0.8 eV, ce qui est tout à fait remarquable et inhabituel, car dans les semiconducteurs inorganiques tels que GaAs ou CdTe

par exemple, le couplage spin-orbite introduit une levée de dégénérescence en bande de valence.

A partir des calculs de structure de bandes, on peut déterminer les masses effectives des électrons et des trous. N.G. Park et al [ParkMT2015] ont calculé les valeurs de masses effectives pour MAPBr : $m_e = 0.25m_0$ pour les électrons en bande de conduction et $m_h = 0.12m_0$ pour les trous en bande de valence, sans prendre en compte le couplage spin-orbite (m_0 est la masse de l'électron libre). D'autres études prenant en compte le couplage spin-orbite ont montré que les valeurs de masse effectives pour la phase pseudo cubique de MAPI sont $m_e^* = 0.23 m_0$ et $m_h^* = 0.29 m_0$ [GiacomoJPCL2013, GiorgiJPCL2013]. Les ordres de grandeur de ces masses effectives sont encore à affiner et surtout, il faudrait des mesures expérimentales de ces masses effectives. Dans l'article [MiyataNatPhys2015], une valeur expérimentale de la masse effective de l'exciton a été mesurée : $m = 0.104 m_0$. Si on prend une masse équivalente pour les électrons et les trous, on obtient alors l'ordre de grandeur suivant : $m_e = 0.208 m_0$ et $m_{hh} = 0.208 m_0$. Ces valeurs de masses effectives sont plutôt légères, elles peuvent se comparer à celles trouvées dans le silicium : $m_e = 0.19 m_0$ et $m_{hh} = 0.53 m_0$ pour les trous lourds, $m_{lh} = 0.16 m_0$ pour les trous légers.

2.3 Propriétés optiques et effets excitoniques :

La sous-famille des pérovskites 3D possède des propriétés optiques intéressantes, en particulier MAPI dans le cadre des applications photovoltaïques, car son spectre d'absorption à température ambiante s'étend de l'ultra-violet au proche infrarouge, avec un front d'absorption situé à 1.6 eV [LeeSc2012].

Pour comparaison, la **Figure 1.10** montre le spectre d'absorption du silicium monocristallin (c-Si), le matériau qui permet d'atteindre les rendements de cellules solaires au silicium les plus élevés : son gap optique est 1.1 eV et on voit sur la **Figure 1.10** qu'il absorbe efficacement la partie la plus énergétique du spectre solaire [Green1995].

La **figure 1.11 (a)** montre le spectre d'absorption et le spectre de photoluminescence (PL) à température ambiante de MAPI d'une couche mince de 800 nm [ShiSc2015], tandis que la **figure 1.11 (b)** montre l'évolution du spectre d'absorption en fonction de la température. En dehors de l'évolution de l'énergie de gap optique qui présente une variation en fonction de la température non encore interprétée, on peut voir sur cette figure l'apparition de pics de plus en plus prononcés au niveau du front d'absorption à mesure que la température diminue. Ces pics sont la signature d'effets excitoniques.

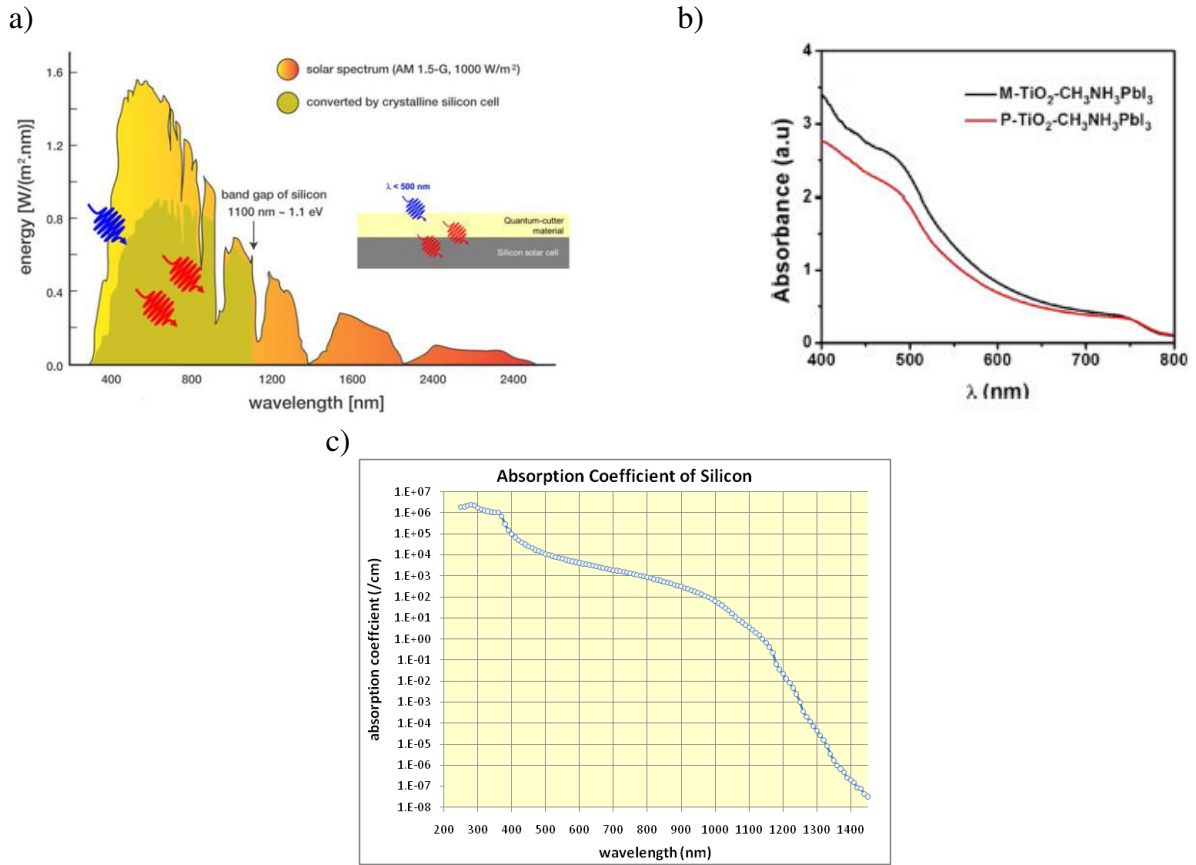


Figure 1.10: (a) Spectre d'émission du soleil au niveau de la mer, et en vert spectre d'absorption du silicium monocristallin (figure de l'Institut Lumière Matière de l'Université Lyon 1). (b) Spectre d'absorption de CH₃NH₃PbI₃ couche mince (400 nm) déposée par spin-coating en double déposition sur une couche de TiO₂ [ShiJPCC2015] (c) Coefficient d'absorption du silicium

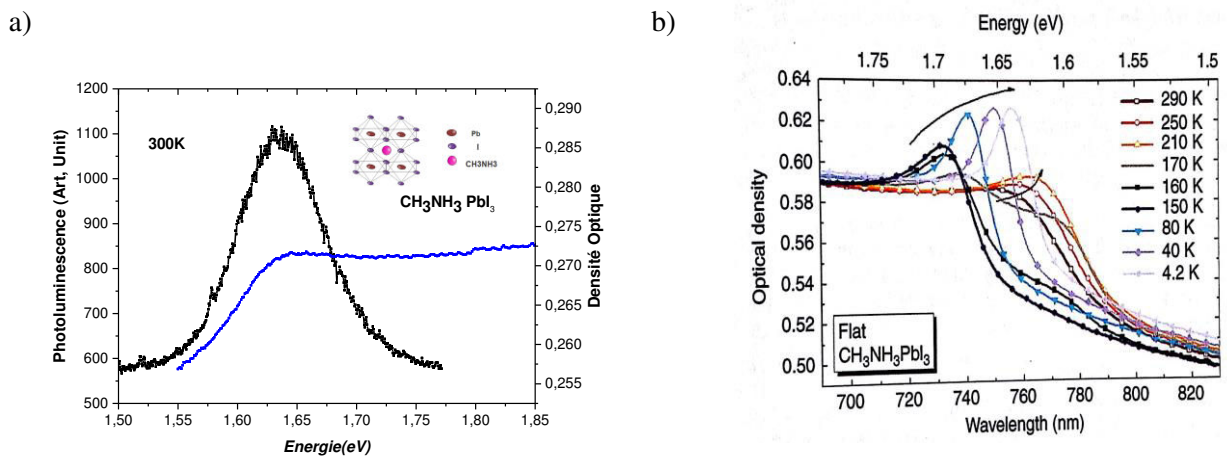


Figure 1.11: (a) Spectre d'absorption (bleu) et spectre de photoluminescence (noir) d'une couche mince de MAPI de 800 nm sur un substrat de quartz à température ambiante, longueur d'excitation 325nm. En encart la structure cristalline de MAPI. (b) Spectre d'absorption de MAPI déposé par spin-coating sur un substrat de verre avec des polycristaux de largeur de 500 nm en fonction de la température [D'InnocenzoNatCom2014]

2.3.1. Effets excitoniques :

Un exciton est une paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne. L'interaction coulombienne étant attractive, elle provoque un gain d'énergie par rapport à l'énergie des particules libres, introduisant des transitions optiques intenses, caractérisées par des pics d'absorption fins, à des énergies situées dans la bande interdite.

L'exciton est caractérisé par son rayon, défini comme la distance moyenne entre l'électron et le trou en interaction coulombienne, et son énergie de liaison, qui représente le gain d'énergie par rapport à l'énergie des particules libres, ou encore l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier l'exciton. Schématiquement, on distingue les excitons de Wannier-Mott, ou excitons délocalisés, de grand rayon (nm ou dizaine de nm, grand par rapport à la maille du réseau) et de faible énergie de liaison (quelques meV), trouvés dans les semiconducteurs inorganiques tels que GaAs, CdTe, GaN..., et les excitons de Frenkel, ou excitons localisés, de petit rayon (de l'ordre des distances inter-atomiques, donc quelques Angströms) et de grande énergie de liaison (de l'ordre de l'eV), trouvés dans les matériaux organiques. Ces deux sortes d'excitons sont schématisés sur la **Figure 1.12**.

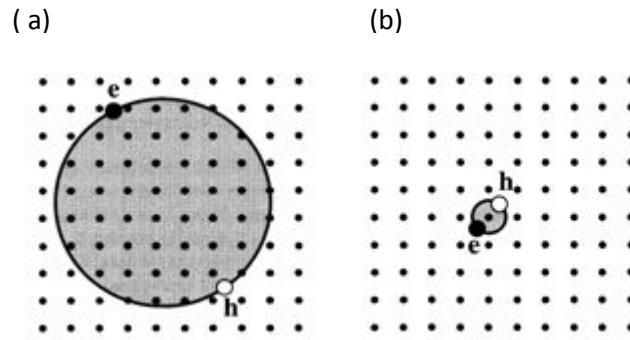


Figure 1.12 : Schéma représentatif des excitons
(a) libre de type Wannier-Mott (b) lié de type Frenkel [Fox2001]

Les excitons de Wannier-Mott sont traités dans le cadre d'un modèle hydrogénoïde : en effet, il s'agit d'un problème à 2 corps : un trou chargé positivement et un électron chargé négativement lié par interaction coulombienne attractive. On peut décomposer le mouvement de cette paire en un mouvement du centre de masse et un mouvement relatif. Le mouvement du centre de masse de la paire est libre dans les 3 directions de l'espace, la masse totale de la paire étant $M = m_e + m_h$. Le mouvement relatif de la paire est décrit par les mêmes équations que celles qui régissent le mouvement relatif de l'électron et du noyau dans un atome d'hydrogène. On trouve alors l'énergie de liaison et le rayon excitonique du niveau fondamental de l'exciton :

$$E_X^{1S} = \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r} R_H \quad \text{et} \quad a_X^{1S} = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r a_H$$

où μ est la masse effective réduite : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, ϵ_r est la constante diélectrique relative du matériau, R_H est la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène : $R_H = 13,6 \text{ eV}$ et a_H est le

rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène : $a_H = 0.5$ Angströms. Les rayons et énergies de liaison des n-ièmes états excités excitoniques sont :

$$a_X^{ns} = n^2 a_X^{1s} \quad \text{et} \quad E_X^{ns} = -\frac{E_X^{1s}}{n^2}$$

Le calcul du coefficient d'absorption en tenant compte des effets excitoniques montre alors des transitions optiques situées en-dessous du gap optique E_g (**Figure 1.13**), correspondant à la série des états hydrogénoïdes ns.

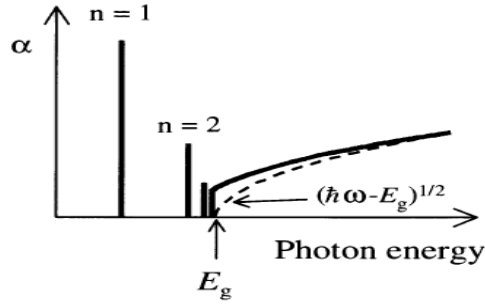


Figure 1.13 : Bande d'absorption du spectre d'un semiconducteur de gap direct en tenant compte des effets excitoniques. La ligne discontinue correspond à l'absorption attendue si on ne prenait pas en compte les effets excitoniques [Fox2001]

A titre d'exemple pour fixer des ordres de grandeur, prenons les valeurs des masses effectives et constante diélectrique de GaAs: $m_e = 0.06 m_0$, $m_{hh} = 0.6 m_0$ pour les trous lourds, $\epsilon_r = 13$, on trouve alors $a_X^{1s} \approx 10$ nm et $E_X^{1s} = 4$ meV. Le paramètre de maille de GaAs étant d'environ de $a = 3$ Angströms, on trouve alors que le volume couvert par la paire électron-trou dans son état fondamental contient $\frac{4/3 \pi a_X^{1s3}}{a^3} = 5.10^4$ cellules unités. L'énergie thermique à température ambiante étant $K_B T = 25$ meV $\gg E_X^{1s}$, la paire électron-trou n'est liée qu'à basse température. L'étude des spectres d'absorption de GaAs en fonction de la température montre des pics d'absorption à basse température qui disparaissent à température ambiante (**Figure 1.14**). On peut donc prendre la présence de pics d'absorption comme une signature de l'existence des effets excitoniques.

De même, l'apparition de pics d'absorption à basse température dans MAPI (**Figure 1.11(b)**) est une indication de la présence d'excitons. Ces pics disparaissent quand la température augmente, ce qui laisse penser que l'énergie de liaison de la paire électron-trou est petite devant $K_B T = 25$ meV.

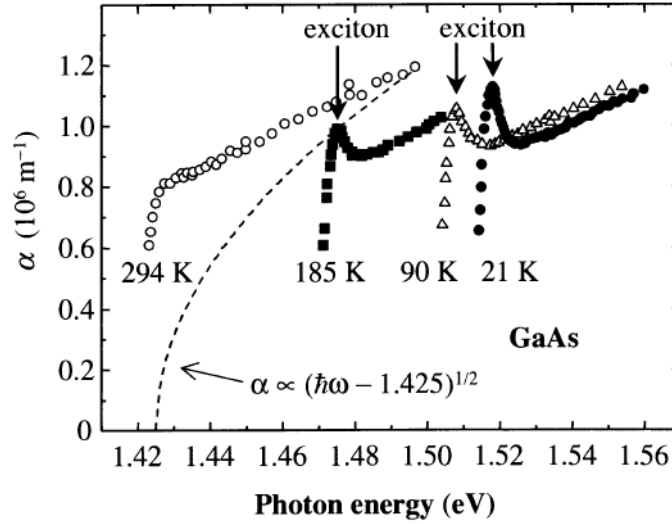


Figure 1.14 : Absorption excitonique de GaAs à 21K, 90K, 185K et 294K [Fox2001]

2.3.2. Energie de liaison de l'exciton

Les valeurs expérimentales de l'énergie de liaison dans MAPI, trouvées dans la littérature, sont reportées dans la **Table 1.1**, dans laquelle ont été répertoriées également les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la détermination de ces valeurs.

Tout d'abord, on constate que les énergies de liaison excitoniques de MAPI sont beaucoup plus faibles que celles trouvées dans les matériaux organiques qui sont l'ordre de grandeur de 1 eV [GiebinkPRB2011], mais qu'elles sont plus élevées que celles trouvées dans les semiconducteurs III-V [DvorakPRL2013]. Il semble que les énergies de liaison de l'exciton soient plus élevées dans les pérovskites contenant du brome et du chlore que dans MAPI : il ne serait pas étonnant que le changement de l'ion halogénure provoque un changement de la constante diélectrique. On peut penser aussi que le rayon de l'ion halogénure diminuant avec le numéro atomique, le transfert de charge a lieu sur une distance plus courte, et donc est associé à une énergie plus élevée.

La dispersion des valeurs expérimentales obtenues pour MAPI peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Les mesures ne sont pas faites sur les mêmes types d'échantillons : certaines mesures sont faites sur des cristaux, d'autres sur des couches minces, la cristallinité des échantillons est donc variable selon les références. De plus, toutes les mesures, sauf celle de O. Portugall et P. Plochocka au LNCMI (Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses) concernent le seul état fondamental 1s de l'exciton et sont en général non directes, c'est-à-dire qu'elles s'appuient sur des valeurs de masses effectives et/ou de constantes diélectriques trouvées dans la littérature. Seule la mesure de O. Portugall et P. Plochocka est directe [MiyataNatPhys2015] : elle consiste en une expérience de magnéto-absorption interbande, où sont observés les transitions optiques entre niveaux de Landau, des signatures des états excités 2s et 2p de l'exciton ont pu également être détectées. C'est la mesure la plus robuste en l'état actuel des connaissances. Cette mesure expérimentale donne une énergie de liaison de quelques meV à température ambiante, ce qui explique les très bonnes performances de MAPI

dans le cadre du photovoltaïque : une énergie de liaison faible permet de séparer facilement les charges positives et négatives au sein de la cellule solaire. Une explication possible de cette faible valeur de l'énergie de liaison de l'exciton se trouve dans les travaux récents de J. Even qui semblent montrer que les mouvements de rotation et de vibration des molécules organiques jouent un rôle important, en « écrantant » l'interaction coulombienne [Even,JPCC2014]. A basse température, l'énergie de liaison est plus grande, on pense que la phase orthorhombique joue un rôle, en diminuant l'effet d'écrantage.

Pérovskites	Energie de liaison (meV)	Méthode	Référence
MAPI	30	Absorption optique	[Koustselas,JPCM1996]
	37	Magneto-absorption	[HirasawaPBPCM1994]
	45	PL en fonction de T	[IshiharaJL1994]
	50	Magneto-absorption	[TanakaSSC2003]
	19	PL en fonction de T	[SunEES2014]
	2	Calcul théorique	[LinNatPhot2015]
	48	Calcul théorique	[MenendezPRB2014]
	30 à 13K, 6 meV à 300K	PL en fonction de T	[YamadaIEEE2015]
	16 à 4K, quelques meV à 300K	Magneto-absorption	[MiyataNatPhys2015]
	5	Calcul théorique	[Even,JPC2014]
MAPbI _{3-x} Cl _x	98	PL en fonction de T	[ZhangNanoLett2013]
	50	Calcul théorique	[D'InnocenzoNatCom2013]
MAPBr	76	Magneto-absorption	[LinNatPhot2015]
	150	Absorption optique	[Koustselas,JPCM1996]

Table 1.1 : Tableau récapitulatif des différentes valeurs d'énergie de liaison excitonique et de leurs méthodes de mesures.

2.4 Propriétés de transport

Les propriétés de transport des pérovskites hybrides 3D n'ont pas encore été beaucoup étudiées jusqu'à présent, mais il est certain que les propriétés de transport de ces matériaux sont étonnamment bonnes étant donné les bons rendements obtenus dans les dispositifs photovoltaïques. Ainsi, depuis 2012, des travaux sont entrepris pour mettre en lumière les propriétés de conduction et de transport de charges dans ces pérovskites 3D.

Un des paramètres important est la longueur de diffusion L_D des porteurs de charge. Elle est déterminée en fonction du temps de vie τ et du coefficient de diffusion D , reliés par la relation (2) :

$$L_D = \sqrt{\pi D \tau} \quad (2)$$

Où D est défini par la relation d'Einstein :

$$D = \mu k_B T / e \quad (3)$$

μ , elle, est définie par la relation :

$$\mu = e \tau / m \quad (4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire et m la masse effective des porteurs, T est la température. La longueur de diffusion, la mobilité et le temps de vie des porteurs sont très sensibles à la présence de défauts, donc à la qualité du cristal. Par conséquent, les valeurs que nous trouvons dans la littérature sont très dépendantes de la mise en forme du composé (couche, monocristal) et de la méthode de dépôt (spin-coating, évaporation....). Pour l'instant, il n'y a pas encore de calcul de la mobilité théorique.

En 1995, D.B. Mitzi avait estimé, par une simple méthode à 4 pointes (courant entre 1 et 100 mA), la mobilité des trous dans MASnI_3 [MitziJSSC1995] sur un polycristal: $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [VanDerPauwPhilips1957]. Plus récemment, C. Ponseca et al [PonsecaJACS2014], par des mesures de la cinétique de la photoconductivité THZ normalisée avec la densité d'excitation effectuées sur des couches de MAPI déposé sur TiO_2 , ont trouvé des valeurs de mobilité de $12.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons et $7.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous dans MAPI, ce qui tend à faire de MAPI un matériau ambipolaire, c'est à dire que les mobilités d'électrons et de trous présentent des valeurs proches.

En 2013, H. Snaith et al trouvent à partir de mesures d'absorption transitoire et d'extinction de la photoluminescence, une longueur de diffusion des électrons et des trous de l'ordre de 100 nm pour une couche mince de MAPI d'épaisseur 180 nm déposée par spin-coating et protégée par une couche de PMMA et 1 micron pour une couche mince de $\text{MAPI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0.33$) d'épaisseur 270 nm déposée par spin-coating protégée par une couche de PMMA [StanksScience2013], La grande longueur de diffusion trouvée dans $\text{MAPI}_{3-x}\text{Cl}_x$, un ordre de grandeur plus grande que dans MAPI, est étonnante et a donné lieu à de nombreuses interprétations et discussions scientifiques depuis 2013 [XingSc2013]. Il semble désormais acquis que le chlore ne reste pas dans la structure mais permet de stabiliser la structure cristalline de MAPI, ainsi la longueur de diffusion est plus grande dans $\text{MAPI}_{3-x}\text{Cl}_x$ car le cristal contient moins de défauts. Plus récemment, en 2015, Dong et al [DongSc2015] ont trouvé, par des

mesures sur un monocristal de MAPI de dimension 10 mm * 3.3 mm intégré dans une structure photovoltaïque et soumis à une illumination de 1 Soleil, une longueur de diffusion $L_D = 175$ nm, une mobilité de $24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons et $105 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous.

La plus grande valeur de mobilité reportée dans la littérature [StoumposIC2013] est de $2320 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons et $322 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous dans des échantillons de MASnI_3 en poudre pressée sous forme de pastille, à partir de mesures d'effet Hall avec un champ magnétique entre 0.5 T et 1.25 T et un courant de 100 nA.

Quoique non encore complètement stabilisées, ces premières valeurs de mobilité de MAPI présentent plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques :

- Les résultats expérimentaux dans MAPI montrent que les mobilités sont de même ordre de grandeur pour les électrons et les trous. On dit que les pérovskites 3D sont des matériaux ambipolaires : les électrons sont aussi bien transportés que les trous.
- Les valeurs de mobilité de MAPI sont bien sûr plus faibles que dans le silicium, qui présente une mobilité des électrons de l'ordre de $1.45 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la mobilité des trous de $4.5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mais elles sont beaucoup plus grandes que dans les semiconducteurs organiques 10^{-4} - $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Les grandes valeurs de mobilité obtenues dans MASnI_3 ou dans de grands monocristaux de MAPI laissent penser que les valeurs de mobilité obtenues dans les couches minces de MAPI sont limitées par la qualité de couches et la taille des domaines cristallins : une marge de progression dans les couches minces existerait donc en travaillant sur la taille des grains. De nombreux travaux actuels portent d'ailleurs sur différentes méthodes de croissances de couches minces et de monocristaux [NieSc2015].
- Ces mobilités et longueurs de diffusion très grandes par rapport aux valeurs trouvées dans les semiconducteurs organiques expliquent que ces matériaux sont de bons matériaux pour le photovoltaïque. En effet, dans une cellule, une fois les excitons créés et les porteurs séparés, il faut que ceux-ci soient acheminés vers les couches de transport d'électrons et de trous. Dans les DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) contenant des semiconducteurs organiques, la longueur de diffusion de ces semiconducteurs organiques étant de l'ordre du nm, des couches actives absorbantes de quelques nm d'épaisseur seulement sont opérationnelles. Avec des longueurs de diffusion de trois ordres de grandeur plus grandes dans MAPI que dans les semiconducteurs organiques, les couches actives de pérovskites absorbant la lumière solaire, pourront être 1000 fois plus épaisses dans les dispositifs de type DSSC.

2.5 Flexibilité

Un grand avantage des composés moléculaires est leur flexibilité chimique, qui permet de créer une très grande diversité de pérovskites et d'envisager de l'ingénierie moléculaire sur chaque partie de la pérovskite pour modifier telle ou telle propriété ou ajouter une fonction à la molécule. Une autre flexibilité consiste à varier les formes sous lesquels les cristaux moléculaires peuvent être préparés : couches minces, monocristaux....

2.5.1 Partie organique

Nous avons vu dans le paragraphe 1 que, pour avoir une pérovskite hybride 3D $(\text{RNH}_3)\text{MX}_3$ de bonne qualité cristalline, le choix de la partie organique est très limité : notamment, pour les composés à base de plomb et d'iode, le rayon ionique de la partie organique ne doit pas excéder 2.6 Å.

Le cation CH_3 répond à cette injonction et nous avons vu que MAPI est le composé phare pour le photovoltaïque. D'autres petits cations monovalents organiques peuvent être envisagés, tels que le formamidinium $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA). La pérovskite FAPbI_3 présente une structure tétragonale à cause du désordre de la liaison FA-I qui a tendance à se mettre à l'extrémité des octaèdres [PangCM2014]. Elle possède une énergie de gap de 1.43 eV (soit 870 nm) : comparée à MAPI, son absorption est légèrement décalée vers le rouge. Décaler l'énergie de gap vers le rouge est intéressant car cela permettrait d'augmenter la collecte de la lumière du côté infrarouge du spectre solaire.

Dans cette même idée d'optimisation de l'énergie du gap, le cation $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ a été utilisé pour synthétiser une pérovskite 3D EAPbI_3 (EA ethylammonium) mais le rayon $R_{\text{EA}} = 2.2$ Å, bien que inférieure à 2.6 Å, a quand même perturbé la structure, et finalement, un cristal 2H orthorhombique avec une bande interdite de 2.2 eV a été obtenu. Une cellule photovoltaïque à base de EAPbI_3 a permis d'obtenir un rendement assez médiocre de 2.4% [HyeokNRL2012].

On trouve aussi des mélanges de deux parties organiques. Une première combinaison est le mélange de $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ [PelletACI2014] : cette combinaison permet de moduler l'énergie du gap de la pérovskite vers l'infrarouge et une première cellule contenant $\text{MA}_{0.6}\text{FA}_{0.4}\text{PbI}_3$ a montré un très bon rendement de 15%, car en plus d'une absorption plus large du spectre solaire, il a été montré une grande efficacité de collection des charges grâce à un temps de vie de l'exciton de 130 ns.

Une autre combinaison qui a été essayée est le dopage de la partie organique avec des atomes de Cs : $\text{Cs}_{0.1}(\text{MA})_{0.9}\text{PbI}_3$ [ChoiNE2014]. Cette pérovskite a été utilisée comme matériau absorbant dans une structure de cellule inversée pérovskite/fullerène. Ce dopage de 10% en césium a permis d'augmenter de 40% l'efficacité du dispositif, une augmentation de l'absorption de la lumière ainsi qu'une amélioration de la qualité de la couche de pérovskite ont pu être constatées.

Enfin, une dernière combinaison est une pérovskite MAPI fonctionnalisée avec de l'acide 5-aminovalérique $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ [MeiSc2014] : cette pérovskite montre une plus grande cristallinité et moins de défauts que MAPI. Elle présente aussi une meilleure pénétration dans les pores de TiO_2 permettant ainsi une plus grande surface de contact entre la couche absorbante et le matériau transporteur d'électrons. Cette grande surface d'adhésion permet d'avoir un temps de vie de l'exciton plus grand, un grand rendement quantique et une séparation efficace des charges photoinduites. Une cellule à base de $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ a montré un rendement de 12.8 % avec une grande stabilité, supérieure à 1000 heures sous la lumière ambiante.

2.5.2 Le cation métallique

L'ion M^{2+} est généralement un métal lourd divalent, d'état d'oxydation (+II), comme le Pb^{2+} , Sn^{2+} . En se déplaçant dans le tableau périodique, du plomb au germanium, on remarque une augmentation de l'électronégativité, donc du caractère covalent des liaisons Pb-halogénure, qui entraîne une diminution de l'énergie du gap [IonkinOM2006, Madan1987] : MAPI montre un gap à 1.64 eV et le gap de $MASnI_3$ vaut 1.21 eV. On aurait donc intérêt à substituer le plomb de façon à déplacer le gap vers l'infrarouge et collecter ainsi une plus grande partie du spectre solaire.

Mais en se déplaçant dans le tableau périodique du plomb à l'étain, on remarque aussi une réduction de la stabilité à l'oxydation des ions. C'est pourquoi c'est la pérovskite à base de plomb qui est la plus stable et donc celle qui est utilisée actuellement pour les applications dans le domaine photovoltaïque. L'étain s'oxyde au contact de l'air, en formant un composé volatile SnI_4 . Il peut aussi s'hydrolyser facilement en SnO_2 et HI. [BernalJPCC2014, HaoNatPhot2014]

Des mélanges de métaux ont été tentés : par exemple la pérovskite $MASn_xPb_{1-x}I_3$ réalisée et étudiée par Y. Ogomi [OgomiJPCL2014] : une modulation du gap est obtenue en fonction du ratio x de Sn. La **Figure 1.15** montre cette modulation du gap. Une cellule solaire de rendement 4.18% a été réalisée avec $MASn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$, qui montre un décalage de 260 nm vers l'infrarouge par rapport à MAPI.

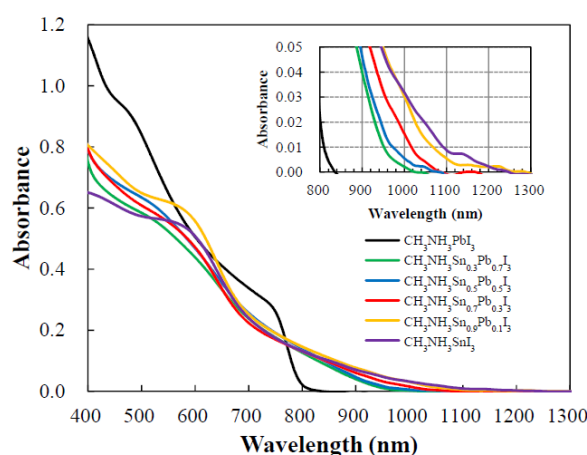


Figure 1.15 : Spectres d'absorption, pour différentes valeurs de x , de $MASn_xPb_{1-x}I_3$ déposés sur une couche de TiO_2

2.5.3 L'halogénure :

Nous avons vu que l'halogénure peut être I, Br et Cl. En descendant dans la colonne du tableau périodique, la taille de l'ion augmente et son électronégativité diminue : on observe le décalage du spectre d'absorption vers les faibles longueurs d'onde en passant de l'iode au chlore, c'est-à-dire l'augmentation de l'énergie du gap. Les propriétés électroniques proviennent de l'hybridation des orbitales atomiques du plomb $Pb(6s)$ avec les orbitales atomiques des halogénures (np) avec $n=5$ pour I, $n=4$ pour Br et $n=3$ pour Cl.

Le fluor peut aussi être un candidat pour la formation des pérovskites en raison de sa nature et de sa capacité à former une forte liaison hydrogène, plus forte que dans le cas des autres halogénures [NaganeCC2014]. Cependant à cause de son rayon ionique très petit, on obtient un facteur de tolérance très petit et un degré élevé de contrainte. De plus, le gap sera encore plus élevé que celui des pérovskites à base de chlore, c'est-à-dire assez loin dans l'UV. Des pérovskites à base d'un complexe d'ions fluorés ont été effectuées récemment : l'équipe de S. Nagane [NaganeCC2014] a utilisé le complexe BF_4^- dans $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ montrant une absorption à 1,5 eV pour $x=0.36$. Cette pérovskite présente une structure tétragonale, due à la taille similaire de BF_4^- par rapport à I^- et une très grande conductivité due au caractère attracteur de l'électron du fluor.

Les pérovskites mixtes de type $\text{RNH}_3\text{PbZ}_{3(1-x)}\text{Y}_{3x}$ avec $(Z,Y) = (\text{I}, \text{Br}, \text{Cl})$ présentent des propriétés optiques intéressantes: le fait de mélanger deux halogénures (I, Br), (I, Cl) et (Br, Cl) permet de moduler l'énergie du gap continûment en fonction de la fraction x . Beaucoup de travaux ont étudié ces structures mixtes telles que $\text{MAPbI}_{3-x}\text{X}_x$ [MosconiJPCC2013], $\text{FAPbI}_{3-x}\text{X}_3$ avec $\text{X} = (\text{Cl}, \text{Br})$ comme illustré par H. Snaith et ses collaborateurs pour $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_3$ [EperonEES2014]. Pour cette pérovskite, une modulation du gap entre 1.48 eV et 2.23 eV, ainsi qu'une variation de la couleur du film sont obtenus, démontrant ainsi que l'incorporation de l'iode déplace la bande d'absorption vers le rouge.

2.5.4 La forme des cristaux

On trouve dans la littérature qu'on peut synthétiser les pérovskites 3D sous différentes formes : monocristaux, couches minces, poudres, pastilles. Nous avons préparé des pérovskites 3D sous toutes ces formes, les protocoles utilisés pour ces différentes mises en forme sont détaillés dans le chapitre 2.

a) Monocristaux

Beaucoup de travaux ont été effectués sur la synthèse de cristaux. L'obtention de monocristaux de grandes tailles, au lieu de couches minces polycristallines, permet d'étudier plus en détails les propriétés physiques fondamentales de ces matériaux. Des longueurs de diffusion des porteurs très importantes ont pu ainsi être déterminées, supérieures à 175 μm dans un cristal de MAPI qui a cru en solution [DongSc2015]. De plus, il y a un besoin d'étudier en détails la cristallographie des pérovskites 3D, ce qui se fait plus facilement avec des monocristaux de grandes tailles qu'avec des couches minces polycristallines possédant de petits domaines cristallins. D'énormes progrès sur la taille des cristaux ont eu lieu ces derniers mois : la **Figure 1.16** montre des cristaux de plusieurs millimètres de MAPI et MAPBr, publiés en septembre 2015.

Liu and al [LiuAM2015] ont présenté les conditions idéales et la méthode de nucléation pour obtenir des cristaux millimétriques. Les auteurs ont montré qu'une solution de concentration molaire de 1,23M ainsi qu'un chauffage ne dépassant pas 100°C sont importants pour la première nucléation des cristaux de pérovskites. Ils ont démontré qu'en partant d'un grain de cristal de pérovskite dans une solution saturée et en la chauffant, des cristaux de plus grande taille étaient obtenus. Ainsi, plus la surface du grain initial est grande, plus le volume du cristal final est important.

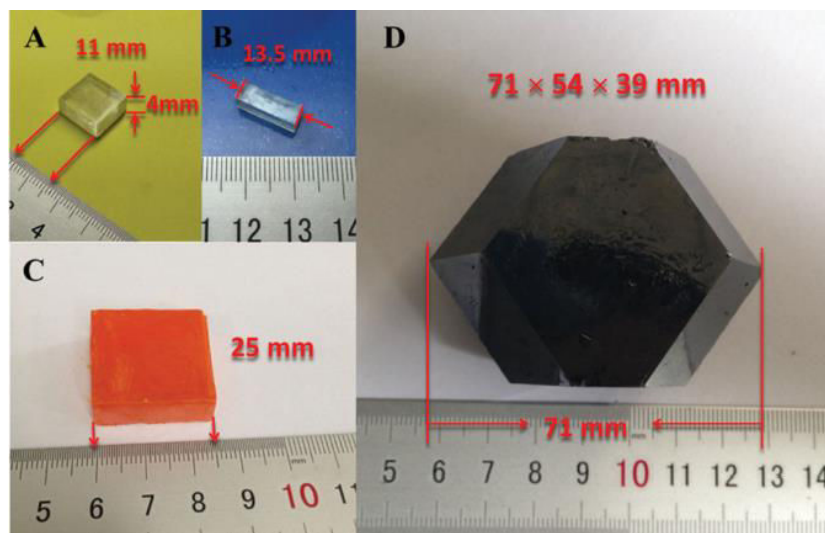


Figure 1.16 : Photos des cristaux (a) MAPCl de dimension 11 mm x 11 mm x 4 mm (b) MAPCl de dimension 13.5 mm x 13.5 mm x 4.5 mm. (c) MAPBr 25 mm x 25 mm x 6 mm. (d) MAPI de dimension 71 mm x 54 mm x 39 mm. [LiuAM2015]

Nous avons également synthétisé dans notre équipe des cristaux de grande taille (voir Chapitre 2). La **Figure 1.17** présente les deux pérovskites (a) MAPBr de dimension 4 mm x 2 mm x 3 mm, et (b) MAPI de dimension 3 mm x 5 mm x 8 mm.

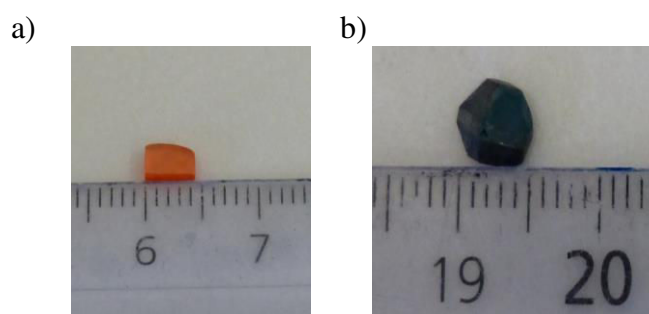


Figure 1.17 : Photos des cristaux de (a) MAPBr et (b) MAPI

b) Couches minces

Les couches minces sont la forme la plus utilisée dans notre travail et pour la réalisation de dispositifs. Elles sont obtenues essentiellement par les techniques de spin-coating ou dip-coating. Le substrat utilisé est le quartz ou le silicium. (**Figure 1.18**)



Figure 1.18 : Photos d'une couche mince de MAPI de 800 nm déposé par spin-coating sur un substrat de quartz

c) Poudres, pastilles

Les poudres et pastilles (**Figure 1.19**) sont utiles essentiellement pour les mesures de conductivité, décrites dans le chapitre 4.

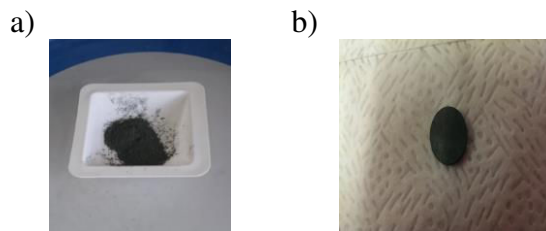


Figure 1.19 : (a) Photo d'une poudre de MAPI obtenue par évaporation du solvant
(b) Photo d'une pastille de MAPI obtenue par une presse

2.6 Applications

La pérovskite 3D MAPI présente des propriétés structurales et électroniques particulières qui expliquent son succès dans le domaine photovoltaïque: un gap optique situé à 1,64 eV qui permet une bonne collection des longueurs d'onde du spectre solaire, un coefficient d'absorption comparable à celui du silicium dans le visible (voir **Figure 1.10** : coefficient d'absorption de MAPI et du silicium vers 600 nm = 10^4 cm^{-1}), une énergie de liaison des excitons faible qui permet une séparation facile des charges à température ambiante, de bonnes propriétés de transport : mobilités importantes, aussi grandes pour les électrons que pour les trous. De plus, la flexibilité chimique de ces pérovskites hybrides et les différentes mises en forme qui peuvent être mises en œuvre, donnent l'espoir de pouvoir travailler et d'améliorer le matériau dans le cadre des applications photovoltaïques.

Grâce à ces propriétés, les pérovskites hybrides 3D ont révolutionné le monde des énergies renouvelables avec la naissance d'une nouvelle filière : une troisième génération de cellules solaires à bas coût à base de pérovskites hybrides. Cette rapide ascension est perceptible sur la **Figure 1.20** qui présente la charte complète des rendements des cellules de l'Institut NREL (National Renewable Energy Laboratory).

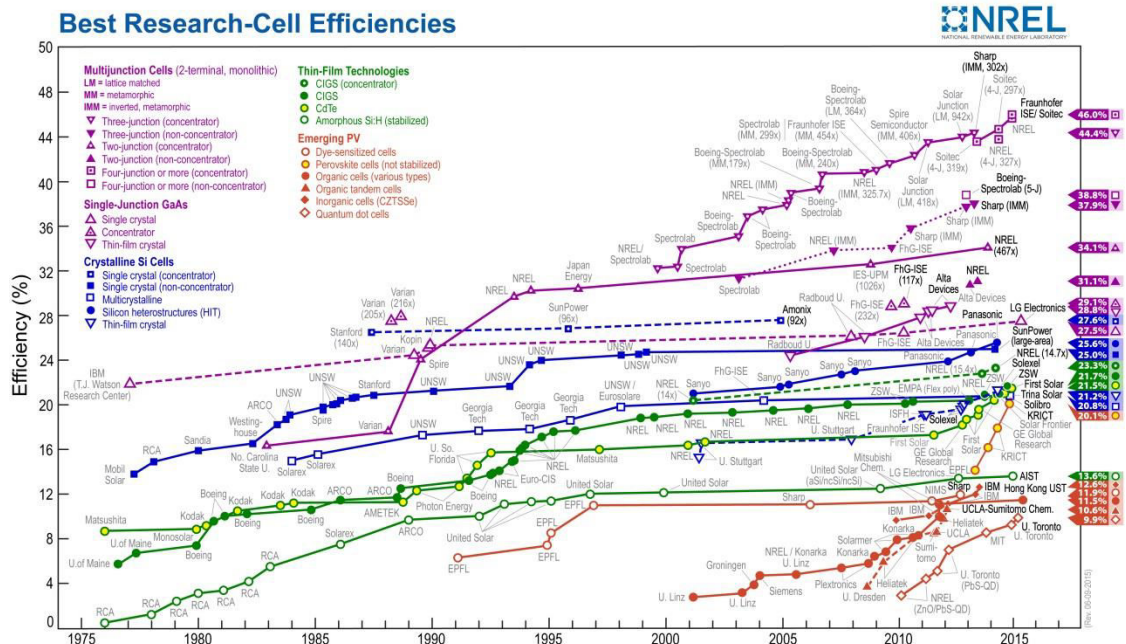


Figure 1.20 : Charte des rendements de différentes cellules photovoltaïques, Institut NREL.
<http://www.industrie-techno.com/record-de-rendement-de-conversion-photovoltaïque-pour-la-perovskite.35644>

La première cellule à base de MAPI comme absorbeur a vu le jour en 2009. M. Miyasaka [Kojima, JACS 2009] a construit une cellule de type Grätzel, appelée couramment Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) (**Figure 1.21**), en remplaçant les colorants tout organiques habituellement utilisés dans ce type de cellules par du MAPI: un rendement de 3.8% a été obtenu.

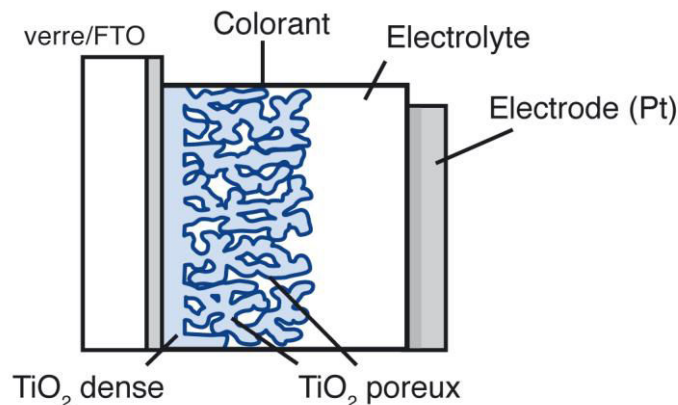


Figure 1.21 : Schéma d'une cellule de type Grätzel (DSSC)

Dans les cellules de Grätzel, contrairement aux cellules solaires à base de silicium, l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées [GrätzelNat1991]. Le fonctionnement des cellules de Grätzel s'inspire de la photosynthèse. (**Figure 1.22**). La lumière est absorbée par un pigment photosensible, un colorant (dye en anglais), déposé à la surface de nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 qui jouent le rôle de collecteurs et de transporteurs d'électrons. Ces nanoparticules enduites de colorant baignent dans un électrolyte liquide, généralement une solution d'ions iodure et triiodure (I^-/I_3^-), assurant la conduction jusqu'aux électrodes. Le fonctionnement peut être décrit ainsi :

- le colorant, adsorbé à la surface du TiO_2 , absorbe les photons incidents, passant de l'état électronique fondamental S à l'état excité S^*
- un transfert d'électron a lieu de l'état excité S^* du colorant à la bande de conduction du TiO_2 .
- les électrons ainsi injectés traversent la fine couche de nanoparticules de TiO_2 jusqu'à l'électrode verre/FTO, l'anode, et circulent dans le circuit électrique externe.
- le colorant qui a perdu un électron et se trouve dans un état S^+ est un oxydant, il peut capter un électron. Il réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure.
- le médiateur oxydé, l'ion triiodure, est finalement conduit jusqu'à l'électrode de platine, la cathode, ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial.

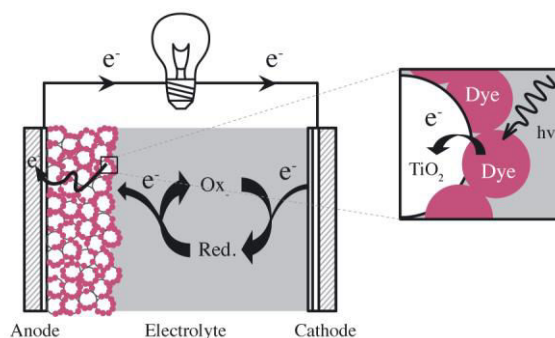


Figure 1.22 : Schéma de fonctionnement d'une cellule de type Grätzel,

Le rendement obtenu en 2009 par M. Miyasaka étant médiocre comparé aux rendements obtenus avec les semiconducteurs organiques habituels, les choses en restent là pendant 2 ans. Puis en 2011, N. G. Park [ImNanosc2011] a eu l'idée d'utiliser MAPI sous forme solide dans une cellule de type Grätzel, dans laquelle l'électrolyte liquide a été remplacé par une couche de polymère transporteur de trous Spiro-OMeTAD (**Figure1.23**) et il a obtenu d'emblée un rendement de 6,5%, ce qui est très bien pour un premier essai car ce rendement se rapproche des rendements des cellules de Grätzel organiques qui saturaient à 11% depuis quelques années. A partir de là, MAPI et les pérovskites hybrides 3D ont déclenché un énorme engouement. Beaucoup de travaux ont vu le jour en utilisant l'architecture de type DSSC [KojimaESC2006, KimSR2012, HeoNatPho2013]. Cette architecture a atteint un rendement de 17.9% (extrait de la charte NREL).

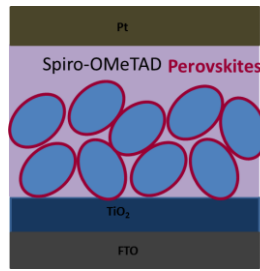


Figure 1.23 : Schéma de la cellule de Park (2011) [ImNanosc2011]

Etant donné le caractère ambipolaire du transport des porteurs de charge et les grandes longueurs de diffusion des porteurs qui permettent un transport des charges sur plus de 100 nm dans les couches minces, une autre architecture a pu être envisagée : l'architecture de type planaire (**Figure 1.24**) [LiuDT2015, AharonPCCP201, AharonJPCC2014, LabanEES2013, CohenAPLM2014, ShiAPI2014, XuAPI2014, ShiAPL2014, ZhangAMI2014], qui a permis d'obtenir des rendements allant jusqu'à 20.6 % sur 1 mm² de surface, dernier record homologué sur le diagramme NREL.



Figure 1.24 : Schéma d'une cellule à l'architecture planaire

Cette architecture planaire permet d'ouvrir un nouveau champ d'investigations et ouvre l'accès à des structures plus complexes telles que les cellules tandems (**Figure 1.25**). Une cellule tandem met en série deux cellules solaires : la cellule à base de pérovskite qui absorbe bien la partie visible et proche IR du spectre solaire (jusqu'à 750 nm) et une cellule à base de silicium qui permet d'absorber la partie du spectre solaire non absorbée par la pérovskite. Avec une telle structure, il est espéré des rendements pouvant atteindre et peut-être dépasser les 30%.



Figure 1.25 : Schéma d'une cellule Tandem

Les cellules solaires à base de pérovskites hybrides 3D ne sont pas encore au stade de la commercialisation : pour l'instant, les rendements sont certifiés uniquement sur de très petites surfaces (1 mm²), la présence du plomb pose un problème environnemental, et surtout MAPI se dégrade au cours du temps car le composé est sensible à l'humidité, l'illumination UV, et

la présence d'oxygène. Cependant, étant donné que les rendements des cellules solaires à base de pérovskites hybrides 3D approchent les rendements des cellules à base de silicium, les études des cellules et du matériau lui-même demeurent très nombreuses, car la volonté de résoudre tous ces problèmes est grande.

Grâce à l'attention qui est portée à ces pérovskites hybrides 3D, d'autres idées d'applications commencent à émerger : notamment des dispositifs optoélectroniques tels que des photo-détecteurs avec MAPbI_{3-x}Cl_x [DouNat2014,XiaCC2014,DongAM2015], des diodes électroluminescentes avec MAPbI_{3-x}Cl_x [TanNatNano2014,KimAM2015], des lasers MAPbI_{3-x}Cl_x [Deschler,JPCL2014,XingNatMat2014], des transistors à couches minces avec MAPbI_{3-x}Cl_x [ChinNatCom2015].

3. Pérovskites 2D

3.1 Structure cristalline

La famille des cristaux moléculaires de pérovskites 2D [MitziIBM2001], de formule (R-NH₃)₂MX₄ ou (NH₃-R-NH₃)₂MX₄, possède une structure bidimensionnelle, qui se présente comme une alternance d'une couche inorganique constituée par des octaèdres MX₆⁴⁺ et d'une couche organique. La cohésion de la structure est assurée par plusieurs sortes d'interactions (**Figure 1.26**) : les parties R-NH₃⁺ sont assemblées par des liaisons de type Van Der Waals dans le cas où R est une chaîne alkyle ou des interactions des types π - π dans le cas où R contient un noyau aromatique. Les anions halogénures sont liés à la partie organique par liaison hydrogène [TabuchiJPCS2000, MitziJCSDT2001].

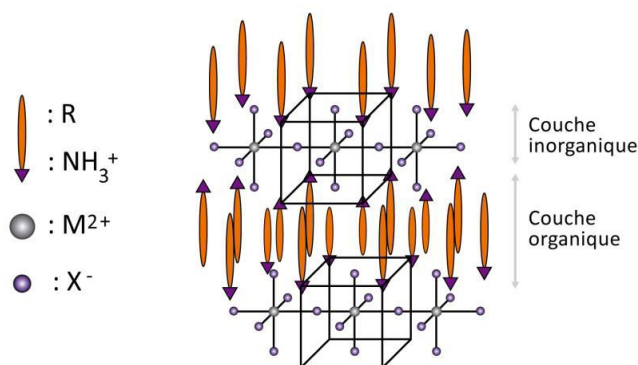


Figure 1.26 : Représentation schématique de la structure bidimensionnelle des pérovskites (R-NH₃)₂MX₄

La cristallinité de ces pérovskites est vérifiée par diffraction X [MitziIBM2001] : la **Figure 1.27** présente un spectre de diffraction d'une couche mince de 50 nm de pérovskite 2D (C₂H₄-C₅H₆NH₃)₂PbI₄ que nous avons déposée par spin-coating sur substrat de quartz. La présence de nombreux pics fins de diffraction montrent un très bonne cristallinité du cristal moléculaire.

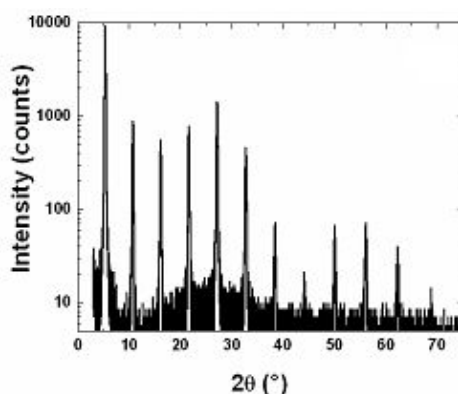


Figure 1.27 : Spectre de diffraction d'une couche mince de 50 nm d'épaisseur de $(\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_6\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ déposée par spin-coating sur substrat de quartz.

La pérovskite 2D la plus utilisée et étudiée dans la littérature est $(\text{C}_5\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_4$, que nous appellerons dans la suite PEPI.

3.2 Structure électronique

Comme dans le cas des structures 3D, les pérovskites 2D présentent une structure de bandes provenant de l'hybridation des orbitales atomiques 6s du Pb avec les orbitales atomiques np de X : $n = 5$ pour I, $n = 4$ pour Br et $n = 3$ pour Cl.

Une description qualitative de la structure électronique des pérovskites peut se faire en s'appuyant sur l'alternance des feuillets inorganiques d'épaisseur 0.6 nm avec les couches organiques d'épaisseur de 1 nm [MitziIBM2001,IshiharaPRB1990]. La différence des énergies de gap de la partie inorganique (2-3 eV) et de la partie organique (5-6 eV) [TanakaSSC2002] permet le confinement de l'exciton dans les octaèdres inorganiques. Si on considère que la différence des énergies de gap se répartit entre bande de conduction et de valence, on voit que ce cristal moléculaire peut être considéré comme une structure à multi-puits quantique où la partie inorganique joue le rôle de puits pour les électrons et les trous et la partie organique le rôle de barrière (**Figure 1.28**). Notons que les puits quantiques sont très profonds et très étroits, se rapprochant ainsi du modèle de puit quantique infini : les pérovskites 2D sont des structures bidimensionnelles, où l'exciton est très confiné dans les couches inorganiques.

J. Even, avec qui nous collaborons, a été le premier à calculer la structure de bandes d'une pérovskite hybride bidimensionnelle en utilisant la méthode DFT [EvenPRB2012]. La structure de bandes de PEPI n'a pas pu encore être calculée car sa structure cristalline n'est pas assez bien définie : en effet, dans les cristaux de PEPI, on trouve plusieurs configurations cristallines, des expériences sont en cours avec A. Tejada au synchrotron SOLEIL pour déterminer précisément la structure de PEPI. En revanche, le composé $4\text{F-(C}_2\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_6\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (appelé 4F-PEPI) dans laquelle on a remplacé un atome d'hydrogène par un atome de fluor en position para, présente une structure cristalline précise et connue, et la structure de bandes de ce matériau a pu être calculé [EvenPRB2012]. (**Figure 1.29**)

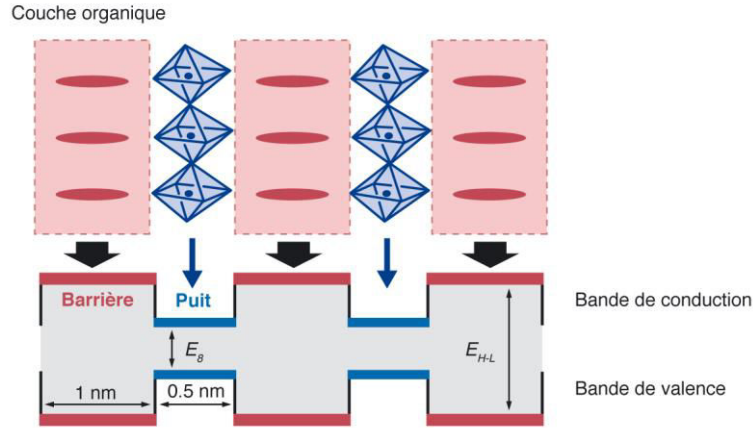


Figure 1.28 : Représentation schématique de la structure électronique des pérovskites 2D

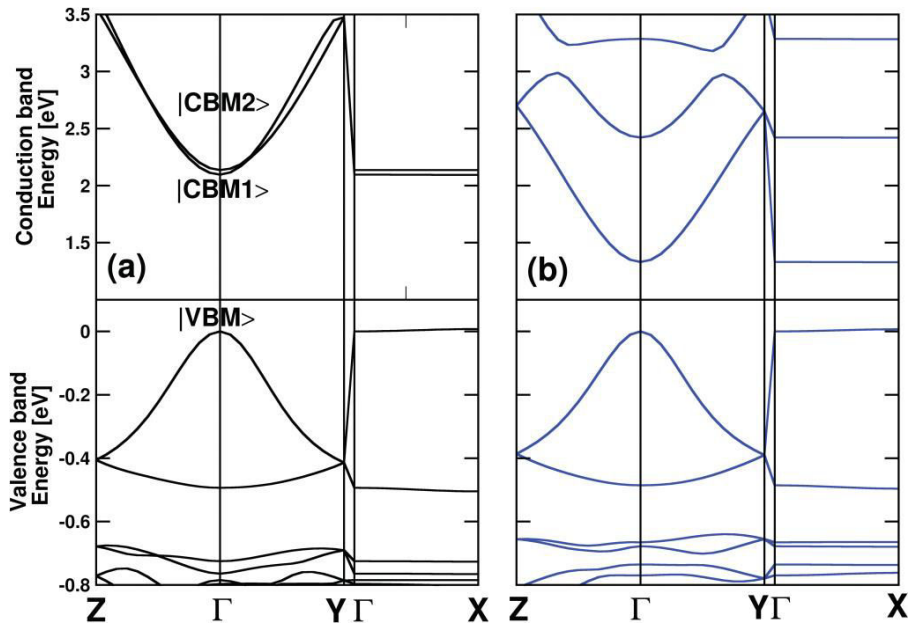


Figure 1.29 : Structure de bandes de 4F-PEPI [EvenPRB2012]
(a) sans couplage spin-orbite, (b) avec couplage spin-orbite.

Des résultats très importants ont été obtenus lors de ce premier calcul. Tout d'abord, ce dernier confirme le caractère direct de la structure de bandes. Ensuite, on peut voir la grande importance du couplage spin-orbite (déjà observé avec les pérovskites 3D) : il introduit une levée de dégénérescence en bande de conduction, très importante, de l'ordre de 1 eV (l'atome de plomb est très lourd). Cette levée de dégénérescence en bande de conduction est inhabituelle : dans les semiconducteurs de type GaAs, elle a lieu en bande de valence [EvenPRB2012]. Enfin, c'est la première fois que les techniques de physique du solide (utilisation des fonctions de Bloch) sont utilisées pour décrire la structure électronique de ce cristal moléculaire, ce qui démontre que les pérovskites 2D [EvenJPCC2015] peuvent être traitées avec les mêmes méthodes que les semiconducteurs conventionnels tels que GaAs.

Cependant, le modèle de puits quantique ne peut pas s'appliquer comme dans les puits quantiques GaAs/GaAlAs, à cause du confinement diélectrique, qui provient de la grande

différence de constante diélectrique entre la partie organique ($\epsilon_r = 2.4$) et la partie inorganique ($\epsilon_r = 6.1$). Par exemple, dans un multi-puits quantique de type GaAs/GaAlAs possédant des puits quantiques aussi fins (une couche monoatomique), on s'attendrait à des effets de super-réseau, c'est-à-dire un couplage entre les niveaux des différents puits, or ces effets n'ont jamais été vus expérimentalement. Cet effet de confinement diélectrique a été étudié par J. Even et al [*EvenCPC2014*]: les auteurs ont montré que le modèle de la masse effective et le modèle de la fonction enveloppe sont mis en défaut dans les pérovskites 2D. Un calcul prenant en compte le confinement diélectrique montre que les fonctions d'onde des porteurs sont confinées totalement dans les couches inorganiques : finalement, tant qu'on décrit qualitativement les propriétés électroniques et qu'on ne cherche pas à utiliser la masse effective, on peut dire que l'image de puits quantiques infinis n'est pas totalement déraisonnable.

3.3 Propriétés optiques et effets excitoniques

Cette structure en multipuits quantiques confère à ces matériaux des propriétés excitoniques intéressantes.

La **Figure 1.30** montre le spectre de densité optique d'une couche de 50 nm de PEPI déposée par spin-coating sur substrat de quartz, à température ambiante (**Figure 1.30 a**) et à basse température 10K (**Figure 1.30 b**). A température ambiante, on voit un pic excitonique relativement fin, de largeur 70 meV, centré à 2.4 eV, qui est caractéristique du cristal de pérovskite, car ce pic n'existe pas quand la pérovskite est en solution, il n'apparaît que quand le cristal de pérovskite s'est formé. A basse température, on voit deux pics excitoniques vers 2.4 eV, liés à l'état fondamental de l'exciton 1s mais dont l'origine n'est pas encore vraiment élucidée (un exciton lié et un exciton libre ?), et un épaulement vers 2.6 eV, qu'on peut interpréter comme la transition bande à bande. On en tire alors un ordre de grandeur de l'énergie de liaison de l'exciton de 200 meV. Les pics larges au-delà de 3.2 eV sont des transitions optiques entre bandes de valence et de conduction situées à plus haute énergie.

Ce résultat est tout à fait compatible avec ce qui est trouvé dans la littérature, où l'énergie de liaison de l'exciton est de l'ordre de quelques centaines de meV dans les pérovskites 2D [*MitziIBM2001, IshiharaPRB1990, TanakaSSC2002, HongPRB1992, IshiharaSS1992*]. Cette énergie de liaison est 10 fois plus élevée que dans les semi-conducteurs inorganiques : par exemple 30 meV pour GaN, 5 meV pour GaAs et 10 meV pour CdTe.

Cette forte valeur de l'énergie de liaison de l'exciton provient du confinement quantique des porteurs de charge (puits quantiques très fins et très profonds) et du confinement diélectrique. En effet, la différence des constantes diélectriques de la partie organique, qui est de l'ordre de 2.4 et de la partie inorganique de l'ordre de 6.1 [*IshiharaSS1992*], est à l'origine d'un confinement diélectrique qui augmente l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou et renforce ainsi les effets excitoniques [*IshiharaJL1994*].

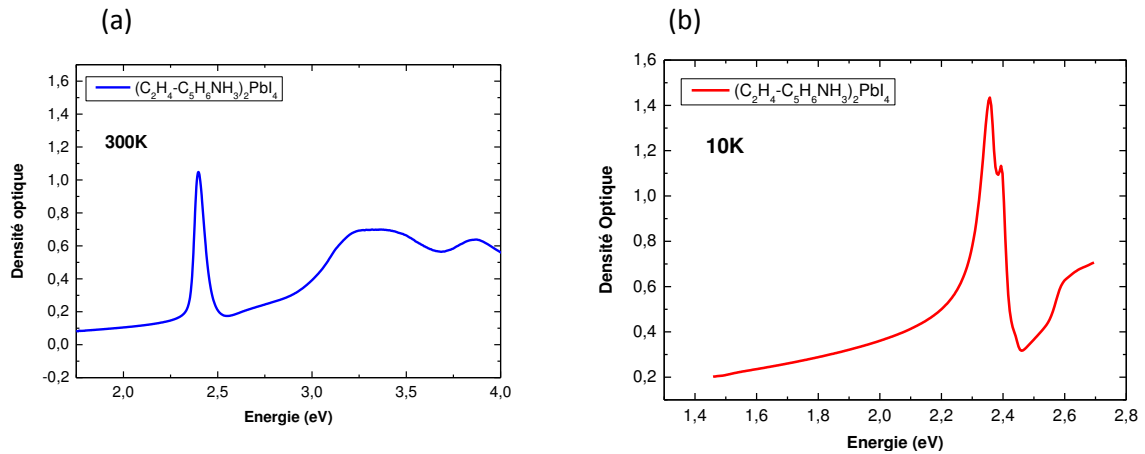


Figure 1.30: Spectre de densité optique d'une couche de 50 nm d'épaisseur de PEPI déposée par spin-coating sur substrat de quartz (a) à 300K, (b) à 10K.

L'énergie de liaison de l'exciton de quelques centaines de meV est grande comparée aux énergies de liaison de quelques meV des excitons de Wannier dans les semiconducteurs inorganiques de type GaAs ou CdTe, mais petite comparée aux énergies de liaison de l'ordre de l'eV des excitons de Frenkel dans les semiconducteurs organiques. La question se pose donc de savoir quel modèle, des modèles de Wannier ou de Frenkel, décrira le mieux l'exciton dans les pérovskites 2D. Les études les plus récentes indiquent que le modèle de Wannier semble le mieux décrire les excitons. Les modèles théoriques de Muljarov et al [MuljarovPRB1995] et de X. Hong et al [HongPRB1992], utilisant un modèle de type Wannier prenant en compte le confinement diélectrique, conduisent à des rayons de Bohr entre 13 Å et 14.2 Å pour les pérovskites à base d'iode, ce qui correspond à environ deux fois la distance entre deux atomes de plomb. D'autres études expérimentales [TanakaSSC2002] basées sur l'électro-absorption et l'absorption à deux photons peuvent aussi être interprétées avec un modèle de Wannier. Nous verrons au chapitre 3 que nos résultats expérimentaux sont aussi compatibles avec un modèle de Wannier pour les excitons dans les pérovskites hybrides 2D et mènent à une évaluation du rayon de Bohr de l'exciton.

A ces effets excitoniques importants sont associées de grandes forces d'oscillateur. A partir des spectres d'absorption et à partir d'expériences en cavité, on trouve pour les excitons de PEPI une force d'oscillateur de l'ordre de $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ par unité de puits quantique [BrehierAPL2006]. Cette valeur est un ordre de grandeur plus grande que les forces d'oscillateurs dans les semiconducteurs inorganiques de type GaAs/GaAlAs ou InAs/ InGaAs [Bastard1991]. Ces matériaux présentent donc une grande efficacité de luminescence à température ambiante, de plus les excitons sont très stables puisque $200 - 300 \text{ meV} \gg k_B T$ (25 meV à température ambiante). La **Figure 1.31** présente l'émission d'une couche mince de 50 nm d'épaisseur de PEPI excitée par une diode laser bleue (405 nm, 5 mW).

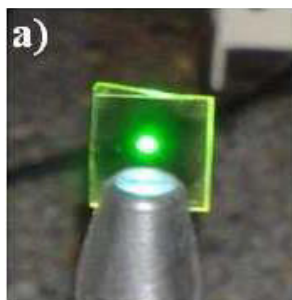


Figure 1.31 : Photo d'émission verte d'une couche de 50 nm de PEPI (excitation diode laser 405nm, 5 mW)

La **Figure 1.32** montre le spectre de photoluminescence et le spectre de densité optique de PEPI : on peut constater l'existence d'un faible déplacement de Stokes (différence entre le maximum de photoluminescence et le maximum de l'absorption) de quelques 30 meV. Cette valeur est plus proche des déplacements de Stokes observés dans les semiconducteurs inorganiques de type GaAs (dus à des défauts) que de ceux observés dans les semiconducteurs organiques (habituellement dus au fait que le niveau atteint après absorption n'est pas le même niveau que celui à partir duquel la photoluminescence se produit).

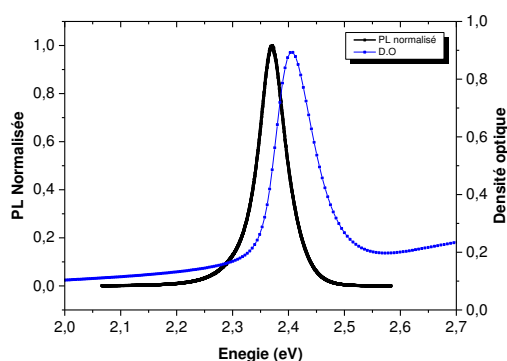


Figure 1.32 : Spectre de Photoluminescence (PL) et spectre de densité optique (DO) d'une couche de 50 nm d'épaisseur de PEPI

3.4 Propriétés de transport

Les propriétés de transport de pérovskites 2D ont été étudiées par D. B. Mitzi et son équipe il y a une quinzaine d'années. Ils ont fabriqué des transistors à couches minces (TFT) à base des composés $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2SnI_4$ [KaganScience1999] et $(C_6H_4FC_2H_4-NH_3)_2SnI_4$ [MitziCM2001] avec une partie organique composée de m-fluorophenylethylammonium ($m=2,3,4$), et mesuré la conductivité dans le plan des couches. Ces transistors ont montré des propriétés de conductivité et de transport de charge très prometteuses. Les valeurs de mobilité mesurées dans le plan des couches sont de $0.6 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les deux types de pérovskites. Ces valeurs sont très supérieures à celles reportées pour les polymères semiconducteurs qui sont de l'ordre de $10^{-8} - 10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [BaoAPL1996]. Il faut cependant noter que ces propriétés de transport sont très anisotropes, la mobilité mesurée perpendiculairement aux plans des couches étant beaucoup plus petites ($0.01 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) que celle mesurée dans le plan des couches, la raison

en est que les barrières organiques sont isolantes et ne permettent pas la conduction des électrons et des trous.

3.5 Flexibilité

Les propriétés optiques des pérovskites 2D peuvent être modulées et modifiées en changeant l'un des constituants de la pérovskite : M, X ou R. Nous verrons que les propriétés des pérovskites 2D, grâce à leur partie organique plus volumineuse, peuvent être plus facilement contrôlées que celles des pérovskites 3D. Comme pour les pérovskites 3D, les pérovskites 2D peuvent être mises en forme de diverses manières : couches minces, cristaux, nanoparticules....

3.5.1 Partie organique

La partie organique constitue une barrière pour les électrons et les trous, et nous avons vu que les électrons et les trous étaient confinés complètement dans les puits quantiques. La partie organique est donc inerte optiquement puisqu'on peut considérer que les fonctions d'onde d'électron et de trous sont nulles dans la partie organique. Néanmoins, le rôle de la partie organique est crucial : la partie organique joue le rôle de squelette pour la structure cristalline. Ainsi, selon la nature de la partie organique, l'auto-organisation se fait plus ou moins bien, et la pérovskite cristallise dans telle ou telle configuration. Les équipes de E. Deleporte et P. Audebert ont étudié ensemble l'influence de la nature de la partie organique de type $(R-(CH_2)_n-NH_3)^+$ sur l'auto-assemblage du cristal moléculaire, en faisant varier plusieurs paramètres tels que la nature de R : un cycle plus ou moins flexible, l'encombrement stérique de R, ou la taille n de la chaîne alkyl [ZhangAM2009]. Il a été montré que la partie organique optimale pour obtenir la meilleure auto-organisation possible, qui donnera une efficacité de photoluminescence maximale et une rugosité de surface minimale, dépend de l'halogénure : par exemple, pour l'iode, l'optimum est trouvé pour R = C₆H₅ (cycle benzénique) et n = 2 (c'est PEPI), pour le brome, l'optimum est trouvé pour R = C₆H₁₁ (cyclohexane) et n = 1 (correspondant à CMPB).

Récemment, des pérovskites émettant de la lumière blanche ont été synthétisées par Dohner et al [DohnerJACS2014]. Dans la **figure 1.33**, on peut voir que suivant la nature de la partie organique, on peut obtenir deux types d'émission différente : une émission centrée sur une longueur d'onde particulière (bleue ici), ou une émission large (blanche). Les deux parties organiques utilisées sont le 1,3-diammonium-N-méthylpropane, (N-MPDA) et le 1,2-diammonium-N-méthyléthyléthane, (N-MEDA) respectivement.

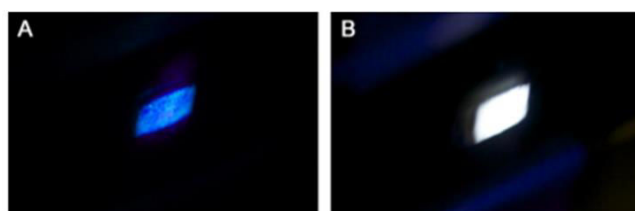


Figure 1.33 : Photos présentant la luminescence de pérovskites (a) [N-MPDA][PbBr₄] (b) [N-MEDA][PbBr₄] sous une illumination à 380 nm [DohnerJACS2014].

La partie organique pouvant être plus volumineuse, sans nuire à la structure, dans les pérovskites 2D que dans les pérovskites 3D, il est plus facile de travailler par ingénierie chimique la partie organique dans les pérovskites en feuillet. Surtout, la distance entre deux plans peut être variée de manière considérable sans perdre la structure dans le plan, contrairement à la situation rencontrée avec les pérovskites 3D. Par exemple, en travaillant sur la partie organique de PEPI, notre équipe a réussi à résoudre le problème de photobleaching sous flux lumineux intense. La cause du phénomène de photobleaching a été recherchée et une fois cette cause déterminée : l'existence d'une réaction d'oxydo-réduction intramoléculaire, le problème du photobleaching a pu être traité en substituant l'atome d'hydrogène en position para du cycle benzénique par un atome de fluor (ce qui a pour effet de modifier les potentiels relatifs d'oxydo-réduction des parties organique et inorganique de la molécule de pérovskite) [WeiJPDAP2013]. On peut aussi penser ajouter une fonction à la partie organique inerte optiquement et électriquement : par exemple, ajouter des molécules conjuguées dans la partie organique pour essayer de la rendre conductrice [ChondroudisCM1990], ou encore ajouter une molécule susceptible d'induire un transfert d'énergie entre parties organique et inorganique [EmaPRL2008,HuaMacroMol2005, MorimotoJP2010]. Cependant, ajouter des molécules dans la partie organique est toujours un travail difficile, car il faut s'assurer que cet ajout préserve l'auto-assemblage de la pérovskite 2D. Dans le chapitre 3, nous montrerons que nous avons réussi à introduire une molécule fortement absorbante dans la structure pérovskite, et que ce dopage induit une très forte augmentation de la photoluminescence de la pérovskite 2D.

3.5.2 Le cation métallique

Comme pour les pérovskites 3D, les pérovskites 2D les plus stables sont obtenues pour le plomb. D.B. Mitzi et G. Papavassiliou ont synthétisé la pérovskite $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2SnI_4$: ils ont montré que la photoluminescence était déplacée vers l'infrarouge par rapport à PEPI [MitziCM1996, PapavassiliouSSC1994]. D.B. Mitzi et al ont introduit cette pérovskite dans un transistor et ont mesuré ses propriétés de transport : une mobilité assez élevée de $0.6 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ a été trouvée [MitziCM2001,BaoAPL1996], grâce à un dopage de type p naturel dans ces pérovskites à l'étain : en effet, l'étain existe principalement sous forme +II mais une petite partie existe aussi sous la forme +IV, l'existence de la forme +IV entraîne donc un dopage naturel de type p. Cependant l'étain présente une grande instabilité à l'air, rendant cette pérovskite à base d'étain difficilement utilisable dans les dispositifs électroniques.

3.5.3 L'halogénure

Comme dans les pérovskites 3D, le changement de l'halogénure X de l'iode en chlore (en passant par le brome) dans une pérovskite 2D $(R-NH_3)_2PbX_4$ déplace le pic excitonique vers les petites longueurs d'onde : les pérovskites à base d'iode absorbent dans le vert, celles à base de brome dans le bleu et celle à base de chlore dans le proche ultraviolet. La **Figure 1.34** illustre la variation de la longueur d'onde d'absorption des pérovskites $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbX_4$ en fonction de la nature de l'halogénure. Ce déplacement correspond à l'hybridation de l'orbitale atomique du plomb $Pb(6s)$ avec les orbitales atomiques des halogénures (np) avec $n=5$ pour I, $n=4$ pour Br et $n=3$ pour Cl.

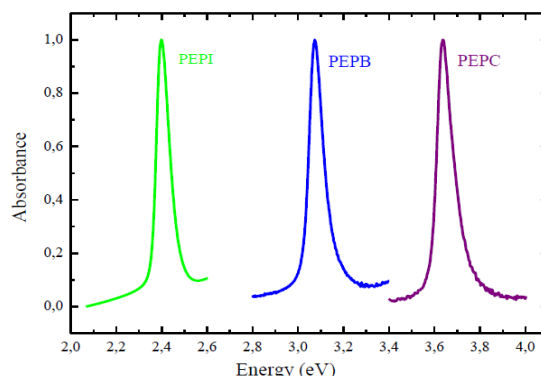


Figure 1.34 : Spectres d'absorption des couches minces d'épaisseur de l'ordre de 50 nm de pérovskites PEPI (X=I), PEPB (X=Br) et PEPC (X=Cl) à température ambiante

Les propriétés d'absorption et d'émission de ces pérovskites peuvent être variées de manière continue. Cela se fait en mélangeant deux types d'halogénure dans des pérovskites de formule $(R-NH_3)_2PbY_{4(1-x)}Z_{4x}$, où $Y, Z = I, Br, Cl$, (voir **Figure 1.35**) : ajuster la longueur d'onde d'absorption et d'émission de ces pérovskites se fait très simplement en jouant sur le paramètre x . Ces pérovskites mixtes sont étudiées plus précisément dans le chapitre 3, afin de tirer des informations sur les propriétés excitoniques.

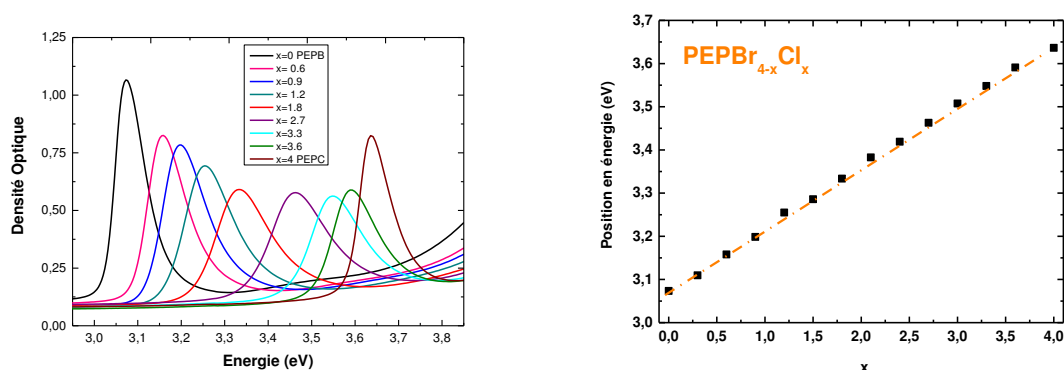


Figure 1.35 : (a) spectres de densité optique de la pérovskite mixte $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbBr_{4(1-x)}Cl_{4x}$ pour $x = 0$ (PEPB), 0.6; 0.9; 1.2; 1.8; 2.7; 3.3; 3.6; 4 (PEPC),

(b) Position spectrale des pics d'absorption en fonction de x . La ligne en pointillés orange est la régression linéaire passant par les points expérimentaux.

3.5.4 Forme

Les pérovskites 2D sont des cristaux moléculaires qu'on peut mettre sous différentes formes. La forme la plus utilisée est la couche mince, déposée par spin-coating sur des substrats tels que le quartz, le verre, une couche de SiO_2 quand la couche est placée dans une cavité (voir paragraphe 3.6.1). Les épaisseurs de ces couches minces, pour lesquelles l'auto-organisation se fait correctement, peuvent varier de quelques monocouches d'octaèdres (quelques nanomètres) à près d'une centaine de nm. La **Figure 1.36** montre une couche standard de PEPI de 50 nm d'épaisseur déposée par spin-coating sur substrat de quartz.

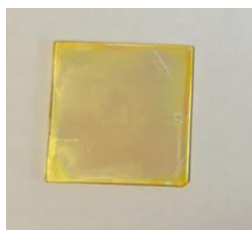


Figure 1.36 : Photo d'une couche mince de PEPI de 50 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de quartz par spin-coating

On peut également réaliser des monocristaux (**Figure 1.37(a)**), des nanoparticules (**Figure 1.37 (c)**), des poudres compressées sous forme de pastilles (**Figure 1.37 (b)**). Les protocoles utilisés pour ces différentes mises en forme sont détaillé dans le chapitre 2.

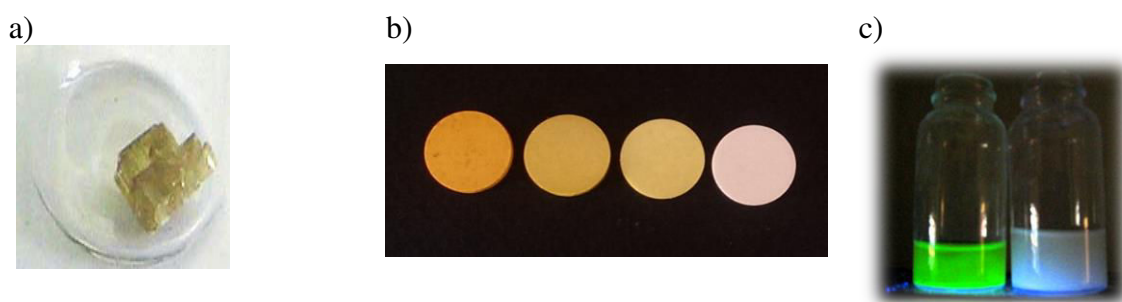


Figure 1.37 : (a) Photographie d'un cristal de PMPI obtenu par évaporation du solvant, (b) Image des pastilles de pérovskites des alliages $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$ ($x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 1$ de gauche à droite) (c) Photographie : Luminescence sous lampe UV des nanoparticules dispersées dans l'hexane : PEPI (luminescence verte) et CMPB (luminescence bleue)

3.6 Applications

Les perovskites 2D possèdent de nombreuses propriétés intéressantes : flexibilité de la partie organique, modulation possible du gap optique, structure en puits quantiques. D'ailleurs, cette structure en puits quantique possède des propriétés excitoniques remarquables, notamment la grande énergie de liaison des excitons qui confère à ces excitons une grande stabilité à température ambiante. En conséquence, les pérovskites 2D s'avèrent très intéressantes pour des applications comme les dispositifs opto-électroniques émettant de la lumière, telles que les OLEDs et lasers.

Dans le domaine du photovoltaïque, le spectre d'absorption n'est pas propice à faire des cellules solaires car ce spectre d'absorption est centré sur une longueur d'onde en particulier. De plus, les pérovskites 2D présentent de fortes énergies de liaison de l'exciton, ce qui rend la séparation des charges difficile. En revanche, on peut envisager d'utiliser ces pérovskites 2D dans une architecture bien spéciale : les cellules tandem. Le principe de ces cellules tandem est de mettre en série deux types d'absorbants pour optimiser l'absorption du spectre solaire et augmenter ainsi le rendement des cellules : les pérovskites 2D pourraient permettre d'augmenter la collection de la partie UV du spectre solaire.

3.6.1 OLEDs (Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes)

Des travaux mettant en œuvre des dispositifs électroluminescents à base de pérovskites 2D ont été proposés dès les années 90 par X. Hong [HongSSC1992], T. Hattori [HattoriCPL1996], M. Era [EraAPL1994], K. Chondroudís et D. B. Mitzi [ChondroudísCM1999]. Tous ces travaux utilisent PEPI comme matériau actif, excepté T. Hattori qui a aussi essayé d'autres pérovskites comme $(C_6H_9C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ (appelée CHEPI). La **Figure 1.38** montre la structure OLED fabriquée par M. Era et al [EraAPL1994] à base de la pérovskite PEPI comme matériau émetteur de lumière. Ce dispositif a permis d'obtenir une électroluminescence intense supérieure à 10000 cd m^{-2} avec une densité de courant de 2 A cm^{-2} à la température de l'azote liquide. D. Chondroudís et D.B. Mitzi [ChondroudísCM1999], ont quant à eux obtenu une électroluminescence à température ambiante, en utilisant une pérovskite à base de quaterthiophène : $(H_3NC_2H_4C_{16}H_8S_4-C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$, appelée AEQTPCl₄, voir **Figure 1.39**. Plus récemment, en 2011, Koutselas et al [KoutselasJPCC2011] ont réalisé des dispositifs à base de pérovskite montrant une électroluminescence à température ambiante avec une partie organique de la forme $(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3^+(OL)$.

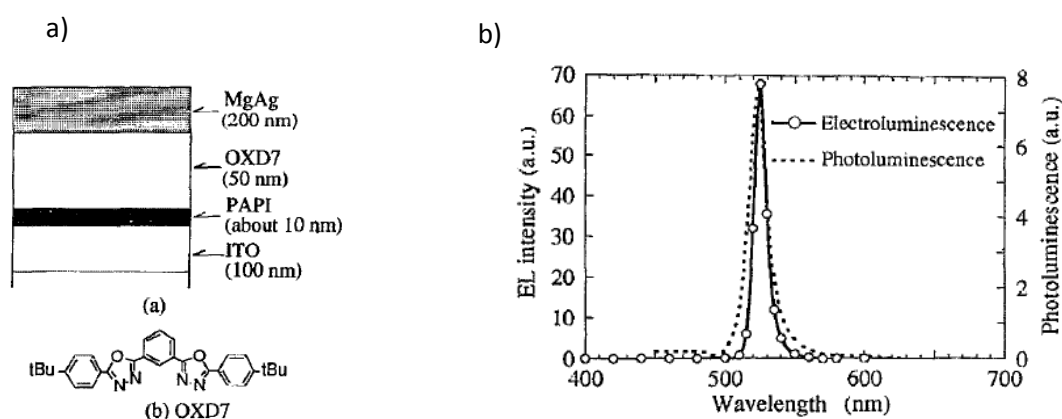


Figure 1.38 : (a) architecture de dispositif électroluminescent avec PEPI, (b) Electroluminescence de PEPI dans une atmosphère d'azote à la température de l'azote liquide. Les pointillés montrent la photoluminescence de PEPI. [EraAPL1994]

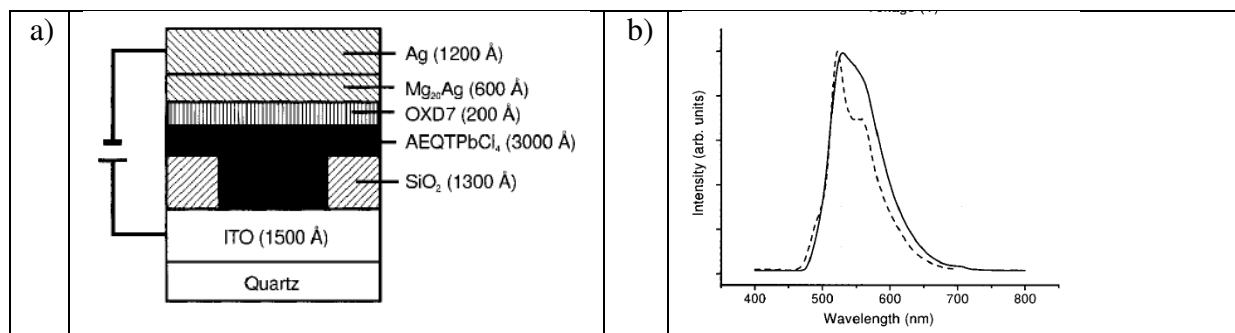


Figure 1.39 : (a) Architecture de la diode électroluminescente à base de pérovskite organique-inorganique (OILED : Organic-Inorganic LED), (b) Spectre d'électroluminescence (ligne continue) et spectre de photoluminescence (ligne discontinue) excitée à 360 nm de AEQTPbCl₄ [ChondroudisCM1999]

Tous ces travaux sont des résultats très préliminaires car les dispositifs ne sont pas optimisés. Bien que l'électroluminescence ait malheureusement lieu pendant une durée très limitée, ces résultats demeurent encourageants. Beaucoup de travail reste donc à faire pour augmenter l'efficacité de ce genre de dispositif.

3.6.2 Lasers

Notre équipe a beaucoup étudié les propriétés optiques de la pérovskite PEPI. Plusieurs propriétés telles que la grande stabilité des excitons à température ambiante, les propriétés de relaxation très efficaces grâce à une forte interaction exciton-phonon, amènent à penser que ces cristaux moléculaires ont un grand potentiel pour être utilisés dans des dispositifs lasers tels que les VCSELs (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers) et les lasers à polaritons.

De plus, notre équipe étudie depuis plusieurs années des cavités optiques verticales contenant des pérovskites 2D montrant un régime de couplage fort à température ambiante, avec l'objectif de montrer que ces cavités présentent des propriétés non-linéaires pouvant déboucher sur des lasers à polaritons à base de pérovskites hybrides. La première microcavité (**Figure1.40**) réalisée par l'équipe en 2006 est à base de la pérovskite PEPI [BréhierAPL2006], elle montre un couplage fort à température ambiante entre l'exciton de PEPI et le mode de photon de la cavité. Si on considère ce système comme un système à 2 niveaux (le mode excitonique et le mode de photon) en interaction lumière-matière, on obtient alors de nouveaux états propres qui sont une combinaison linéaire des modes excitonique et de photon, qu'on appelle les polaritons. Lorsque les modes excitonique et de photon sont en résonance, l'interaction lumière-matière lève la dégénérescence de ces modes et on obtient un splitting de Rabi de l'ordre de 100 meV, valeur élevée par rapport à celle habituellement trouvée dans les cavités verticales à base de semiconducteurs inorganiques de type GaAs (où le splitting de Rabi est de l'ordre de quelques meV). La grande valeur de ce splitting de Rabi est liée à la grande force d'oscillateur dans les pérovskites 2D.

Cette première microcavité présentait un très faible facteur de qualité : environ 20. Or pour obtenir des effets non-linéaires, il faut de grands facteurs de qualité : les lasers à polaritons à base de GaAs présentent des facteurs de qualité de quelques milliers, les lasers à polaritons à base de ZnO nécessitent un facteur de qualité de 800. En prenant en compte les propriétés intrinsèques de la pérovskite 2D, qui semblent assez proches de celles de ZnO, l'équipe a calculé qu'il fallait un facteur de qualité d'au moins 100 pour commencer à voir des effets non-linéaires intéressants. Une nouvelle génération de cavités a donc été réalisée, grâce à un développement technologique spécifique du dépôt du miroir fermant la cavité [HanOL2012], et un facteur de qualité de l'ordre de 100 a été atteint. Les études sur les effets non-linéaires sont toujours en cours.

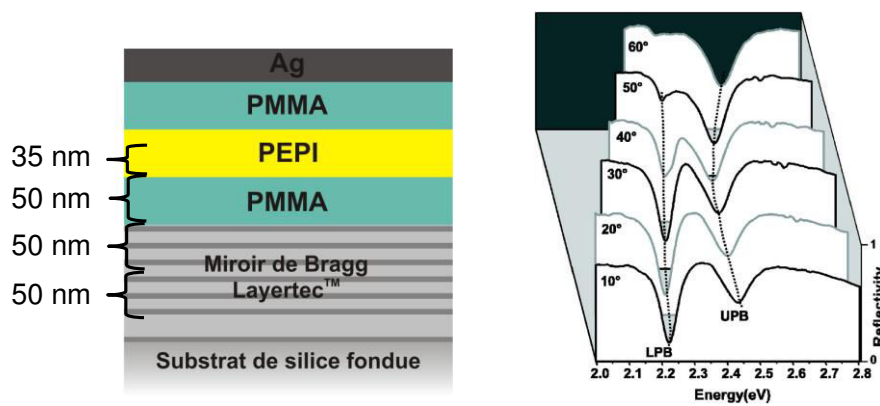


Figure 1.40: (a) Architecture de la microcavité,
 (b) Spectre de réflectivité selon différents angles d'incidence à température ambiante.
 (c) Les lignes en pointillés sont là pour guider la lecture des spectres [BréhierAPL2006]

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés structurales et optiques des pérovskites hybrides 3D et 2D ainsi que leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique. Ces matériaux présentent de nombreux atouts : ces cristaux moléculaires sont des semiconducteurs, qui peuvent être décrits avec l'aide des techniques de physique du solide, ils présentent une grande flexibilité au niveau chimique et au niveau de leur mise en forme, il montre des propriétés excitoniques et des propriétés de transport intéressantes aussi bien pour les applications photovoltaïques que pour les applications basées sur l'émission de lumière. Grâce à toutes ces propriétés originales, les pérovskites hybrides sont maintenant considérées comme une nouvelle classe de semiconducteurs, dont de nombreuses propriétés sont encore à découvrir.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques-inorganiques

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des pérovskites seront détaillées. Dans une première partie, nous allons nous intéresser à la synthèse chimique des précurseurs de la pérovskite (les sels d'halogénures d'ammonium), la mise en solution des précurseurs de la pérovskite et enfin au dépôt du cristal moléculaire. On présentera les différentes méthodes de dépôt existantes en passant en revue les différents paramètres qui peuvent influencer ce dépôt. On s'intéressera aussi aux différentes formes que les pérovskites peuvent prendre : monocristaux, nanoparticules..... Dans une deuxième partie, les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour étudier les propriétés structurales et optiques des pérovskites, seront exposées.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons en particulier aux pérovskites de type $(R-NH_3)_2PbX_4$ et $R-NH_3PbX_3$. Deux pérovskites standards seront mises en avant en tant qu'exemples pour illustrer la synthèse et la caractérisation des cristaux moléculaires: la pérovskite 2D $(C_5H_6-C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ appelée PEPI et la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$ appelée MAPI.

1. Synthèse chimique

La synthèse des pérovskites hybrides se fait par chimie douce à température ambiante, et est relativement peu contraignante, comparée aux méthodes d'épitaxie des semiconducteurs inorganiques III-V ou II-VI. Elle nécessite trois étapes : la préparation des sels d'halogénures d'ammonium, la mise en solution des précurseurs de la pérovskite et enfin le dépôt de cette solution qui aboutira à la formation du cristal moléculaire.

1.1. Les sels d'halogénures d'ammonium

Les seuls sels d'ammonium commercialement disponibles sont le chlorure de 2-phényléthylammonium $(C_6H_5-C_2H_4NH_3^+Cl^-)$ et le chlorure de méthylammonium $(CH_3NH_3^+Cl^-)$. Les autres sels d'halogénures d'ammonium ont donc dû être synthétisés au laboratoire à partir des amines commerciales correspondantes. Ils ont été obtenus par protonation d'une amine $R-NH_2$ par un acide fort HX , où X est un halogène (I ou Br) (**Schéma 2.1**):

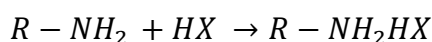


Schéma 2.1 : Réaction générale de formation d'un ammonium

Les acides utilisés dans cette réaction sont en solution aqueuse avec un pourcentage respectif de 57% pour HI, 48% pour HBr et 37% pour HCl. Tous ces pourcentages correspondent à des solutions saturées, les acides purs correspondant étant gazeux dans des conditions normales de température et de pression (1 bar à 25°C).

1.1.1. Synthèse des sels d'ammonium 2D

Pour obtenir PEPI, il faut d'abord synthétiser le sel d'ammonium $C_6H_5C_2H_4-NH_3I$ selon la réaction décrite dans le **Schéma 2.2** :



Schéma 2.2 : Réaction de formation de l'iodure de phényléthylammonium

La synthèse des sels d'ammonium 2D s'effectue dans l'éther diéthylique. Ce dernier solubilise les amines, mais pas les sels ammoniums qui précipitent. Ainsi, l'utilisation de ce solvant assure la séparation entre le réactif et le produit, ce qui permet d'obtenir un ammonium pur.

Dans un tricol de 500 mL placé dans un bain d'eau glacée, la phényléthylamine (10 g, 82.6 mmol) est mise en solution dans 300 mL d'éther diéthylique. L'acide iodohydrique 57% (13.5 mL, 1.2 équivalent) est ajouté goutte à goutte. La réaction est exothermique, c'est pourquoi la température doit être maintenue proche de 0°C par un bain d'eau glacée. Un précipité blanc apparaît progressivement. L'agitation est maintenue pendant 2 heures.

Le précipité blanc est filtré et rincé 2 fois avec de l'éther diéthylique pour enlever les traces d'eau, ainsi que le reste des réactifs. Le sel d'ammonium obtenu est séché sous vide pendant plusieurs heures. Il est ensuite stocké dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation. Le PEI est obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement de 27% (5.5g).

1.1.2. Synthèse des sels d'ammonium 3D

La synthèse de l'iodure de méthylammonium CH_3NH_3I (MAI) est le résultat de la réaction de l'acide iodique HI avec la méthylamine selon la réaction décrite dans le **Schéma 2.3** :



Schéma 2.3 : Réaction de formation de l'iodure de méthylammonium

Un tricol de 100 mL contenant la méthylamine (2M) en solution dans le méthanol (15 mL, 30 mmol) est placé dans un bain d'eau glacée. L'acide iodohydrique 57% (17.2 mL, 130 mmol, 4.3 équivalents) est additionné goutte à goutte. Après 4h d'agitation à une température proche de 0°C, le milieu réactionnel est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif pendant une heure à 60°C. De l'éther diéthylique est ensuite ajouté dans le ballon, un précipité d'iodure de méthylammonium, se forme. Le solide ocre est lavé trois fois avec de l'éther diéthylique pour éliminer l'excès d'iode. Une recristallisation est nécessaire pour avoir le sel d'ammonium blanc et sous forme de cristaux. Cette recristallisation se fait dans un mélange éthanol/éther en proportions volumiques (60:40). Le sel d'ammonium est ensuite séché sous vide pendant

plusieurs heures, puis stocké dans un dessiccateur, protégé de la lumière et de l'humidité. Le MAI sous forme de petits cristaux blancs est obtenu avec un rendement de 22% (1.05 g).

Remarque : Les conditions de conservation des sels d'ammonium sont cruciales pour la qualité du dépôt de la pérovskite.

1.2. Mise en solution des précurseurs de la pérovskite

La deuxième étape consiste à mettre en solution les deux précurseurs de la pérovskite : le sel d'ammonium précédemment préparé et le sel inorganique PbX_2 . Les sels inorganiques que nous utilisons : PbI_2 , $PbBr_2$ et $PbCl_2$, sont disponibles commercialement avec une pureté de 99.999%.

1.2.1 Pour les pérovskites 2D

Le choix du solvant pour les pérovskites 2D est limité car il est difficile de trouver un solvant qui solubilise à la fois le sel d'ammonium et le sel inorganique. Alors que la solubilité de ces réactifs est limitée dans l'acétonitrile ou l'acétone (faible valeur K_s), leur solubilité s'avère élevée dans le N,N-diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le DMF est le plus souvent utilisé comme solvant.

Pour obtenir PEPI, on mettra en solution le $C_6H_5C_2H_4-NH_3I$ et le PbI_2 selon les coefficients stœchiométriques (2:1) dans le diméthylformamide (DMF). La mise en agitation de la solution dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes est nécessaire pour solubiliser les produits et obtenir une solution limpide.

Des solutions de concentration massique comprise entre 1% et 10% ont été préparées.

1.2.2. Pour les pérovskites 3D

Pour obtenir des pérovskites 3D, on mettra en solution le sel d'ammonium CH_3NH_3X et le sel inorganique PbX_2 selon les coefficients stœchiométriques (1:1).

Pour les pérovskites à base de brome (MAPBr) et de chlore (MAPCl), on utilise le DMF comme solvant. Des solutions de concentration massique variant entre 20% et 40% ont été préparées.

Pour la pérovskite 3D à base d'iode : MAPI, le solvant utilisé est le γ -butyrolactone. La solubilisation de l'iodure de plomb s'avérant plus difficile que celle des autres sels de plomb, la solution est agitée à 60°C pendant 12 heures pour obtenir un mélange homogène. Une solution de concentration massique de 40% est principalement utilisée dans les cellules photovoltaïques.

1.3. Le dépôt et la mise en forme des pérovskites

Pour obtenir un cristal moléculaire de pérovskites, il faut déposer les solutions préparées précédemment, c'est pendant la phase d'évaporation que le cristal moléculaire va se former. Les réactions de formation des cristaux de pérovskites seront alors pour les pérovskites 2D (**Schéma 2.4**):

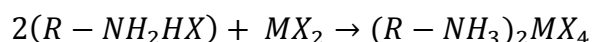


Schéma 2.4 : Réaction de formation d'une pérovskite 2D

Et pour les pérovskites 3D (**Schéma 2.5**) :

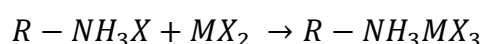


Schéma 2.4 : Réaction de formation d'une pérovskite 3D

Suivant la nature du dépôt et suivant les conditions de ce dépôt, on peut obtenir différentes formes pour le cristal moléculaire : des couches minces, des nanoparticules ou des monocristaux.

1.3.1. Couches minces: *Spin-coating*, *Dip-coating*

Pour obtenir des couches minces, de l'ordre de la dizaine de nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, deux méthodes sont utilisées dans notre équipe : le spin-coating et le dip-coating. Pour ces deux méthodes, il faut développer un protocole de dépôt qui permette d'obtenir les films minces de façon reproductible. Le protocole doit être adapté pour chaque nature de substrat.

La qualité du dépôt est un critère crucial pour les applications optoélectroniques. Par exemple, pour des applications comme les microcavités verticales dans lesquelles les pérovskites sont le matériau actif, une bonne homogénéité de la couche de pérovskite est nécessaire ainsi qu'un contrôle précis de l'épaisseur de la couche. Dans le cadre des dispositifs photovoltaïques planaires, on cherchera aussi une bonne homogénéité des couches de pérovskites, sans « trous » afin d'éviter les courts-circuits entre les couches de transport d'électrons et de trous. D'autres méthodes de dépôt des pérovskites hybrides, notamment des pérovskites 3D pour le photovoltaïque, sont activement recherchées pour obtenir un matériau de meilleure qualité : récemment ont été publiés des résultats concernant des méthodes de dépôt par évaporation [[LiuNat2013](#)].

a) *Spin-coating*

Le spin-coating [[MitziCM2001](#)] (dépôt à la tournette) est une méthode de dépôt qui permet de déposer un film homogène sur un substrat. Quelques μL de la solution contenant les précurseurs de la pérovskite sont déposés sur un substrat placé sur la plateforme de la tournette. Grâce à la force centrifuge, la solution est dispersée à grande vitesse et un film homogène est obtenu. Le principe est schématisé par la **Figure 2.1**. La synthèse du cristal moléculaire de pérovskite se produit lors de ce dépôt, pendant lequel le solvant s'évapore, par un processus d'auto-organisation.

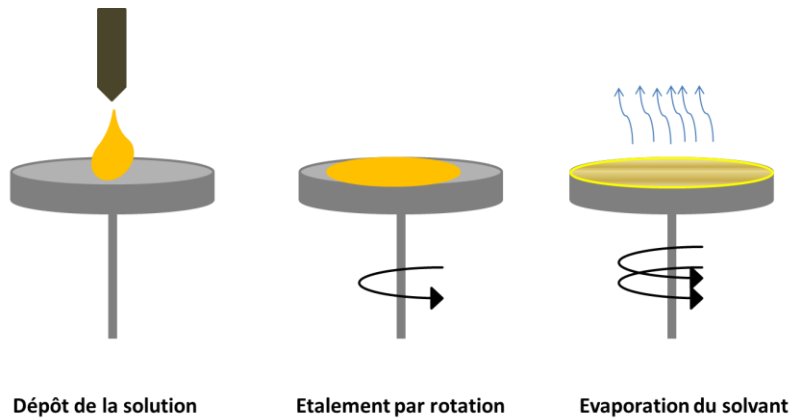


Figure 2.1: Le principe du dépôt par « spin-coating »

Beaucoup de paramètres influencent le dépôt : les paramètres de la tournette tels que la vitesse de rotation, l'accélération et le temps de rotation, mais aussi la nature du substrat et le recuit après dépôt à la tournette. En particulier, les paramètres de la tournette devront être définis précisément au sein du protocole pour chaque substrat différent utilisé. De plus, un calibrage de l'épaisseur des couches devra être effectué.

• *Le substrat*

Le quartz, le verre, la silice et le silicium sont des substrats que nous avons eu à utiliser pour déposer nos pérovskites. De façon assez standard, nous utilisons très fréquemment le quartz car celui-ci est inerte optiquement dans les gammes de longueurs d'onde étudiées, il est donc très pratique pour les caractérisations optiques.

Pour chaque substrat, il faut soigner le traitement de surface de façon à ce que la solution de pérovskite puisse mouiller la surface du substrat et ainsi que la première couche se répartisse de manière homogène: c'est une condition *sine qua non* pour que tout le dépôt se fasse de façon la plus homogène possible sur le substrat. Les substrats sont successivement nettoyés par une série de solvants : acétone d'abord, puis éthanol et enfin isopropanol pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons. Ensuite, ils sont plongés dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH à raison d'un gramme pour 20 mL d'éthanol de façon à activer la surface. Nous avons constaté que l'étape du KOH est nécessaire pour avoir des pics d'absorption plus prononcés et une surface plus homogène. La dernière étape est le nettoyage à l'eau distillée, puis le séchage à l'azote comprimé.

• *Paramètres de la tournette :*

Les paramètres de la tournette : vitesse de rotation, accélération et temps de rotation, influencent l'épaisseur et l'aspect de la couche de pérovskites. Par exemple, pour obtenir un film mince de 50 nm d'épaisseur de PEPI sur substrat de quartz, on utilisera une solution de concentration massique 10% contenant les précurseurs de PEPI qu'on déposera avec les paramètres de tournette suivants : vitesse de rotation = 2000 rpm, accélération = 2000 rpm.s⁻¹, durée = 30s. Pour une couche de 800 nm d'épaisseur de MAPI sur substrat de quartz, on

utilisera une solution de concentration massique 40% avec les mêmes paramètres (vitesse de rotation = 2000 rpm, accélération = 2000 rpm.s⁻¹) mais pendant uniquement 10s. La quantité de solution utilisé est de l'ordre de quelques μL .

• Recuit

Après le dépôt à la tournette, les substrats enduits de la couche déposée sont immédiatement mis sur une plaque chauffante pour terminer la formation des cristaux des pérovskites. Le traitement thermique permet d'évaporer le reste du solvant. Les paramètres de ce recuit sont très sensibles. Par exemple, les pérovskites 2D sont sensibles à la chaleur donc une température et un temps de recuit trop élevés détruiraient la structure, inversement une température trop basse ne permettrait pas une bonne cristallisation. Une mauvaise recristallisation se ressent sur les spectres d'absorption et de photoluminescence où les pics excitoniques apparaîtront faibles tant que les paramètres du recuit ne sont pas optimisés. Dans le cas d'une couche de 50 nm de PEPI, les paramètres de recuit sont : 1 minute à 95°C. Les pérovskites 3D peuvent résister à des températures plus élevées : la **Figure 2.2** montre la dégradation en couleur jaune de MAPI qui apparaît pour une température supérieure à 175°C. Dans le cas d'une couche de 800 nm de MAPI, les paramètres de recuit sont 10 minutes à 120°C.



Figure 2.2 : Photos de dépôts de MAPI selon différents paramètres de recuit

• Calibrage de l'épaisseur des couches

Dans le cadre de cette thèse et dans le cadre de la réalisation de microcavités contenant des pérovskites, nous avons besoin de faire varier très précisément l'épaisseur de la couche. Pour faire modifier l'épaisseur de la couche déposée, la concentration de la solution initiale déposée sur la tournette variera alors que les paramètres de la tournette et du recuit resteront

constants. Pour chaque substrat, un abaque [épaisseur de la couche versus concentration de la solution initiale] est construit pendant la phase de définition du protocole. Pour faire cet abaque, l'épaisseur des couches est mesurée par AFM.

b) Dip-coating

Le dip-coating est une méthode de dépôt qui se fait en deux étapes (**Figure 2.3**). La première étape consiste à déposer sur le substrat la partie inorganique PbX_2 suivi d'un recuit. Ce dépôt de la partie inorganique peut se faire soit par spin-coating soit par simple évaporation thermique d'une goutte de PbX_2 dissoute dans le DMF déposée sur le substrat. La deuxième étape est la mise en immersion du substrat enduit de la partie inorganique dans une solution contenant la partie organique R-NH_3 . L'auto-organisation de la pérovskite se fait alors d'une manière instantanée dès l'immersion du substrat dans la solution. Le choix du solvant de la solution contenant la partie organique est très important; il doit solubiliser la partie organique et ne pas solubiliser la partie inorganique et ni la pérovskite formée.

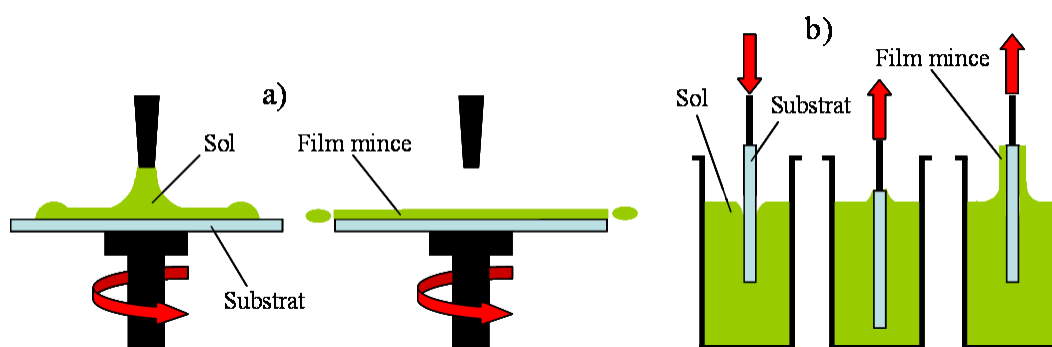


Figure 2.3 : (a) Dépôt du sel PbX_2

(b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution organique

Plusieurs paramètres influencent l'épaisseur de la couche déposée : la concentration de la solution, la vitesse d'immersion, le temps de pause : plus le temps de pause est long, plus la couche est épaisse [GrossoJMC2011], la nature du solvant, la viscosité du solvant : plus la solution est visqueuse, plus la couche est épaisse.

1.3.2. Les cristaux

Une autre mise en forme des pérovskites peut se faire sous la forme de cristaux millimétriques ou centimétriques, et si possible sous la forme de monocristaux. Réaliser des monocristaux est intéressant car les structures cristallographiques de nombreuses pérovskites hybrides ne sont pas encore connues précisément : par exemple celle de PEPI, qui est pourtant la pérovskite hybride la plus étudiée pour ses propriétés d'émission, ou celle de MAPI qui est encore en cours d'étude. Connaître précisément la structure cristalline est un préalable aux calculs théoriques des structures électroniques des pérovskites, c'est pourquoi depuis quelques mois, des articles, de plus en plus nombreux [BaikieJMC2013, WlatersNano2015, FangAFM2015], s'intéressent aux méthodes de réalisation des cristaux de pérovskites, notamment les cristaux de pérovskites 3D dans le contexte des applications photovoltaïques.

La cristallisation est un processus très sensible aux conditions expérimentales, qui fait intervenir de multiples paramètres tels que la température, le point d'ébullition du solvant, la pression et la vitesse d'évaporation du solvant. Il est donc difficile de trouver une méthode générale de cristallisation pour toutes les pérovskites.

Dans la suite de ce paragraphe, les différentes méthodes de synthèse de cristaux de pérovskites hybrides testées dans notre équipe sont présentées.

a) Evaporation lente du solvant

Le principe de la cristallisation est de laisser évaporer le solvant lentement afin de permettre une bonne nucléation des cristaux : pour cela, on place une solution saturée en ammonium et en sel de plomb dans un flacon fermé par un opercule percé d'un tout petit trou. La formation des cristaux peut prendre plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Certains solvants ne permettent pas d'aboutir à la formation des cristaux. Par exemple, une solution saturée de PEPI dans l'acétone n'a pas permis d'avoir des cristaux de PEPI. Le point d'ébullition de l'acétone est de 52°C, c'est-à-dire faible, on pense que l'évaporation du solvant a été trop rapide et n'a pas permis la cristallisation. Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé l'acétonitrile qui est un solvant qui possède un point d'ébullition plus élevé que l'acétone : 82°C. Nous avons réalisé des solutions saturées de précurseurs de PEPI, PMPI ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_4$) et de 4FPEPI (molécule de PEPI modifiée dans laquelle l'atome d'hydrogène en position para sur le cycle benzénique a été remplacé par un atome de fluor [WeiJPDAP2013] dans l'acétonitrile et au bout de quelques mois nous avons obtenu des cristaux de PEPI, PMPI et 4FPEPI.

Dans le but de mieux contrôler les conditions de cristallisation, un mélange de deux solvants possédant des points d'ébullition différents a été utilisé : l'acétone et le nitrométhane (point d'ébullition : 56°C et 101°C respectivement). Une solution contenant 55 mL d'acétone et 45 mL de nitrométhane, saturée en PEPI, mise dans un flacon fermé avec un petit trou pour permettre l'évaporation du solvant, a permis d'obtenir, après 9 mois d'évaporation lente, des cristaux centimétriques qui exhibent une photoluminescence verte sous lampe UV. La **Figure 2.4** (b) montre un cristal de dimensions 8mm*4mm*15mm ayant la forme d'une aiguille (**Figure 2.4**)

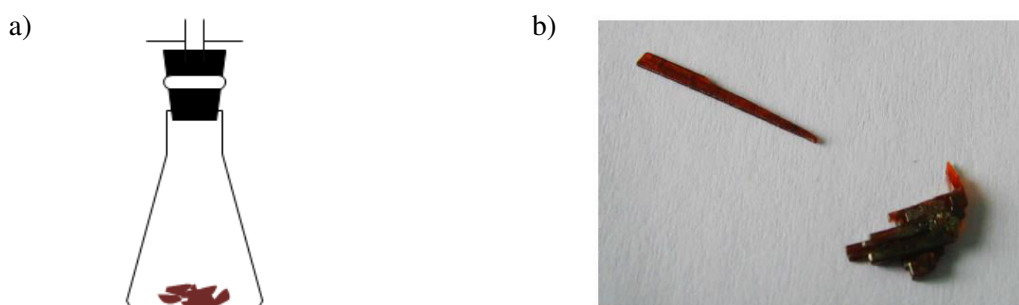


Figure 2.4 : (a) Montage expérimental de l'évaporation lente (b) image des cristaux PEPI à partir du mélange acétone/nitrométhane.

Une autre méthode de cristallisation, nous a permis d'obtenir le cristal de PMPI ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_4$) représenté dans la **Figure 2.5**. Cette méthode est basée sur l'échange entre deux solvants volatiles dans un espace fermé. Le choix des solvants est primordial, il faut que la pérovskite soit soluble dans le solvant A et insoluble dans le solvant B. Les deux béchers sont mis l'un à l'intérieur de l'autre et scellé par une pellicule de parafilm. Ce dispositif permet aux deux solvants de s'évaporer dans un espace fermé et de se permuter l'un à l'intérieur de l'autre. On a choisi l'acétone comme solvant A et l'éther diéthylique comme solvant B. Petit à petit, la pérovskite va précipiter dans le solvant A suite au changement de l'environnement. Après un mois, on obtient un cristal de PMPI de dimension 0.7 mm x 0.5 mm x 0.3 mm.

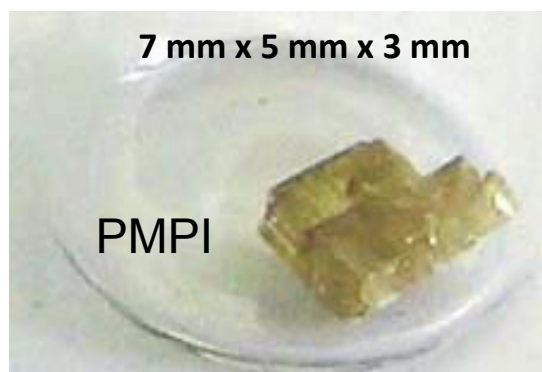


Figure 2.5 : Cristal de PMPI de dimension 0.7 mm x 0.5 mm x 0.3 mm synthétisé par la méthode d'échange lent de solvant

b) Dip-coating

Dans le but de raccourcir le temps de cristallisation des pérovskites, nous avons essayé une méthode de dip-coating. Cette méthode [FangAFM2015] consiste à placer une cuve plate contenant une solution de concentration massique 40% de MAPI sur une plaque chauffante à 100°C jusqu'à l'évaporation complète du solvant. On obtient des cristaux de taille millimétrique : la **Figure 2.6** montre des cristaux de dimension 0.8 mm.

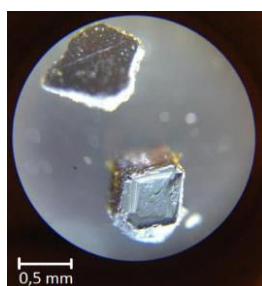


Figure 2.6 : Photo (à travers une loupe binoculaire) des cristaux de MAPI obtenus par dip-coating

C) Croissance en solution de cristaux de pérovskite 3D

En s'inspirant de travaux publiés récemment [LiuAM2015], nous avons pu synthétiser des cristaux de MAPBr et de MAPI.

La même méthode est appliquée pour synthétiser des cristaux de MAPBr : une solution 1M de MAPBr dans le DMF, chauffée dans un bain-marie jusqu'à 90°C. (**Figure 2.7(a)**)

Une solution 1M de MAPI dans le GBL (1.5 mL) a été préparée dans un pilulier de diamètre de 27 mm. On plonge le tube fermé dans un bain-marie et on chauffe jusqu'à 140°C. On commence à voir apparaître les cristaux au bout de quelques heures. (**Figure 2.7(b)**).

Cette méthode paraît très simple et on pourrait se demander pourquoi elle n'a pas été essayée plus tôt. Mais penser à utiliser cette méthode n'est pas naturel : en effet, la grande majorité des cristallisations se font en baissant la température, il n'y a que très peu de matériaux qui cristallisent en augmentant la température.

Les résultats de cette méthode sont sûrs : on est certain d'obtenir des cristaux millimétriques. Mais la forme de cristaux, leur taille ne sont pas vraiment contrôlés et nous avons remarqué que cette forme et cette taille dépend beaucoup de la germination, suivant que celle-ci se passe au milieu du bécher et contre une paroi par exemple.

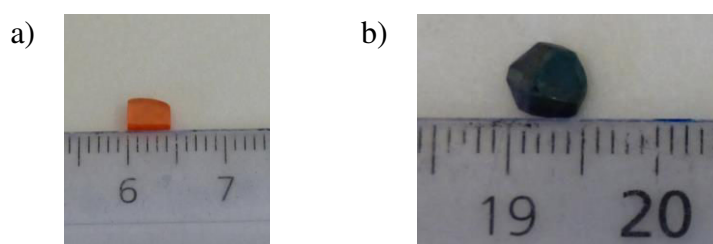


Figure 2.7 : Photos des cristaux de (a) MAPBr de dimension **4 mm x 2 mm x 3 mm** et (b) MAPI de dimension **3 mm x 5 mm x 8mm**.

Tous ces cristaux ont été fournis à Antonio Tejeda (LPS /Synchrotron SOLEIL), afin qu'il effectue des expériences de diffraction X et de photoémission au synchrotron SOLEIL.

1.3.3. Les nanoparticules

La mise en forme des pérovskites en nanoparticules est un challenge important pour des applications telles que le marquage cellulaire ou l'inclusion dans des diodes électroluminescentes. Le contrôle de la taille des nanoparticules est un aspect important. L'équipe a développé dans le passé deux techniques de réalisation de ces nanoparticules que nous présentons ici.

a) Séchage par pulvérisation : Spray drying

Ce travail résulte d'une collaboration entre Pierre Audebert et Cédric Boissière (LCMC, UPMC) [AudebertCM2009]. Dans ce travail, les nanoparticules de pérovskites ont été préparées à partir de solutions de concentration massique 5% dans le DMF. Trois sels d'ammonium différents ont été utilisés : la 2-phényléthylamine (PE), le 1-adamantaneméthylamine (AM) et le cyclohexylamine (CM). Les sels d'iodure de plomb et de bromure de plomb ont été utilisés. Par combinaison des 3 ammoniums et des 2 sels de plomb, nous avons obtenu 3 pérovskites iodées : PEPI, AMPI et CMPI, et 3 pérovskites bromées : PEPB, AMPB et CMPB.

Le montage expérimental de séchage par pulvérisation (spray-drying en anglais) du LCMC est schématisé sur la **Figure 2.8**. Le principe de cette méthode consiste à aspirer la solution contenant les précurseurs de pérovskite dans le vaporisateur. Les vapeurs de la solution en contact avec l'air sec se condensent en gouttelettes, qui sont acheminées vers une chambre de séchage à 250°C, puis collectées sur un filtre en téflon de diamètre 0.2µm.. Les nanoparticules obtenues sont ensuite stockées à température ambiante dans un flacon à l'abri de l'atmosphère ambiante.

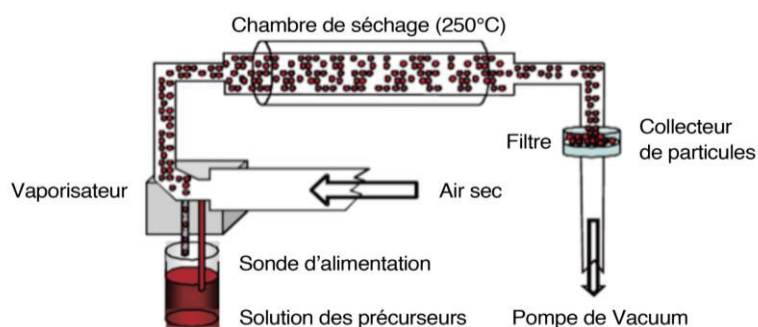


Figure 2.8 : Montage expérimental de la fabrication des nanoparticules par spray-drying, en collaboration avec C. Boissière LCMCP [AudebertCM2009]

Les images TEM [AudebertCM2009] (**Figures 2.9 (a) et (b)**) montrent des nanoparticules de AMPI et CMPB de diamètre variant de 50 nm à 500 nm. Ces nanoparticules n'ont pas pu être triées par taille (l'appareil du LCMC n'est pas équipé de filtres sélectifs à ces dimensions). Les mesures de diffraction X montrent une bonne cristallinité des nanoparticules. Les nanoparticules exhibent une photoluminescence forte à température ambiante (**Figure 2.9(b)**). La position énergétique du pic de photoluminescence des nanoparticules, ainsi que sa largeur à mi-hauteur, sont très proches de celles des couches minces : on ne voit donc pas d'effet de la taille des nanoparticules sur leur photoluminescence, contrairement à ce qui se passe pour les nanoparticules de semiconducteurs inorganiques tels que CdSe par exemple. En effet, la nanoparticule est en fait un petit cristal de pérovskite 2D, présentant une alternance de couches organiques d'épaisseur 1 nm et de couches inorganiques d'épaisseur 0.6 nm, et nous savons que l'exciton est confiné dans les couches inorganiques, dont les dimensions (0.6 nm) sont très inférieures aux dimensions des nanoparticules (de 50 nm à 500 nm). Par conséquent, la taille de la nanoparticule ne peut pas avoir d'influence sur l'exciton.

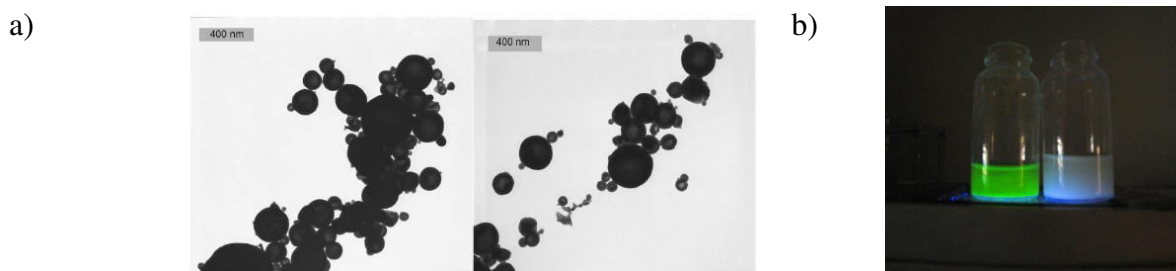


Figure 2.9 : (a) Image TEM des nanoparticules à gauche AMPI et à droite CMPB, (b) Luminescence sous lampe UV des nanoparticules dispersées dans l'hexane : PEPI (luminescence verte) et CMPB (luminescence bleue)

b) Méthode en solution

Nous avons essayé d'obtenir des nanoparticules par une méthode plus douce que le spray-drying. Dans cette méthode en solution, les nanoparticules (NP) de pérovskites sont synthétisées en deux étapes : la première étape consiste à fabriquer des nanoparticules de PbI_2 , et la seconde étape consiste à les faire réagir avec le sel d'ammonium.

- Fabrication des nanoparticules de PbI_2 :

La synthèse des nanoparticules de PbI_2 est le résultat de la réaction de l'acétate de plomb trihydraté avec l'acide HI. La préparation de HI est une étape cruciale à cause de la production de I^- . Dans le but de contrôler la vitesse de production de I^- , nous avons développé une approche en solution permettant une production graduelle de I^- à partir de CH_3I avec un alcool selon la réaction décrite sur le **Schéma 2.6** :

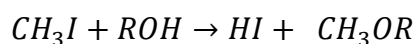


Schéma 2.6 : Réaction de formation de HI

Nous avons utilisé un mélange de solvants : acétonitrile / méthanol. L'équilibre entre les ratios des proportions des deux solvants permet de contrôler la vitesse de la réaction. Nous avons dissout 1.2 g d'acétate de plomb trihydraté dans 300 mL d'acétonitrile et 60 mL de méthanol dans un dispositif expérimental à reflux mis dans un bain de l'huile à 75°C . Le HI généré réagit directement avec l'acétate de plomb trihydraté dans la solution.

La réaction est décrite par les deux réactions. (**Schéma 2.7** et **Schéma 2.8**)



Schéma 2.7 : Réaction de formation de HI à partir du méthanol

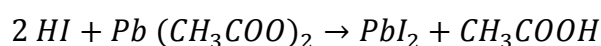


Schéma 2.8 : Réaction de formation du PbI_2

Un précipité jaune apparaît au bout de 3 heures. Les nanoparticules de PbI_2 sont alors collectées.

- Formation des nanoparticules de PEPI

On fait réagir les nanoparticules de PbI_2 avec le sel d'ammonium PEI dans un mélange de toluène et d'isopropanol, selon la réaction décrite **Schéma 2.9**:

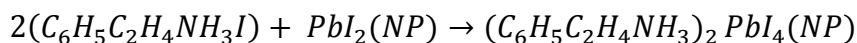


Schéma 2.9 : Synthèse des nanoparticules de PEPI

La couleur de la solution passe de jaune à orangé : c'est la preuve visuelle de la formation de particules de PEPI. La dernière étape est le rinçage avec le toluène de ces particules de PEPI. L'observation au microscope nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de la taille de ces particules: leur diamètre est environ $2\ \mu\text{m}$, on observe une grande inhomogénéité de tailles. Eclairées par une lampe UV, ces particules présentent une photoluminescence à $2.32\ \text{eV}$ (**Figure 2.10**), ce qui correspond bien à la position énergétique attendue pour la photoluminescence de PEPI.



Figure 2.10 : Photoluminescence verte de particules de PEPI dispersées dans le toluène, éclairées sous lampe UV

La méthode de synthèse en solution possède deux inconvénients majeurs. D'une part, les particules obtenues sont trop grosses (ce ne sont pas vraiment des « nano »particules) et d'autre part, leur taille est difficilement contrôlable. Nous explorerons dans le chapitre 3 de cette thèse une autre façon d'obtenir par chimie douce des nanoparticules de pérovskites hybrides en utilisant des dendrimères commerciaux.

1.3.4 Les poudres et les pastilles

Les pérovskites peuvent être obtenues sous forme de poudres, qui peuvent être façonnées sous formes de pastilles. Pour obtenir une poudre, le principe est d'évaporer le solvant de la solution contenant les précurseurs de la pérovskite.

a) Pérovskites 2D :

Une solution de PEPI de concentration massique de 10% dans le DMF est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les paramètres de température et de pression sont importants pour pouvoir évaporer la totalité du solvant. Pour PEPI, le bain-marie est mis à 80°C sous un vide de 10 mbar. La poudre récupérée est mise à sécher dans une étuve à 60°C. Le séchage est une étape importante pour les poudres : si on sèche la poudre à une température supérieure à 100°C, on risque la dégradation de la partie organique, mais si le séchage n'est pas total, on risque d'altérer les propriétés physiques de la pérovskite. Les pastilles sont obtenues en compressant les poudres dans une pastilleuse. La **Figure 2.11** présente un exemple de pastilles fabriquées au sein de l'équipe et la luminescence de ces dernières sous excitation par une lampe UV.

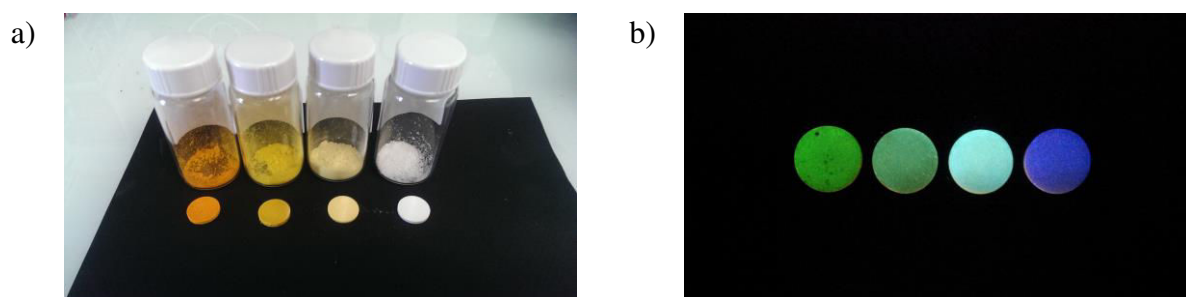


Figure 2.11: (a) Photos des poudres et des pastilles des alliages de pérovskites 2D $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$ ($x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 1$ de gauche à droite),
(b) Luminescence des pastilles sous une lampe UV à 325 nm

b) Pérovskites 3D :

Le même principe est appliqué pour la mise en forme des pérovskites 3D sous forme de poudre. Une solution de concentration massique 40% de MAPI dans le γ butyrolactone (GBL) est préparée. Le GBL possède un point d'ébullition de 204°C, bien plus élevé que le DMF (153°C), il est donc très difficile à évaporer. Là encore, les conditions expérimentales doivent être précises pour obtenir la formation de MAPI : la température du bain est entre 80°C et 90°C et un vide de 1mbar. Le temps nécessaire pour évaporer la totalité du solvant est au minimum d'une heure. Au cours de l'évaporation un précipité noir apparaît, signe de la formation de MAPI. Le séchage de la poudre obtenue se fait sous un flux d'azote pendant une heure suivie d'une mise à l'étuve à 100°C pendant toute une nuit pour enlever le reste du solvant. La **Figure 2.12** présente les étapes de formation des pastilles de MAPI.

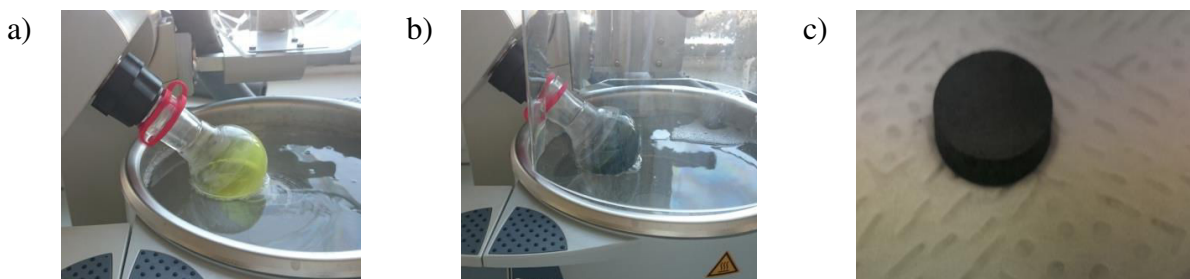


Figure 2.12 : (a) Evaporation d'une solution de concentration massique 40% de MAPI dans le GBL à $t=0$, (b) Apparition d'un précipité noir (MAPI) au bout de $t=1h$, (c) Photo d'une pastille de MAPI

2. Caractérisation des pérovskites

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de nos études : caractérisations structurales telles que diffraction X, Microscopie à Force Atomique (AFM), et Microscopie à Balayage Electronique (MEB), caractérisations optiques comme l'absorption, la photoluminescence, la spectroscopie d'excitation et la diffusion. A chaque fois, nous illustrerons ces techniques sur la pérovskite 2D standard $(C_5H_6-C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ (appelée PEPI) et sur la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$ (appelée MAPI).

2.1 Caractérisations structurales

2.1.1 Diffraction X

La spectroscopie par diffraction X est cruciale car elle nous permet de vérifier la qualité de la cristallinité de nos échantillons.

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsque le cristal est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions (**Figure 2.13**). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ces rayons diffusés vont interférer alternativement constructivement et destructivement. On observe alors des pics de diffraction dans certaines directions θ , déterminées par la loi de Bragg (2.1) :

$$2d\sin\theta = p\lambda \quad (2.1)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, p l'ordre de diffraction, et d la distance interatomique. Par la mesure des angles θ et des ordres de diffraction p , connaissant λ , on déduit les distances interatomiques d dans plusieurs directions de l'espace. De plus, l'intensité du signal dépend du type d'atomes qui constituent ces plans. On peut donc ainsi obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal.

Les mesures de diffraction X présentées dans ce mémoire ont été effectuées en collaboration avec Vincent Jacques et Antonio Tejeda au LPS Orsay et avec Ludovic Largeau et Olivia Maugin au LPN Marcoussis.

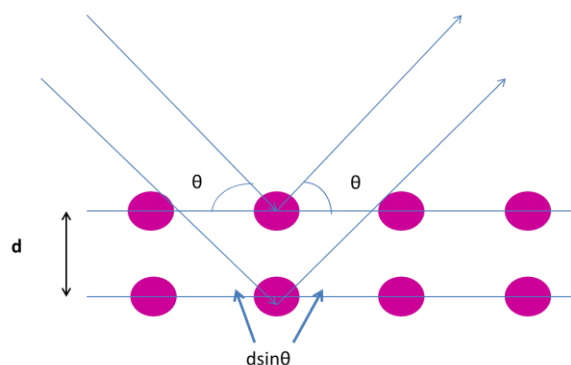


Figure 2.13 : Principe de la cristallographie par diffraction X

La **Figure 2.14** [GauthronOE2010] présente un spectre de diffraction X d'une couche de 50 nm de PEPI déposée sur substrat de quartz. Le spectre montre de nombreux pics de diffraction d'ordres (002) et (0024). La présence de nombreux ordres de diffraction est une indication d'une très bonne cristallinité de la couche. L'analyse quantitative de ce spectre, effectuée par D. Largeau et O. Mauguin, fournit une valeur de la périodicité d perpendiculairement au plan des couches : $d=16.4 \text{ \AA}$, tout à fait cohérente avec les valeurs trouvées dans la littérature précédemment [MitziCM2002, PradeeshAPL2013].

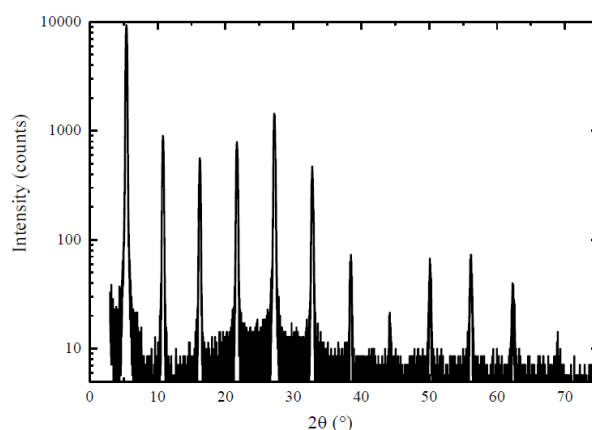


Figure 2.14 : Spectre de diffraction d'une couche de 50 nm d'épaisseur de PEPI déposée par spin-coating sur substrat de quartz (LPN Marcoussis)

La **figure 2.15** montre le spectre de diffraction d'une poudre de MAPI [BaikieJMC2013]. Là encore, on obtient de nombreux pics de diffraction montrant la très bonne cristallinité de l'échantillon, les auteurs ont tiré de ce spectre des informations sur la phase cristalline du cristal, sa symétrie et les paramètres de maille.

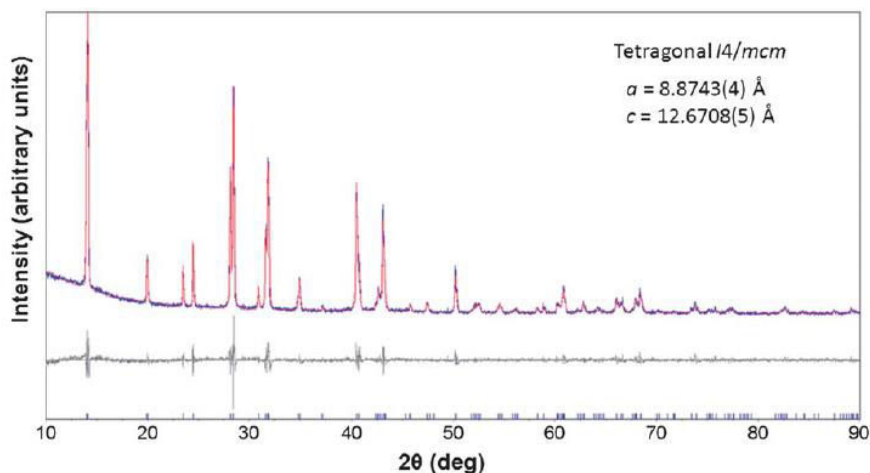


Figure 2.15 : Spectre de diffraction X d'une poudre MAPI présentant une seule phase de symétrie tétragonale à température ambiante [BaikieJMC2013]

2.1.2 Profilométrie

La profilométrie permet de mesurer l'épaisseur des couches minces de pérovskites. Elle se fait à l'aide d'un profilomètre Dektak disponible dans la salle blanche de l'Institut d'Alembert (**Figure 2.16**). Le principe est de faire une rayure suffisamment profonde sur l'échantillon pour atteindre le substrat, une pointe vient ensuite enregistrer le profil géométrique suivi par la pointe.

Les plus petites épaisseurs que peut mesurer cet appareil pour une surface lisse sont de l'ordre de quelques nm. Le caractère rugueux de la surface des dépôts de pérovskites entache les mesures d'une grande incertitude pour des épaisseurs faibles, de même ordre de grandeur que la rugosité de la surface. Cet appareil ne sera donc pas adapté pour mesurer des épaisseurs de quelques monocouches de pérovskite, on utilisera alors l'AFM (voir paragraphe suivant).



Figure 2.16 : Profilomètre Dektak 150 de l'Institut d'Alembert ENS Cachan

2.1.3 Microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy)

La microscopie à force atomique permet de caractériser la topographie de la surface des couches déposées. Elle permet notamment de déterminer quantitativement la rugosité des surfaces.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer les différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) entre les atomes à la surface d'un matériau et une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier flexible. Le microscope à force atomique permet de balayer la surface d'un échantillon car cette pointe très fine peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à des éléments piézoélectriques.

Le microscope que nous avons utilisé se trouve au PPSM, c'est un Explorer AFM (VEECO) (**Figure 2.17**). Il est utilisé en mode non contact (TAPPING MODE) : le microlevier oscille à sa fréquence de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude, au-dessus de l'échantillon. Lorsque la pointe est proche (loin) de la surface, les forces attractives entre cette dernière et l'échantillon augmentent (diminuent). Ces interactions entraînent des variations de l'amplitude et de la phase de l'oscillation du microlevier. Ces variations sont détectées et utilisées par la boucle de contre-réaction pour produire une image topographique. Avec cet appareil, on peut faire des balayages de 2 μm à 100 μm selon les axes X et Y (dans le plan des couches) et 8 μm selon l'axe Z (perpendiculaire au plan des couches). La résolution est de 0.5 nm pour un balayage sur 2 μm et 2 nm pour un balayage sur 100 μm .

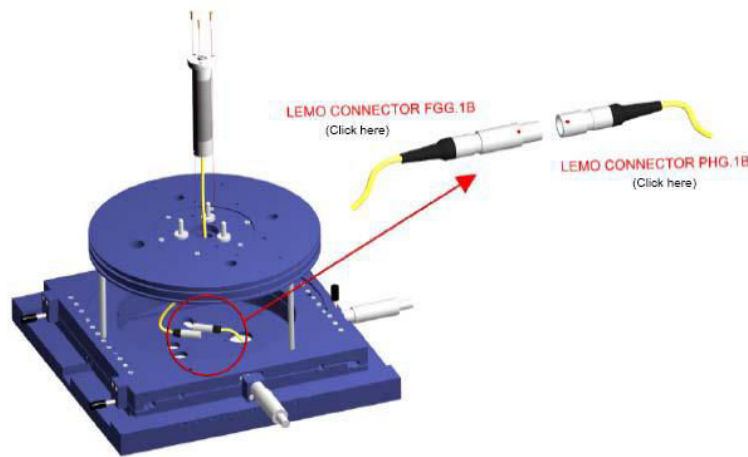


Figure 2.17 : Schéma d'un microscope à force atomique

Le calcul de la rugosité de la surface se fait par la formule (2.2)

$$= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2} \quad (2.2)$$

où N est le nombre total de pixels de l'image, Z_i est la coordonnée de chaque pixel et Z_{ave} est la moyenne des coordonnées des pixels de l'image, Z étant ici la direction perpendiculaire au plan de la couche.

La rugosité des couches minces est un critère important à contrôler pour les applications des pérovskites en tant que matériau actif dans une cavité verticale [BrehierAPL2006, LantyNJP2008, LantyPRB2011, HanOL2012] ou en tant que matériau pour le photovoltaïque car il faut alors des

couches les plus homogènes possibles, dénuées de trous. La concentration influence la rugosité des couches : notamment, on comprend facilement qu'une diminution de la concentration, qui entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche (à paramètres de tournette identiques), permet de diminuer la valeur absolue de la rugosité de surface.

Les **Figure 2.18 (a)** et **Figure 2.18 (b)** présentent les images AFM de deux couches minces de PEPI, formées pour l'une à partir d'une solution de concentration massique 10%, et pour l'autre à partir d'une solution de concentration massique 1%, déposées par spin-coating dans les mêmes conditions (accélération de 2000 rpm.s^{-1} , rotation de 2000 rpm pendant 30 s, recuit de 1 mn à 95°C). Les rugosités de ces couches de PEPI 10% (d'épaisseur 60 nm) et PEPI 1% (d'épaisseur 7 nm) calculés par l'équation (2.5) sont respectivement de 10.9 nm et 2 nm. Cette rugosité est visualisée en 3D pour la couche de PEPI 10% sur la **Figure 2.18 (c)**.

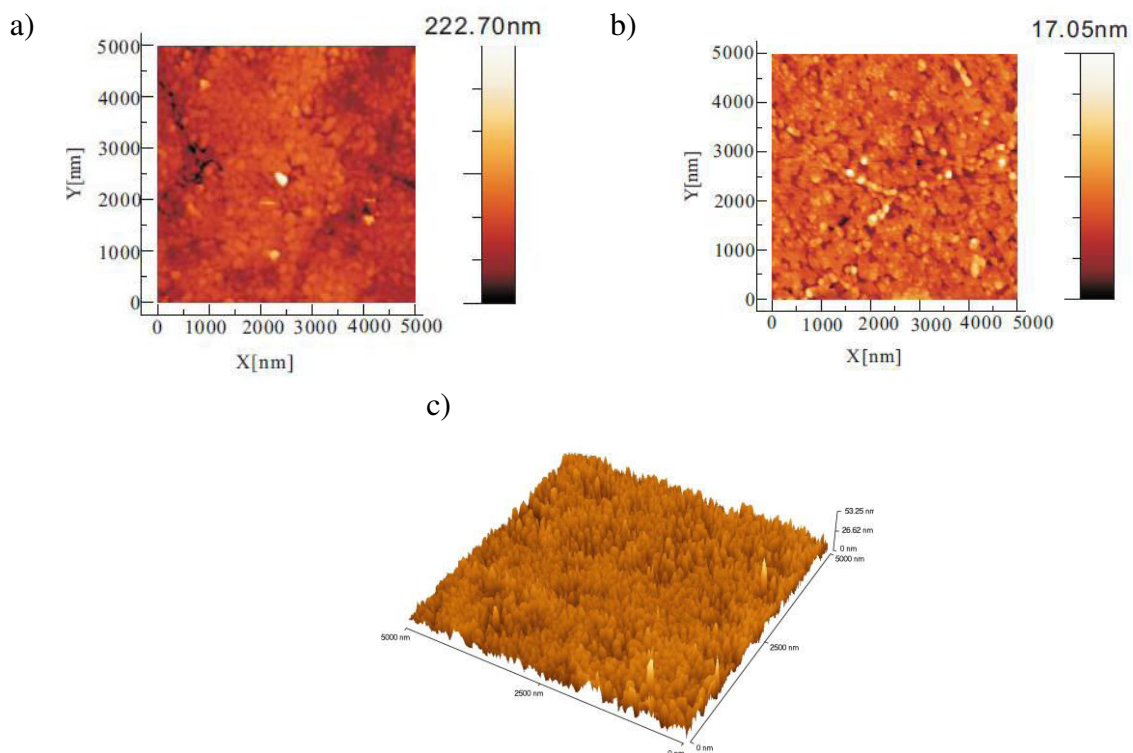


Figure 2.18 : Images AFM (a) d'une couche mince de PEPI 10%, épaisseur 60 nm
 (b) d'une couche mince de PEPI 1%, épaisseur 7 nm
 (c) Image en 3D de la couche mince de PEPI 10%

2.1.4 Microscopie Electronique à Balayage MEB

Cette technique produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ. Nous avons utilisé le MEB de l'Institut d'Alembert et du PPSM. Un faisceau électronique très fin produit par un filament de tungstène (sonde) balaie la surface de l'échantillon. Les électrons sont focalisés et accélérés avec une vitesse d'accélération pouvant atteindre 30kV. A la sortie de l'anode, le faisceau pénètre dans la colonne où il subit plusieurs condensations par des bobines électromagnétiques assimilées à des lentilles convergentes. Ces lentilles réduisent

la taille de l'image et focalisent le faisceau électronique sur l'échantillon en un spot. Les diaphragmes limitent quant à eux la dispersion du faisceau. L'échantillon est placé à une distance convenable des détecteurs (cette distance influence la résolution de l'image et la profondeur du champ) (**Figure 2.19**). Les électrons primaires pénètrent et interagissent avec les atomes de la surface, sur un domaine d'un diamètre de l'ordre du micron. Il existe deux types d'interactions entre les électrons incidents et les atomes de la surface : les interactions de type élastique et les interactions de type inélastique. Le premier type d'interaction (élastique) concerne les électrons rétrodiffusés (**Figure 2.20(a)**). Ces électrons changent de trajectoire à l'approche du noyau d'un atome mais sans perte notable d'énergie. Dans ce cas, le détecteur est placé au niveau du front de la lentille finale, il récupère alors les électrons qui ont pratiquement la même énergie que les électrons incidents. Le rendement dépend du numéro atomique Z de l'atome cible, ainsi une zone cible riche en un élément lourd apparaîtra plus claire qu'une zone contenant un atome plus léger. Le deuxième type d'interaction (inélastique) (**Figure 2.20(b)**) concerne les électrons secondaires. Ces électrons peuvent céder leur énergie à l'atome qu'ils rencontrent, ce qui conduit à l'émission par cet atome d'un électron de faible énergie. Dans ce cas de figure, le détecteur est placé de façon à attirer les électrons secondaires. L'image obtenue est représentative de la topographie de l'échantillon car le rendement d'émission est très sensible à la variation de la surface.

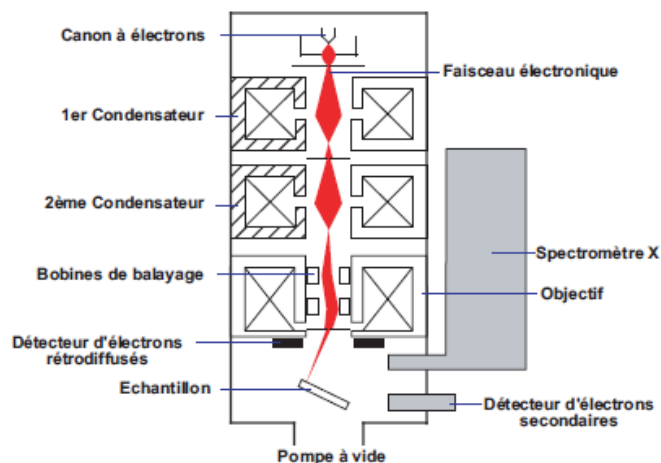


Figure 2.19 : Principe de la microscopie électronique à balayage

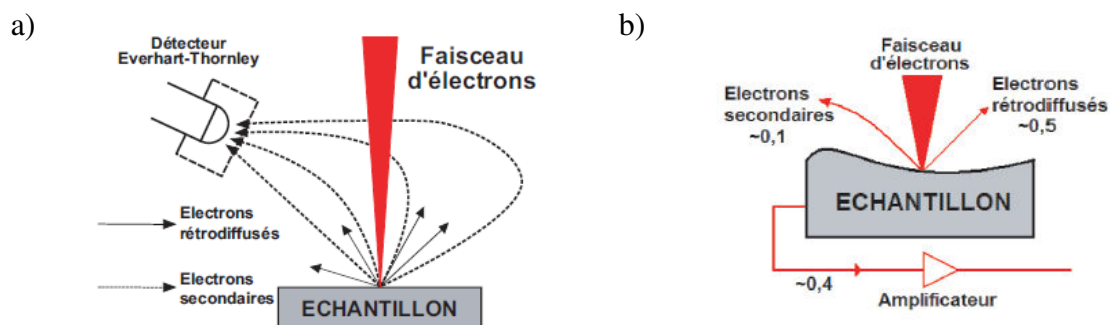


Figure 2.20 : (a) Principe de l'image en électrons secondaires
(b) Principe de l'image en électrons transmis

La **figure 2.21** présente l'image MEB d'une couche de 800 nm de MAPI déposée par spin-coating sur un substrat de quartz. Pour faire la mesure au MEB, on a déposé une couche d'or d'épaisseur 15 nm sur la couche de MAPI. Cette figure montre la formation de petits monocristaux de 500 nm de MAPI sur toute la surface du substrat.

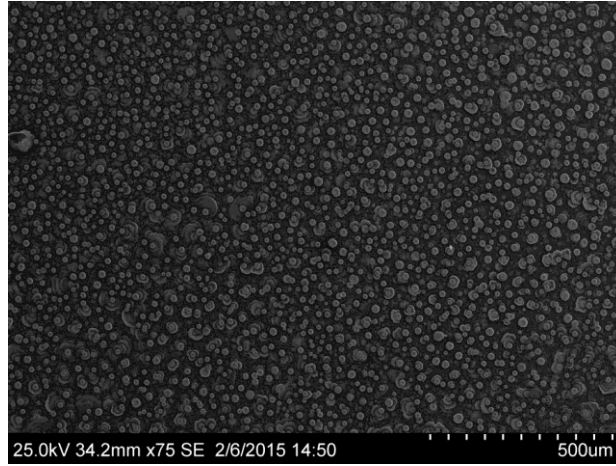


Figure 2.21 : Image MEB d'une couche épaisse de 800 nm d'épaisseur de MAPI déposée par spin-coating sur substrat de quartz. Sur la couche a été déposée une couche d'or d'épaisseur 15 nm .

2.2 Caractérisations optiques

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes méthodes optiques utilisées pour déterminer les propriétés intéressantes des pérovskites.

2.2.1 Absorption

Le principe physique de l'absorption peut être schématisé par la **Figure 2.22**. Lors de l'absorption, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi promu de la bande de valence E_i à la bande de conduction E_f . L'énergie entre le bas de bande de conduction et le haut de bande de valence est l'énergie de bande interdite, appelée communément gap E_g . Pour être absorbé, le photon doit avoir une énergie supérieure à E_g .

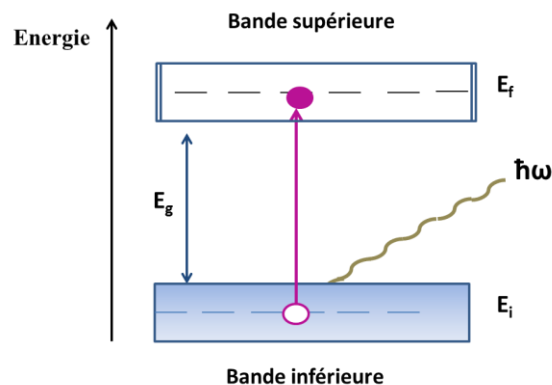


Figure 2.22 : Absorption optique interbande entre une bande inférieure occupée (E_i) et une bande supérieure vide (E_f)

L'absorption des couches de pérovskites est quantifiée à travers la mesure de la densité optique, qui mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. La définition de la densité optique DO est :

$$DO = -\log_{10}\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (2.3)$$

où I_0 est l'intensité incidente et I_t est l'intensité transmise à travers la couche de pérovskite.

a) Absorption à température ambiante

L'acquisition des spectres de densité optique des couches minces de pérovskites est généralement faite en utilisant le spectrophotomètre UV/Visible Lambda 950 de la marque Perkin Elmer, qui permet de faire des spectres d'absorption à température ambiante du proche IR (2000 nm) au proche UV (200 nm).

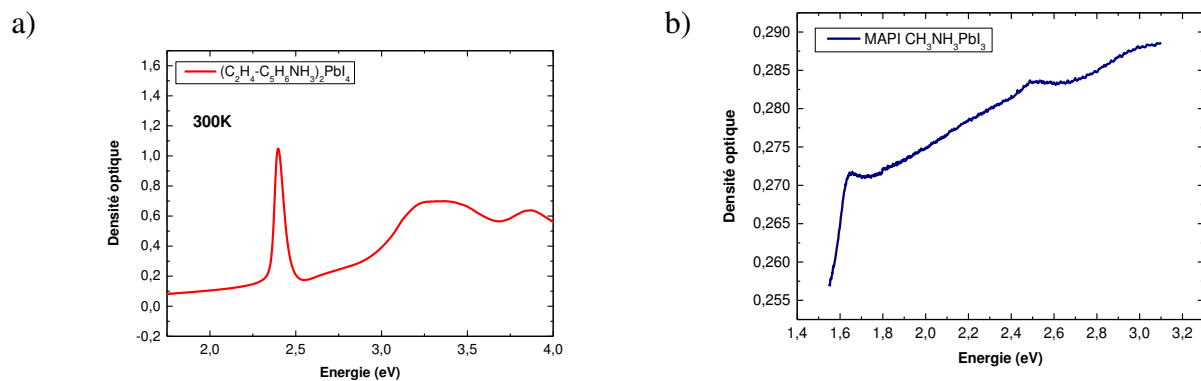


Figure 2.23 : Spectres d'absorption a) d'une couche mince (50 nm) de PEPI sur substrat de quartz, b) d'une couche épaisse (800 nm) de MAPI sur substrat de quartz

La **Figure 2.23 (a)** présente le spectre d'absorption d'une couche mince de 50 nm d'épaisseur de PEPI déposée par spin-coating sur un substrat de quartz. Ce spectre montre un pic intense et fin situé à 2.4 eV. Ce pic n'existe pas dans le spectre d'absorption de la solution contenant les constituants de PEPI, il apparaît après le dépôt, lorsque l'auto-organisation a eu lieu. Ce pic est donc caractéristique du cristal de PEPI. Il est attribué à l'absorption excitonique. Lorsque l'on cherche à optimiser le dépôt pour obtenir un cristal de la meilleure qualité possible, l'intensité de ce pic permet de comparer très facilement les dépôts entre eux : plus le dépôt est bon et donc plus la cristallinité est élevée, plus le pic à 2.4 eV est intense. Nous avons vérifié ce fait sur une série d'échantillons en faisant, sur chaque échantillon, l'expérience de diffraction et l'expérience d'absorption. Ainsi, cette expérience d'absorption est maintenant la première expérience que nous faisons de manière standard pour vérifier la qualité de nos échantillons. Nous ne disposons pas de diffraction X dans notre laboratoire, par conséquent, nous ne faisons de la diffraction X que sur les échantillons sur lesquels nous voulons spécifiquement étudier la structure cristalline, avec l'aide de nos collaborateurs.

Le spectre d'absorption de MAPI est quant à lui très différent (**Figure 2.23 (b)**). Il ne possède pas de pic fortement prononcé mais une large gamme d'absorption avec un seuil d'absorption

vers 1.6 eV. Il possède également une autre structure à plus haute énergie (vers 2.4 eV) que nous étudierons au cours de ce manuscrit.

b) Absorption à basse température

Pour aller plus loin dans la physique des phénomènes d'absorption, nous avons besoin de faire varier la température. Les variations du spectre d'absorption en fonction de la température nous permettront notamment d'étudier les transitions de phases de ces matériaux ainsi que les interactions électron-phonons. Pour cela nous utilisons le montage suivant (**Figure 2.24**) :

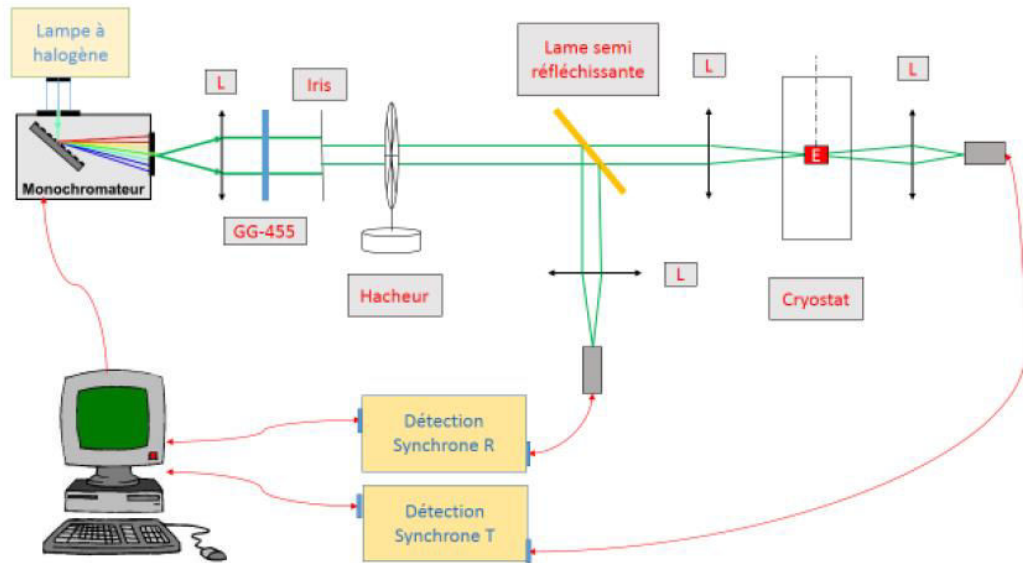


Figure 2.24 : Schéma du dispositif de la mesure de l'absorption en fonction de température

L'excitation est assurée par une lampe halogène (halogène pour MAPI, Xénon pour PEPI). La lumière incidente passe par un monochromateur puis se dirige vers une lentille qui transforme le faisceau incident en faisceau parallèle. Le faisceau arrive ensuite sur une lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties : une partie sert à exciter l'échantillon, l'autre partie sert à mesurer l'intensité incidente qui vient de la source : I_0 . L'intensité de la lampe n'est pas stable au cours du temps, il est donc nécessaire de mesurer simultanément I_0 et I_t , de façon à s'affranchir de ces variations quand on fera le rapport I_t/I_0 . Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon qui se trouve dans un cryostat à compression d'hélium à circuit fermé, la température peut être variée de 10K à 300K. Les faisceaux incident I_0 et transmis I_t sont focalisés sur les photomultiplicateurs identiques PM1 et PM2 respectivement. Les sorties des photomultiplicateurs sont reliées à des détecteurs synchrones dont les données sont envoyées vers l'ordinateur qui permet de les traiter et de tracer le spectre :

$$DO_{ech} = \log_{10} \frac{I_{t_{ech}}}{I_0} \quad (2.4)$$

Pour s'affranchir de l'absorption du substrat, il est conseillé de faire une mesure supplémentaire : remplacer l'échantillon par un substrat vierge, on mesurera alors :

$$DO_{subst} = \log_{10} \frac{I_{t_{subst}}}{I_0} \div \quad (2.5)$$

Le coefficient de transmission de la couche de pérovskite elle-même est alors

$$T_{couche} = \frac{I_{t_{ech}}/I_0}{I_{t_{subst}}/I_0} \quad (2.6)$$

et sa densité optique est

$$DO_{couche} = \log_{10}(T_{ech}) = \log \frac{I_{t_{ech}}}{I_{t_{subst}}} \div \quad (2.7)$$

La **figure 2.25** montre l'absorption d'une couche mince de 50 nm de PEPI déposée par spin-coating sur substrat de quartz en fonction de la température. A 300K, on retrouve bien le pic à 2.4 eV. A 10K, on observe deux pics à 2.36 eV et 2.39 eV, les pics s'affinent en diminuant la température, ce qui provient du fait que l'élargissement des raies d'absorption est relié aux interactions électrons-phonons. Cette expérience avait déjà été réalisée en collaboration avec le LPN, sur le dispositif du LPN, il y a quelques années, avec un cryostat à doigt froid. Cette expérience montrée sur la **Figure 2.24** nous a permis de valider le dispositif expérimental que nous avons monté au LAC, en retrouvant les résultats obtenus auparavant [[GauthronOE2010](#)].

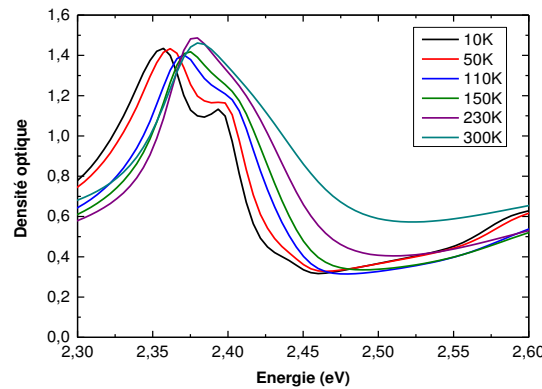


Figure 2.25 : Spectre d'absorption d'une couche mince de 50 nm d'épaisseur de PEPI 10% déposée par spin-coating sur un substrat de quartz en fonction de température

2.2.2 Photoluminescence (PL)

C'est l'une des propriétés la plus importante des pérovskites 2D : la capacité à émettre de la lumière avec une grande efficacité. L'étude de la photoluminescence nous permet d'étudier cette émission de lumière et d'en apprendre plus sur la structure électronique des pérovskites, en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la nature de l'halogène dans la composition de la pérovskite, ou encore la pureté plus ou moins grande du cristal.

Après l'absorption d'un photon, la pérovskite à l'état excité tend à revenir à l'état fondamental. La désexcitation a lieu en deux temps : d'abord une relaxation intrabande très

rapide (probablement inférieure à la picoseconde d'après la thèse de Katia Abdelbaki [AbdelbakiThèse] des électrons vers le bas de bande de conduction et des trous vers le haut de bande de valence assistée par phonons acoustiques. Puis, une désexcitation radiative à partir des extréma de bande de valence et de conduction : ce processus est un processus d'émission spontanée de photons. Ce processus de photoluminescence en deux temps est schématisé selon la **Figure 2.26**.

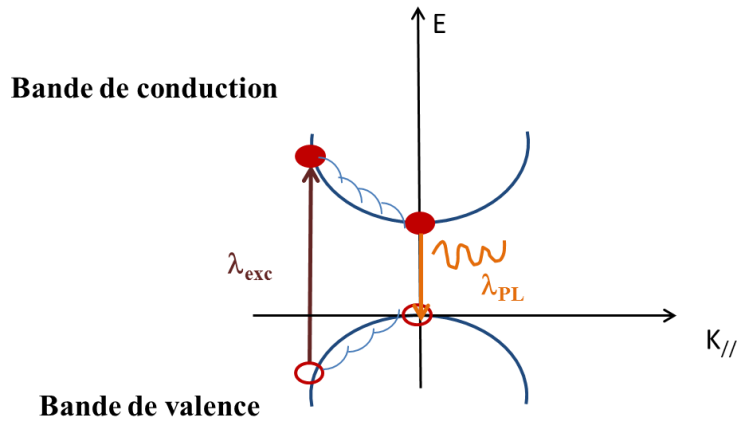


Figure 2.26 : Schéma du processus de photoluminescence.

λ_{exc} : longueur d'onde excitatrice est, λ_{PL} : longueur d'onde d'émission

Le schéma de la **Figure 2.26** décrit la photoluminescence intrinsèque. Mais bien souvent, si des défauts sont présents dans le matériau, des niveaux apparaissent dans le gap et constituent des pièges pour les porteurs ou pour les excitons. La relaxation vers ces niveaux de défauts peut être très efficace : les signaux de photoluminescence dus aux défauts sont appelés photoluminescence extrinsèque.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons détailler les montages expérimentaux que nous avons utilisés pour la mesure de la photoluminescence à température ambiante et en fonction de la température.

A température ambiante et dans le but d'une caractérisation rapide juste après synthèse de l'échantillon, nous utilisons le spectrofluoromètre commercial FLUOROLOG qui se trouve au PPSM, dont le schéma est reporté dans la **Figure 2.27**.

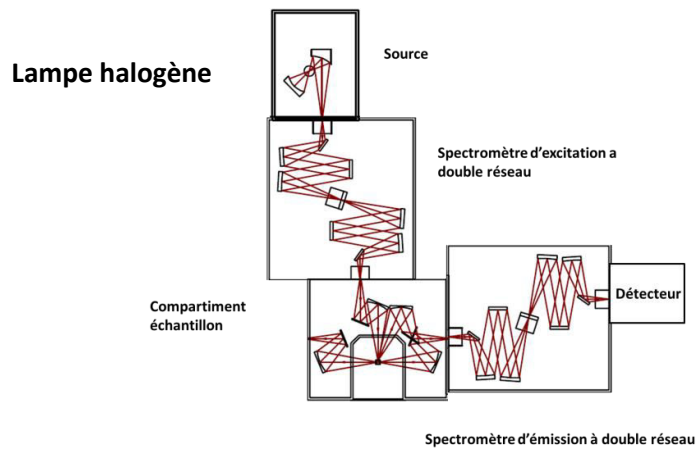


Figure 2.27: Schéma optique du spectrophotomètre commercial FLUOROLOG

Le dispositif installé au LAC est schématisé sur la **Figure 2.28**: il permet la mesure des spectres de photoluminescence en fonction de la température et en fonction de la puissance incidente. La source excitatrice est un laser : pour PEPI et MAPI, on utilise une diode laser émettant à 405 nm, tandis que pour PEPB (et parfois aussi PEPI) on utilise la raie à 325 nm d'un laser He-Cd. La puissance du faisceau laser incident peut être modulée à l'aide de densités optiques. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon qui se trouve dans le cryostat à compression d'hélium. L'émission spontanée étant émise dans toutes les directions de l'espace, on en prélève une partie grâce à une lentille de collection qui focalise le signal collecté sur l'entrée du spectromètre. Le détecteur est une caméra CCD qui envoie ses données à l'ordinateur.

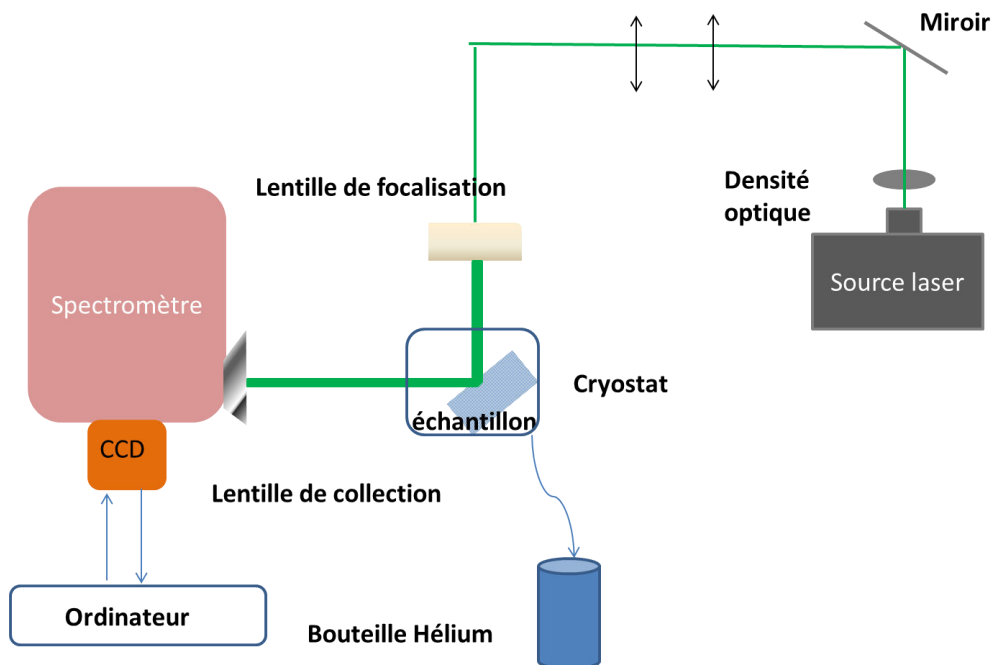


Figure 2.28 : Dispositif expérimental de mesure de la photoluminescence en fonction de température (expérience installée au LAC).

La **Figure 2.29** montre les spectres de photoluminescence à 300K d'une couche mince de 50 nm PEPI et d'une couche épaisse de 800 nm de MAPI, déposées sur substrat de quartz. Les échantillons ont été excités avec la raie à 325 nm du laser HeCd. On trouve un pic d'émission centré à 2.37 eV pour PEPI et un pic centré à 1.5 eV pour MAPI, ce sont des pics excitoniques, il n'y a pas de pics associés à des défauts éventuels, c'est donc de la photoluminescence intrinsèque qu'on voit sur ces spectres.

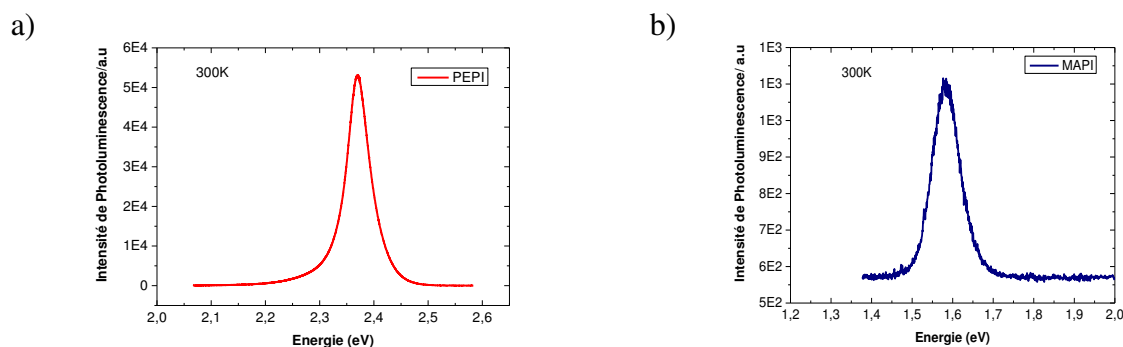


Figure 2.29 : Spectre de photoluminescence à 300K a) d'une couche mince de 50 nm d'épaisseur de PEPI b) d'une couche épaisse de 800 nm d'épaisseur de MAPI . Les couches ont été déposées par spin-coating sur un substrat de quartz, les spectres ont été réalisés avec un laser HeCd 325 nm : puissance incidente pour PEPI : 1 mW et pour MAPI : 15 μ W.

Quelques spectres de photoluminescence d'une couche épaisse de 800 nm de MAPI en fonction de température sont reportés sur la **Figure 2.30**. On voit que le nombre de pics de photoluminescence varie et que l'élargissement de ces pics varie en fonction de la température. Chacun de ces pics, ainsi que leur élargissement, devront être interprétés, cela fera l'objet d'un chapitre de ce manuscrit.

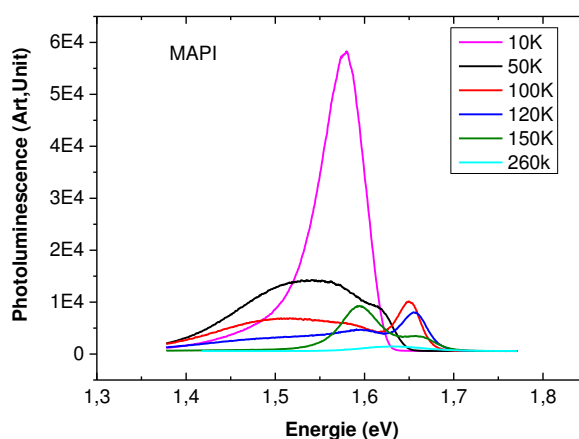


Figure 2.30 : Spectre de photoluminescence d'une couche épaisse de 800 nm d'épaisseur de MAPI en fonction de température. λ_{exc} : raie à 325 nm du laser HeCd, puissance incidente : 15 μ W.

2.3.3 Spectroscopie d'excitation (PLE)

La spectroscopie d'excitation de la photoluminescence, appelée PLE (PhotoLuminescence Excitation Spectroscopy) consiste à mesurer un signal de photoluminescence à une longueur

d'onde donnée $\lambda_{\text{dét}}$ en faisant varier la longueur d'onde excitatrice λ_{exc} . Une expérience de PLE est donc une expérience d'absorption suivie de phénomènes de relaxation vers la longueur d'onde de détection $\lambda_{\text{dét}}$. Cette dernière sera choisie sur des maxima du signal de photoluminescence, ou sur les flancs de ces signaux de PL. Les mesures de PLE aident à identifier et à connaître l'origine des différents pics de PL.

Les mesures de PLE à température ambiante sont faites sur le dispositif FLUOROLOG présenté dans la **Figure 2.27**. La **Figure 2.31** présente un exemple de spectre de PLE de $(\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_6\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ (PEPB) et son spectre de densité optique. On voit que les deux spectres sont identiques : les phénomènes de relaxation vers λ_{PL} sont donc très efficaces.

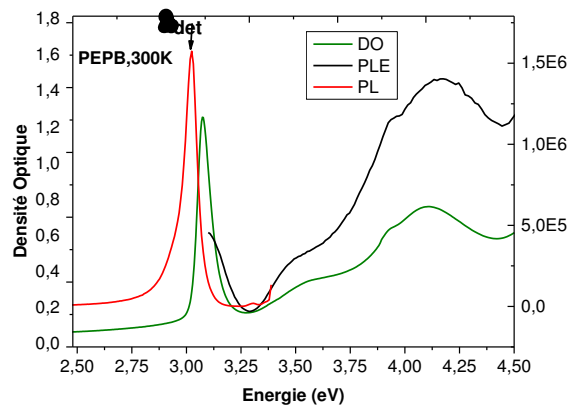


Figure 2.31 : Spectres de PL (rouge) excité à 360 nm (3.44 eV), de PLE (noir) détecté à 410 nm sur le maximum du pic de PL, spectre de densité optique (vert) d'une couche mince de 50 nm de PEPB déposée par spin-coating sur un substrat de quartz.

2.3.4 Diffusion

La lumière incidente d'intensité I_0 qui arrive sur une couche de pérovskite peut subir différentes interactions avec celle-ci. Plusieurs phénomènes peuvent arriver : la transmission, l'absorption, la réflexion spéculaire et la diffusion appelée couramment la réflexion diffuse : $I_0 = I_t + I_r + I_d + I_a$ où I_t est l'intensité transmise, I_r l'intensité réfléchi par réflexion spéculaire, I_d l'intensité de la réflexion diffuse et I_a l'intensité absorbée par la couche. Pour la réflexion spéculaire I_r , le rayon incident donne naissance à un rayon réfléchi unique, dont les angles incident et réfléchi obéissent aux lois de Descartes (**figure 2.32(a)**). La réflexion diffuse I_d résulte quant à elle de la réflexion de la lumière incidente d'une manière indépendante de la direction d'observation (**figure 2.32(b)**).

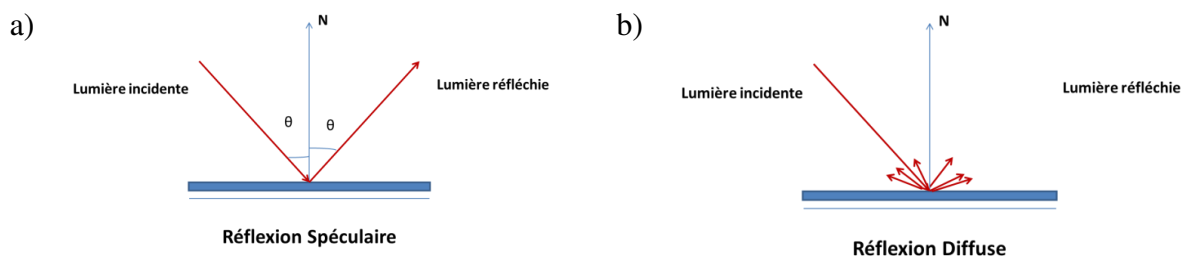


Figure 2.32 : (a) Principe de réflexion spéculaire (b) Principe de réflexion diffuse

Les spectres de diffusion peuvent être réalisés dans une sphère d'intégration. Par contre, les mesures de la réflexion diffuse sont effectuées en plaçant l'échantillon à l'arrière de la sphère. L'échantillon est éclairé par un faisceau incident sous incidence normale. Le faisceau transmis sort directement de la sphère, le faisceau de la réflexion spéculaire sort lui aussi de la sphère. La sphère récupère alors seulement la réflexion diffuse [Worrall2004]. Pour donner une valeur quantitative au coefficient de réflexion diffuse de l'échantillon, on utilise une référence : le spectralon, qui est un matériau qui diffuse 100% de la lumière incidente. Le coefficient de réflexion diffuse de l'échantillon est défini ainsi (formule 2.8) :

$$R_{Diffuse} = \frac{[R_{mesuré} - R_0] * R_{100}}{100 - R_0} \quad (2.8)$$

où R_{100} est la réflexion diffuse du spectralon et R_0 le spectre de réflexion diffuse dans le noir de l'échantillon. (**Figure 2.33**)

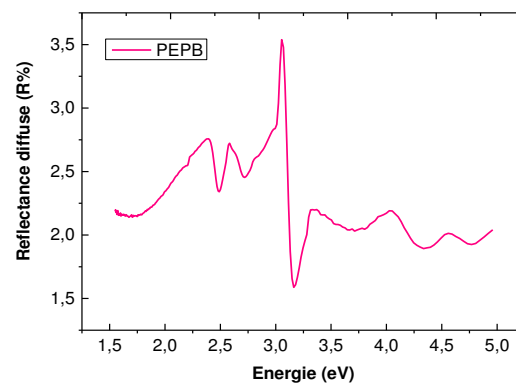


Figure 2.33 : Spectre de diffusion d'une couche de 50 nm d'épaisseur de PEPB déposée par spin-coating sur un substrat de quartz.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les procédures de fabrication des pérovskites 2D et 3D. Les conditions non contraignantes de synthèse de ces matériaux ainsi que la diversité des mises en forme en font de très bons matériaux pour les applications à bas coût. Les protocoles mis en place dans l'équipe permettent la déposition de ces pérovskites de façon reproductible et fiable. Les différentes méthodes de caractérisation, aussi bien structurales qu'optiques, utilisées dans le cadre de ce travail, ont été exposées.

Chapitre 3

Ingénierie moléculaire des pérovskites 2D

Dans ce chapitre, nous allons montrer plusieurs travaux d'ingénierie moléculaire sur les pérovskites hybrides 2D permettant de modifier leurs propriétés optiques et de les adapter ainsi à plusieurs types d'applications. Un premier paragraphe détaille l'effet du changement de l'halogène sur la modulation du gap optique. Cette étude permet de préciser les propriétés excitoniques du matériau et de montrer le potentiel des pérovskites hybrides pour la réalisation de cellules tandem. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de la partie organique de la pérovskite 2D avec des molécules fortement absorbantes, dans l'objectif d'effectuer du transfert d'énergie de ces molécules vers les puits quantiques des pérovskites 2D et d'augmenter ainsi la luminescence des pérovskites. Cette fonctionnalisation de la partie organique a un grand potentiel à la fois dans le cadre du photovoltaïque pour augmenter l'efficacité de collection dans certains domaines de longueurs d'onde, et aussi dans le cadre des OLEDs ou lasers pour augmenter l'efficacité d'émission. Enfin, une méthode originale de synthèse de nanoparticules de pérovskites à partir de dendrimères a été explorée. Cette méthode pourrait propulser les pérovskites comme matériau utile pour le marquage.

1. Modulation du gap optique : pérovskites mixtes $(R-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$

Dans cette partie, nous allons moduler les propriétés de la partie inorganique des pérovskites hybrides. Cette modulation de la partie inorganique, par changement du métal ou de l'halogène, permet de faire de l'ingénierie de bandes très précise et sur une large gamme de longueurs d'onde : il est possible de faire varier le gap des pérovskites hybrides, et donc leurs propriétés d'absorption et d'émission, du proche UV au proche infrarouge [*PapavassilouAMOE1999*, *PapavassilouSM1995*, *ParashkovProgr2007*, *PapavassilouSM2001*, *KitazawaMSEB1997*, *KitazawaSCT2005*, *KitazawaJMS2002*]. Cette ingénierie de bandes est un point crucial dans le cadre d'applications telles que les diodes électroluminescentes à base de matériaux organique-inorganique (les OILEDs : Organic-Inorganic LEDs) [*HattoriCPL1996*, *GebauerZAAC1999*], où elle permet l'obtention de dispositifs émettant de la lumière à une longueur d'onde précise, ainsi que dans le cadre des cellules photovoltaïques [*GaoEES2014*], où l'enjeu est d'optimiser la collecte du spectre solaire, notamment en modulant le gap optique, paramètre particulièrement important dans le cadre de la réalisation de cellules tandem.

Nous allons nous focaliser plus particulièrement sur la partie halogène et sur les pérovskites 2D de la forme $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$, où Z, Y sont des ions halogènes : I, Br Cl. On appellera ces pérovskites des pérovskites mixtes. Notons que l'on peut faire le même travail d'ingénierie de bandes sur les pérovskites 3D. Cependant, nous allons développer dans ce paragraphe un modèle basé sur l'analyse des largeurs des pics excitoniques, et pour préciser les propriétés excitoniques à température ambiante, nous devons comparer les résultats de ce

modèle avec les spectres d'absorption : le spectre d'absorption des pérovskites 3D montre plutôt des seuils d'absorption, c'est pourquoi nous avons choisi de focaliser notre travail sur les pérovskites 2D dans lesquels les effets excitoniques sont suffisamment forts à température ambiante pour observer des pics d'absorption très marqués.

N. Kitazawa [KitazawaMSEB1997, KitazawaJJAP1996, KitazawaJMS2002, KitazawaJJAP1997] a été le premier à synthétiser des pérovskites présentant un mélange d'halogènes de type $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbZ}_{4(1-x)}\text{Y}_{4x}$ avec comme partie organique R un phényléthyl. Par des mesures de diffraction X, il a montré que le mélange des deux halogènes permettait l'auto-organisation des pérovskites et il a mesuré les paramètres de maille en fonction de x. Par des mesures d'absorption, il a mis en évidence la modulation des propriétés d'émission et d'absorption selon le ratio de ces halogènes. Notre contribution est d'exploiter cette modulation des propriétés optiques pour tirer des informations précises sur les propriétés excitoniques, notamment nous allons montrer qu'il est possible d'évaluer un ordre de grandeur du rayon de Bohr des excitons, qui est un paramètre très difficile à estimer expérimentalement. Pour ce faire, nous allons adapter un modèle développé il y a une trentaine d'années dans le cadre des alliages ternaires de semi-conducteurs inorganiques de type (Ga,Al)As ou (Cd,Hg)Te.

1.1. Synthèse et préparation des pérovskites mixtes

Le travail présenté ici est focalisé sur les pérovskites de formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbZ}_{4(1-x)}\text{Y}_{4x}$. Les pérovskites étudiées sont $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbBr}_{4(1-x)}\text{Cl}_{4x}$ et $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$, dont les abréviations seront si nécessaires PEP(Br,Cl) et PEP(I,Br). On notera les composés purs $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ et $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ respectivement PEPI, PEPB et PEPC.

1.1.1 Mise en solution des constituants

La synthèse des sels ammonium correspondant $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3\text{Br}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3\text{Cl}$ notés respectivement PEI, PEB et PEC est détaillée dans le chapitre 2 paragraphe 1.1.1. La mise en solution des sels d'ammonium et des sels de plomb se fait dans le diméthylformamide (DMF) selon les coefficients stœchiométriques (2 :1) à une concentration de 10% en masse.

Nous avons préparé 7 solutions de précurseurs de pérovskites mixtes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbZ}_{4(1-x)}\text{Y}_{4x}$, répertoriées dans le **Tableau 3.1**.

	PEZ	PEY	PbZ ₂	PbY ₂
x=0	2 mmol	-	1 mmol	-
x=0.15	2 mmol	-	0.925 mmol	0.075 mmol
x=0.23	2 mmol	-	0.885 mmol	0.115 mmol
x=0.30	2 mmol	-	0.850 mmol	0.150 mmol
x=0.45	2 mmol	-	0.775 mmol	0.225 mmol
x=0.68	-	2 mmol	0.660 mmol	0.340 mmol
x=0.83	-	2 mmol	0.585 mmol	0.415 mmol
x=0.90	-	2 mmol	0.550 mmol	0.450 mmol
x=1	-	2 mmol	-	1 mmol

Tableau 3.1 : Les nombres de mole des différents constituants des pérovskites mixtes $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$

1.1.2 Dépôt des couches minces de pérovskites

Les solutions des différents mélanges sont déposées par spin-coating sur des substrats de quartz avec une vitesse de 2000 rpm et une accélération de 2000 rpm.s⁻¹ pendant 30s. Le dépôt est suivi d'un recuit d'une minute à 95°C. Les épaisseurs de ces couches, mesurées par AFM, sont de 25 nm.

1.2. Caractérisation optique : modulation du gap optique

Les pérovskites mixtes ont été mises sous la forme d'une pastille à partir d'une poudre (procédé expliqué dans le chapitre 2 paragraphe 1.3.4. Ils ont fait l'objet d'un article de vulgarisation du blog "têtes chercheuses" du Huffington Post (**Figure 3.1**) : http://www.huffingtonpost.fr/./././emmanuelle-deleporte/les-perovskites-un-materiau-de-genie-pour-le-photovoltaïque-et-leclairage_b_6968338.html. On voit clairement et de façon qualitative sur cette figure la modulation du gap optique à la fois en absorption et en émission.

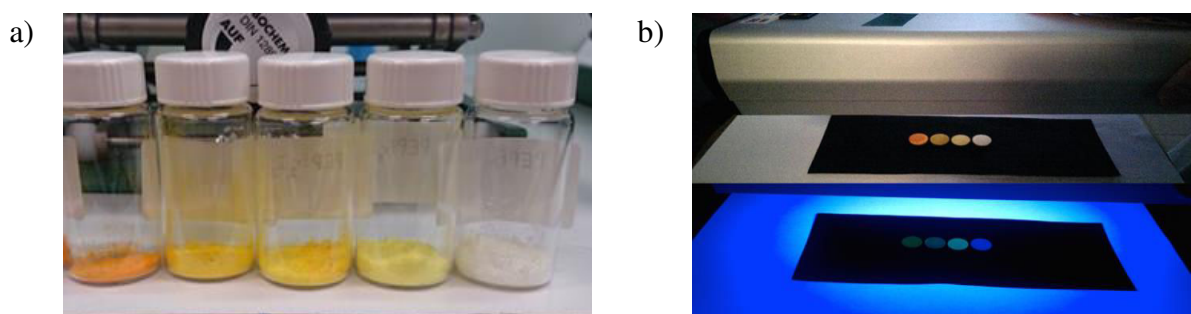


Figure 3.1 : Alliages de pérovskites 2D $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbI_{4(1-x)}Br_{4x}$

(a) Poudres avec $x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ de gauche à droite.

(b) Pastilles avec $x = 0 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ de gauche à droite. La photographie de droite montre l'émission des pastilles éclairées avec une lampe UV à 325 nm.

Les **Figures 3.2 et 3.3** montrent les spectres d'absorption de PEP(I,Br) et PEP(Br,Cl) à température ambiante pour différentes valeurs de x . Nous observons des pics excitoniques bien marqués, dont la position en énergie se déplace vers les hautes énergies de PEPI à PEPB jusqu'à PEPC. Ce déplacement peut s'expliquer par le changement de la structure électronique, provenant de l'hybridation des orbitales atomiques 6s du plomb avec les orbitales atomiques (np) des halogènes : $n = 5$ pour I, $n = 4$ pour Br et $n = 3$ pour Cl.

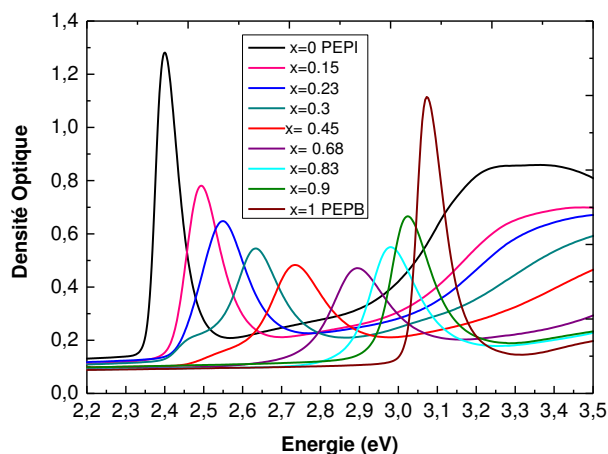


Figure 3.2 : Spectres de densité optique de la pérovskite mixte $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbI_{4(1-x)}Br_{4x}$ pour $x = 0$ (PEPI) ; 0.15 ; 0.23 ; 0.3 ; 0.45 ; 0.68 ; 0.83 ; 0.9 et 1 (PEPB).

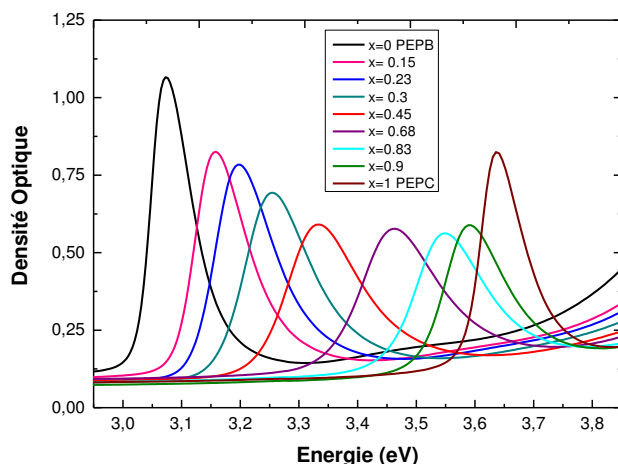


Figure 3.3 : Spectres de densité optique de la pérovskite mixte $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbBr_{4(1-x)}Cl_{4x}$ pour $x = 0$ (PEPB) ; 0.15 ; 0.23 ; 0.3 ; 0.45 ; 0.68 ; 0.83 ; 0.9 et 1 (PEPC).

La position en énergie et la largeur à mi-hauteur des pics excitoniques est reportée en fonction de x sur les **Figures 3.4 et 3.5** respectivement.

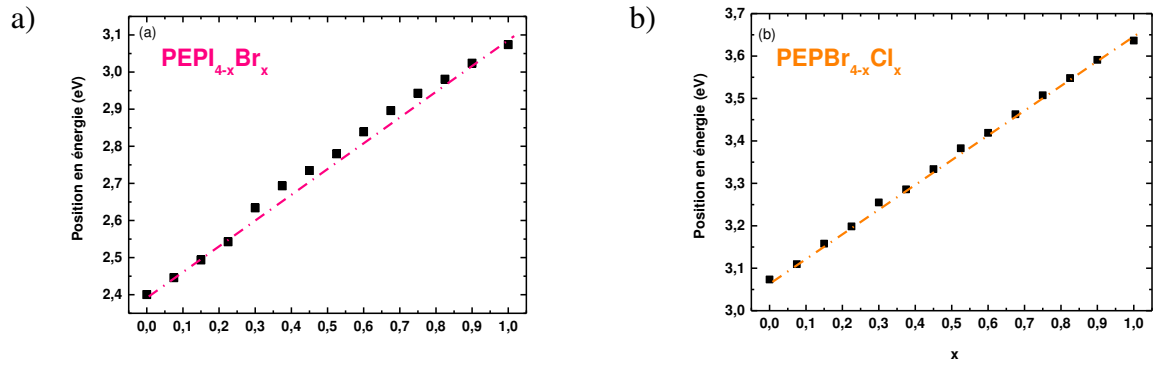


Figure 3.4: Position spectrale des pics excitoniques en fonction de x
 (a) de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$, (b) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbBr}_{4(1-x)}\text{Cl}_{4x}$.
 Les pointillés présentent la régression linéaire des positions spectrales.

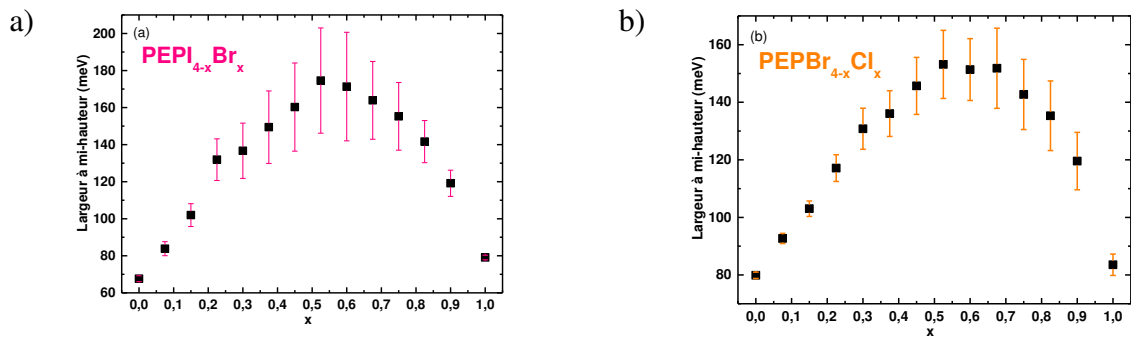


Figure 3.5 : Largeur à mi-hauteur des pics excitoniques en fonction de x
 (a) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$, (b) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbBr}_{4(1-x)}\text{Cl}_{4x}$.
 Les segments présentent les incertitudes de mesure.

Pour les spectres d'absorption des deux pérovskites mixtes, on note que la position du pic excitonique varie d'une manière linéaire en fonction de x . On en conclut qu'il est possible, en variant simplement le coefficient x , de moduler continûment le gap optique de 2.4 eV à 3.65 eV.

On observe pour les deux pérovskites mixtes un maximum de la largeur à mi-hauteur du pic excitonique aux environs de $x = 0.5$. Cette valeur de x correspond à un désordre maximal des ions halogènes sur le réseau cristallin : ce résultat semble indiquer que la largeur des pics excitoniques est liée à ce désordre, propriété que nous allons exploiter dans le modèle développé plus loin.

La **Figure 3.6** montre un exemple de spectres de photoluminescence de pérovskites mixtes à température ambiante. On voit là aussi la modulation de la longueur d'onde d'émission en fonction de x , mais on peut constater que l'analyse des largeurs de raie est considérablement plus complexe dans les spectres de photoluminescence que dans les spectres d'absorption. En effet, étant donné que l'émission d'excitons liés à des impuretés a lieu à plus basse énergie que l'émission des excitons libres, le spectre d'émission montre en général de la photoluminescence extrinsèque. On peut voir très bien cette photoluminescence extrinsèque sur les spectres des pérovskites mixtes : on voit une queue de photoluminescence vers les basses énergies pour les composés non purs, qui a l'air de s'étendre lorsqu'on augmente la

quantité d'atomes de brome. Pour cette raison, nous nous focaliserons sur les spectres d'absorption dans la suite de ce paragraphe, de façon à ne travailler que sur des informations intrinsèques.

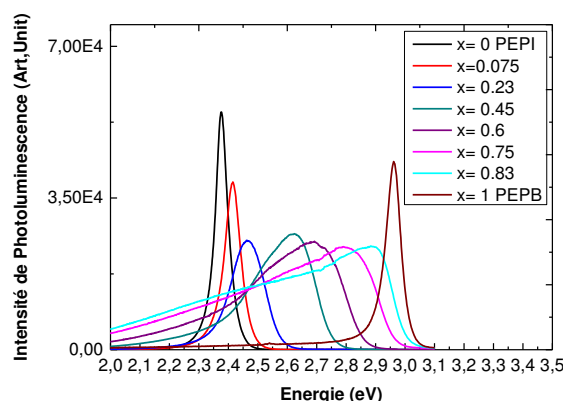


Figure 3.6: Spectres de photoluminescence des pérovskites mixtes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$ pour $x = 0$ (PEPI) ; 0.075 ; 0.23 ; 0.45 ; 0.6 ; 0.75 ; 0.83 et 1 (PEPB).

1.3. Effets d'alliage: propriétés excitoniques

1.3.1. Elargissement des raies des spectres d'absorption

La largeur des pics excitoniques des pérovskites mixtes possède plusieurs causes : la largeur intrinsèque due à la durée de vie des excitons, l'effet de la température par le biais des interactions électron-phonon, et enfin l'effet des fluctuations de composition chimique (due à la présence de différents atomes d'halogène), que nous allons appeler effet de désordre d'alliage par analogie avec les semiconducteurs ternaires de type $(\text{Ga,Al})\text{As}$ ou $(\text{Cd,Hg})\text{Te}$.

On peut estimer la largeur intrinsèque et l'effet de la température sur la largeur en étudiant le spectre d'absorption d'une pérovskite pure telle que PEPI à basse température et en fonction de la température : voir **Figure 3.7**.

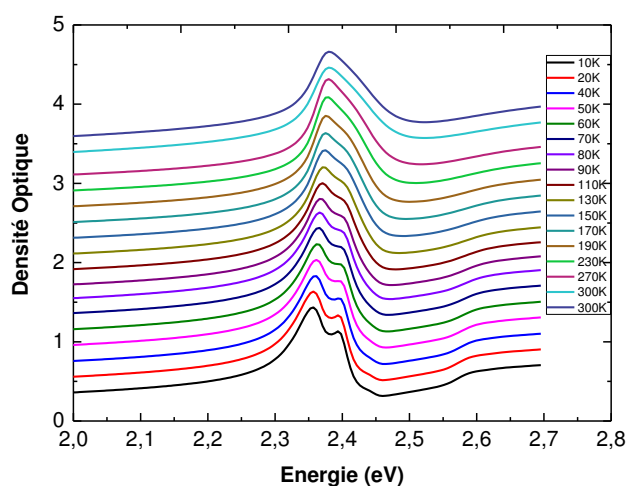


Figure 3.7 : Spectres d'absorption de PEPI en fonction de la température

A basse température (10K), on voit plusieurs pics aux alentours de 2.4 eV. Leur origine n'est pas encore certaine à ce jour, mais l'équipe a avancé une hypothèse dans l'article [GauthronOE2010]. Le pic à plus basse énergie situé à 2.35 eV est sans conteste l'exciton, le seuil vers 2.58 eV est la bande à bande, et les pics à plus haute énergie, situés à 2.64 eV et 2.66 eV sont des répliques phonons. En effet, étant donné que l'interaction électron-phonon a été trouvée plutôt grande dans ces composés (comparé aux semiconducteurs inorganiques tels que GaAs), il est possible que des répliques soient vues dans le spectre d'absorption, comme ce qui est le cas dans les spectres d'absorption de composés organiques tels que l'anthracène [Fox2001]. Le pic correspondant à l'exciton présente une largeur de 30 meV, ce qui donne un ordre de grandeur de l'élargissement intrinsèque.

Lorsque la température augmente, on voit la largeur du pic excitonique augmenter, elle est de 90 meV à température ambiante.

Par la suite, on se focalisera sur la variation de la largeur du pic excitonique en fonction du coefficient x . Les spectres d'absorption présentés dans le paragraphe précédent montrent un phénomène d'élargissement des pics d'absorption en fonction du coefficient x pour les composés mixtes $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$, avec un maximum de l'élargissement vers $x = 1/2$. Cette valeur de x correspond justement à un désordre maximal des ions halogènes sur le réseau cristallin. Un tel comportement a été vu dans les alliages ternaires de semiconducteurs inorganiques. La **Figure 3.8** illustre bien la ressemblance du comportement entre les pérovskites mixtes et les semi-conducteurs inorganiques.

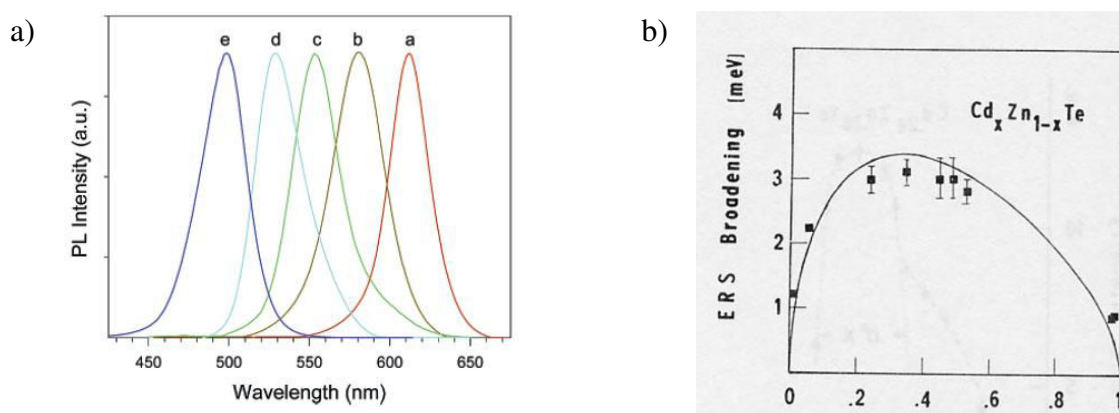


Figure 3.8 : (a) Spectres de photoluminescence de $Zn_xCd_{1-x}Se$ pour $x = 0$ (a) ; 0.28 (b) ; 0.44 (c) ; 0.55 (d) ; 0.67 (e), d'après [ZhongJACS2003].
(b) Largeurs de raies extraites de spectres d'ERS (Electronic Raman Spectroscopy) dans $Cd_xZn_{1-x}Te$, d'après [Neu1986].

Des modèles ont été proposés pour étudier l'influence des potentiels de fluctuation auxquels sont soumis les excitons sur les propriétés électroniques [MbayePRB1984, MbayeSSC1984, KorostelinSSC1989, KondoPSS.1996]. Nous nous sommes basés sur ces travaux pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur les pérovskites mixtes.

1.3.2. Adaptation du modèle d'alliage pour les pérovskites mixtes

Ce travail a été mené en collaboration avec Gaëtan Lanty. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses et sur un calcul statistique.

Dans les travaux menés dans les semiconducteurs inorganiques [MbayePRB1984, MbayeSSC1984, KorostelinSSC1989, KondoPSS.1996, Neu1986], l'étude de l'effet de désordre sur la forme des raies des excitons libres reposait sur l'hypothèse que l'exciton ressent le potentiel du cristal à l'intérieur d'un volume critique V_{exc} , qui est défini par l'extension spatiale de l'exciton. A partir de cette hypothèse, on en déduit donc qu'une étude des effets de désordre pourra donner des informations sur l'extension spatiale de l'exciton.

a) Bases statistiques du modèle

Nous allons considérer que les effets de désordre sur les propriétés de l'exciton proviennent des fluctuations statistiques de composition chimique dans le volume V_{exc} . Faisons l'hypothèse que la distribution des halogènes Z et Y est uniforme dans tout l'échantillon et que les atomes Z et Y se distribuent de façon aléatoire dans les couches inorganiques, comme schématisé dans la **Figure 3.9**. Cette hypothèse est raisonnable car en effet, on note qu'on n'observe qu'un seul pic excitonique dans le spectre d'absorption : si des agrégats d'atomes Z ou d'atomes Y s'étaient formés dans l'échantillon, nous aurions vu 2 raies distinctes dans le spectre d'absorption : une raie associée à PEPZ et une raie associée à PEPY.

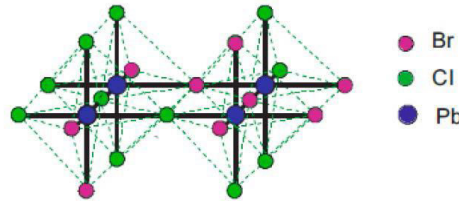


Figure 3.9: Représentation tridimensionnelle aléatoire de la partie inorganique de $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbBr_{4(1-x)}Cl_{4x}$

Une fois cette hypothèse faite, pour un site halogène donné, x apparaît alors comme la probabilité qu'un atome Y occupe ce site halogène et $1-x$ la probabilité qu'un atome Z occupe ce site halogène. La probabilité $p_x(n, N_{exc})$ de trouver n atomes Y dans le volume V_{exc} est donnée par la distribution binomiale suivante :

$$p_x(n, N_{exc}) = C_{N_{exc}}^n x^n (1-x)^{N_{exc}-n} \quad (3.1)$$

Avec N_{exc} le nombre de site halogènes dans le volume V_{exc} .

Nous supposons que l'énergie d'un exciton dont le volume V_{exc} contient n atomes Y parmi N_{exc} sites est :

$$E = E_{PEPZ} + (E_{PEPY} - E_{PEPZ}) \cdot \frac{n}{N_{exc}} \quad (3.2)$$

$E = E_{PEPZ}$ pour le composé pur PEPZ : $n = 0$, l'exciton ne voit que des atomes Z, et $E = E_{PEPY}$ pour le composé pur PEPY : $n = N_{exc}$, l'exciton ne voit que des atomes Y. Le fait que l'énergie de l'exciton E soit une fonction affine de n est bien compatible avec les observations expérimentales. En effet, nous avons vu dans les spectres d'absorption que la position en énergie du pic excitonique variait linéairement avec le rapport des concentrations d'halogènes.

Pour une énergie E donnée, l'absorption sera d'autant plus grande que la probabilité de créer un exciton d'énergie E est grande. On définit alors la probabilité que l'énergie de l'exciton soit E , $P(E)$, par :

$$P(E) = p_x \cdot n = N_{exc} \cdot \frac{E - E_{PEPZ}}{E_{PEPY} - E_{PEPZ}}, N_{exc} \div \quad (3.3)$$

où la valeur de n a été extraite de l'équation (3.2).

Afin de comparer les résultats calculés avec ce modèle avec les résultats expérimentaux, il faut tenir compte des élargissements des spectres des composés purs PEPY et PEPZ. Pour cela, nous proposons de tenir compte des élargissements des pics des composés purs en considérant E_{PEPY} et E_{PEPZ} comme des variables aléatoires, dont les densités de probabilité $P_Y(PEPY)$ et $P_Z(PEPZ)$ sont déduites des données expérimentales des spectres d'absorption. Les pics excitoniques des spectres d'absorption sont ajustés par des fonctions gaussiennes (voir **Figures 3.10a** et **3.11a**) qui sont ainsi introduites dans le calcul en tant que densités de probabilité des variables aléatoires E_{PEPY} et E_{PEPZ} .

Le spectre d'absorption de la pérovskite mixte $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$ est alors donné par l'équation (3.4) qui est la somme des contributions des différents couples de valeurs aléatoires (E_{PEPY}, E_{PEPZ}) pondérés par leurs probabilités respectives. Puisque nous avons considéré une répartition aléatoire des atomes Y et Z dans les couches inorganiques, nous pouvons supposer que les densités de probabilités $P_Y(PEPY)$ et $P_Z(PEPZ)$ sont indépendantes.

$$P(E) = \int_{E_{PEPY}} \int_{E_{PEPZ}} p_x \cdot n = N_{exc} \cdot \frac{E - E_{PEPZ}}{E_{PEPY} - E_{PEPZ}}, N_{exc} \div P_Y(E_{PEPY}) \cdot P_Z(E_{PEPZ}) \quad (3.4)$$

Les valeurs théoriques des largeurs à mi-hauteur et des positions énergétiques de l'exciton obtenues à partir de ce modèle sont représentées dans les **Figures 3.10(b)** et **3.11(b)** suivantes :

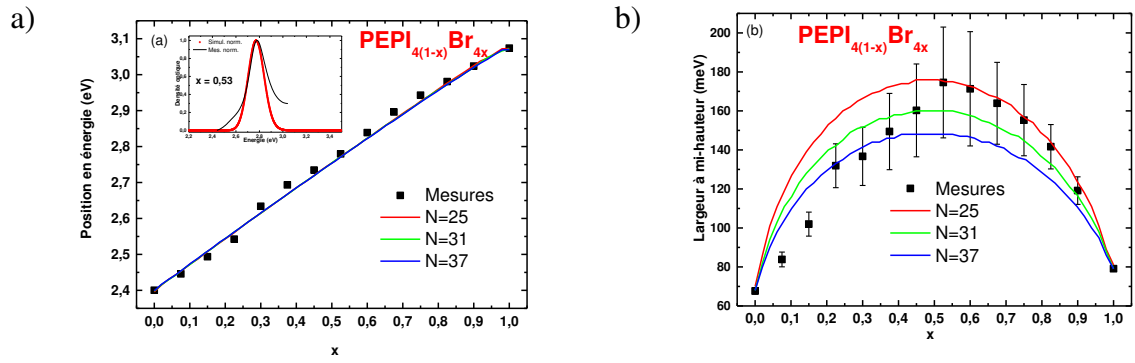


Figure 3.10 : (a) Valeurs expérimentales à température ambiante de l'énergie du pic d'absorption (carrés noirs) de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$ et son ajustement linéaire pour différents valeurs de N_{exc} . L'encart montre un spectre expérimental d'absorption (courbe noire) et son ajustement gaussien (courbe rouge). (b) Valeurs expérimentales de largeur à mi-hauteur des pics d'absorption (carrés noirs) avec leurs incertitudes de mesure, comparées aux valeurs théoriques déduites du modèle pour trois valeurs de N_{exc} .

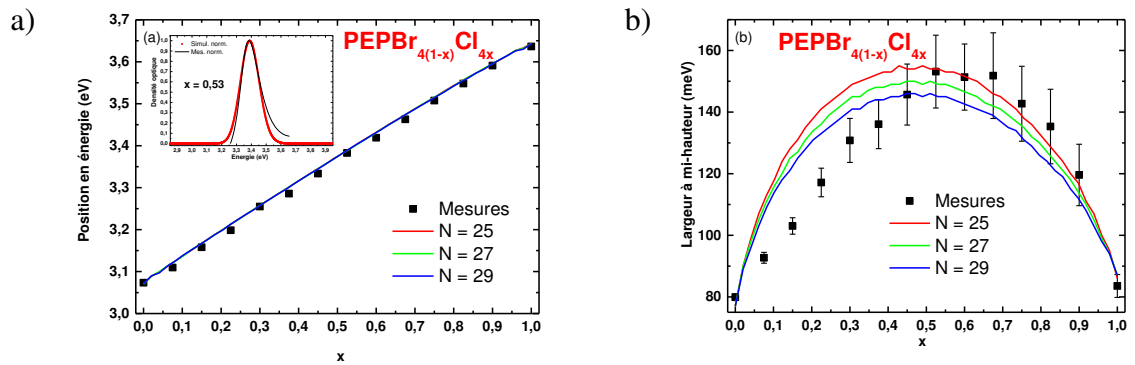


Figure 3.11 : (a) Valeurs expérimentales à température ambiante de l'énergie du pic d'absorption (carrés noirs) de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbBr}_{4(1-x)}\text{Cl}_{4x}$ et son ajustement linéaire pour différents valeurs de N_{exc} . L'encart montre un spectre expérimental d'absorption (courbe noire) et son ajustement gaussien (courbe rouge). (b) Valeurs expérimentales de largeur à mi-hauteur des pics d'absorption (carrés noirs) avec leurs incertitudes de mesure, comparées aux valeurs théoriques déduites du modèle pour trois valeurs de N_{exc} .

Nous constatons que les valeurs théoriques sont en bonne concordance avec les valeurs expérimentales pour $25 < N_{exc} < 37$ pour $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$ et pour $25 < N_{exc} < 29$ pour la pérovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbBr}_{4(1-x)}\text{Cl}_{4x}$. On en conclut d'une part que ce modèle est bien adapté pour décrire le comportement des pics excitoniques en fonction de la concentration x : on peut donc dire que ces pérovskites peuvent être décrites comme des alliages pseudo-binaires, de la même façon que les alliages ternaires de semiconducteurs inorganiques. D'autre part, vu l'ordre de grandeur de N_{exc} , et sachant qu'une cellule unité contient 4 atomes, on obtient que l'extension spatiale de l'exciton recouvre plusieurs cellules unités.

b) Modélisation de la fonction d'onde excitonique

A partir de la valeur de N_{exc} tirée de cette étude, il est possible de décrire plus précisément l'exciton, et notamment de donner une estimation quantitative de son extension spatiale. Pour cela, nous allons modéliser la fonction d'onde excitonique.

Tout d'abord, nous allons considérer que la fonction d'onde est nulle en-dehors de la couche inorganique, c'est-à-dire que nous allons considérer que notre hétérostructure est purement bidimensionnelle. En effet, plusieurs arguments nous incitent à travailler en ce sens. E. Deleporte et P. Audebert ont synthétisé de nombreuses pérovskites 2D présentant des parties organiques différentes [ZhangAM2009] et étudié leurs propriétés optiques : ils ont constaté que la position énergétique du pic excitonique ne dépend pas de la nature de la partie organique. Par conséquent, ils en ont conclu que la structure électronique de la pérovskite 2D est celle d'un multi-puits quantique et non pas celle d'un superréseau, c'est-à-dire que les puits quantiques ne sont pas couplés entre eux, la fonction d'onde excitonique est donc complètement confinée dans la couche inorganique. Récemment, J. Even et al ont démontré [EvenCPC2014], à partir d'un calcul *ab initio* adapté aux matériaux composites formés de plusieurs parties de constantes diélectriques différentes, que l'alignement de bandes des pérovskites 2D était bien de type-I et que, à cause des effets de confinement diélectrique dus à la grande différence de constantes diélectriques des couches organique et inorganique, la fonction d'onde excitonique était entièrement confinée dans la couche inorganique. De plus, K. Tanaka et al, dans une analyse très détaillée des propriétés excitoniques de pérovskites hybrides 2D proches des nôtres, prenant en compte les effets de confinement quantique et de confinement diélectrique, ont trouvé que le modèle de l'exciton de Wannier s'appliquait bien pour décrire les résultats expérimentaux, et ils ont trouvé une dimensionnalité de cet exciton de Wannier de 2.3, c'est-à-dire très proche de 2 [TanakaSSC2002, TanakaSSC2003].

Appelons l'axe z l'axe perpendiculaire au plan des couches. L'épaisseur a_0 suivant l'axe z des couches inorganiques a été mesurée par diffraction X, elle est donc connue : $a_0 = 0.6$ nm [CalabreseJACS1991].

Dans le plan des couches (x, y), nous allons utiliser un modèle de Wannier à 2 dimensions, c'est-à-dire que nous allons décrire l'état fondamental de l'exciton par la fonction d'onde normalisée de l'hydrogène 2D (**Figure 3.12**) :

$$f_{1s}^{2D}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \cdot e^{-r/a} \quad (3.5)$$

Avec a le rayon de Bohr de l'exciton dans le plan des couches, pris comme paramètre ajustable, et r défini par la relation suivante

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (3.6)$$

On calcule alors le volume V_{exc} en fonction de a :

$$V_{exc} = a_0 \cdot \langle \pi r^2 \rangle = a_0 \frac{3}{2} \pi a^2 \quad (3.7)$$

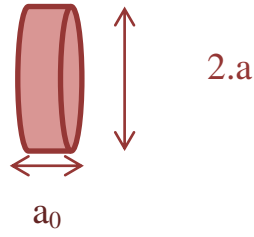


Figure 3.12 : V_{exc} extension spatiale de l'exciton

Pour déduire la valeur de a , on utilisera la relation $N_{exc} = V_{exc}/V_{cell} = 1.5\pi a^2/S_{cell}$ où S_{cell} est la surface de la maille unité dans le plan des couches. Dans les références [CalabreseJACS1991, MitziProgr1999], on trouve $S_{cell}(I) = 0.6131 \times 0.6185 = 0.3792 \text{ nm}^2$ pour PEPI et $S_{cell}(Br) = 1.1670 \times 1.16236 \times \sin(89.996)/4 = 0.3391 \text{ nm}^2$ pour PEPB. On trouve alors un rayon de Bohr bidimensionnel de l'ordre de 1.5 nm, ce qui est plus grand que la liaison entre un atome de plomb et son plus proche voisin de plomb (0.62 nm) et cohérent avec les valeurs trouvées dans les références [IshiharaPRB1990] : 11 Å et [TanakaSSC2003] : 19 Å.

On peut conclure que la fonction d'onde excitonique couvre plusieurs cellules unités dans le plan des couches, et donc que l'exciton est plutôt de type Wannier que Frenkel, malgré une grande énergie de liaison de l'ordre de 250 meV [IshiharaPRB1990, GauthronOE2010]. Cette contradiction n'est cependant qu'apparente car il faut noter que cette grande énergie de liaison est due au confinement diélectrique perpendiculairement au plan des couches, alors que le désordre responsable de l'élargissement des pics excitoniques est lié à l'extension dans le plan des couches de la paire électron-trou. En adoptant un point de vue plus électrochimique, décrivant les transferts de charge entre atomes, on peut comprendre cet ordre de grandeur du rayon de Bohr qualitativement. Dans l'état excité, les transferts de charge entre le plomb et ses voisins halogènes sont certainement assez forts. Il est très probable que le radical halogène qui existe temporairement (correspondant à un « trou » dans le vocabulaire des semiconducteurs) peut échanger des électrons très rapidement avec tous les voisins halogènes, entraînant une délocalisation rapide des trous sur plusieurs cellules unités : cette image est compatible avec le calcul ab initio de la structure de bandes d'une pérovskite 2D proche de PEPI [EvenPRB2012, EvenJPCL2013, EvenPSS2014] qui montre des valeurs de masse effective en bande de valence relativement faibles.

c) Discussion sur la dissymétrie observée dans la courbe reportant les largeurs à mi-hauteur des pics excitoniques en fonction de x .

Notons qu'on observe une dissymétrie sur les courbes expérimentales de la largeur à mi-hauteur en fonction de x , non reproduite par le calcul présenté ci-dessus : le maximum est atteint pour une valeur un peu supérieure à 0.5. Ce comportement dissymétrique a été également vu dans les solides inorganiques [KorostelinSSC1989, KondoPSS1996].

Pour voir s'il est possible de reproduire cette dissymétrie, nous avons affiné notre calcul en permettant à N_{exc} de varier linéairement avec x : $N_{exc} = N_1 \cdot x + N_2$, où N_1 et N_2 sont des paramètres de fit. La **Figure 3.13b** montre le meilleur fit que nous avons obtenu pour la

pérovskite $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbI_{4(1-x)}Br_{4x}$: pour reproduire la dissymétrie, N_{exc} varie de 55 pour $x = 0$ à 20 pour $x = 1$. La **Figure 3.13 (a)** montre le calcul des positions énergétiques des pics excitoniques en utilisant ces valeurs de N_{exc} : on peut voir qu'un ajustement linéaire reproduit très bien la variation expérimentale des positions des pics excitoniques en fonction de x .

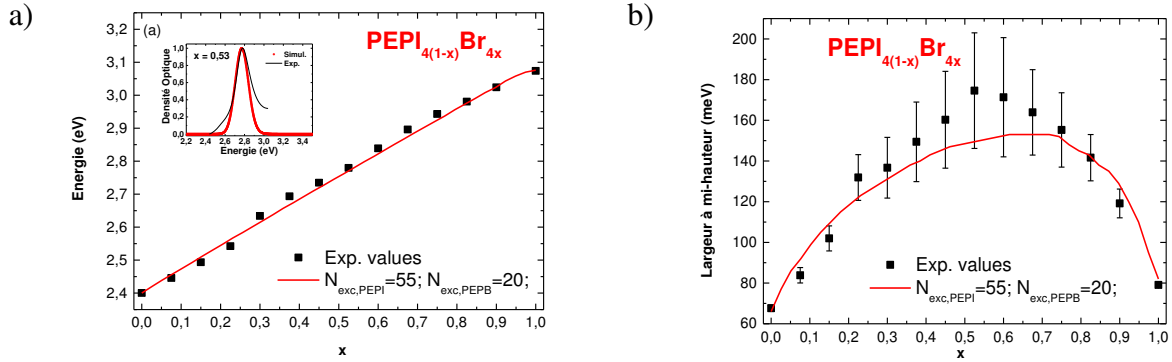


Figure 3.13: (a) Valeurs expérimentales à température ambiante de l'énergie du pic d'absorption en fonction de x pour $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbI_{4(1-x)}Br_{4x}$, la courbe rouge a été réalisée avec N_{exc} variant linéairement de 55 (pour $x = 0$) à 20 (pour $x = 1$). En encart : le spectre expérimental d'absorption (noir) et son ajustement gaussien (rouge). (b) Valeurs expérimentales de la largeur à mi-hauteur des pics d'absorption avec l'incertitude de mesure, ajustement des valeurs expérimentales avec le modèle proposé dans lequel N_{exc} varie linéairement de 55 pour $x = 0$ à 20 pour $x = 1$.

La dissymétrie expérimentale observée peut donc être reproduite si on prend en compte une variation possible de N_{exc} avec x . Etant donné que $N_{exc} = V_{exc}/V_{cell} = 1.5\pi a^2/S_{cell}$, on voit que deux paramètres peuvent jouer un rôle dans la variation de l'élargissement des pics excitoniques avec x : les paramètres du réseau (S_{cell}) et la valeur du rayon de Bohr a .

*ROLE DE S_{cell} :

Puisque nous avons vu précédemment que $S_{cell}(I) = 0.3792 \text{ nm}^2$ pour PEPI et $S_{cell}(Br) = 0.3391 \text{ nm}^2$ pour PEPB d'après les références [CalabreseJACS1991, MitziProgr1999], on voit que S_{cell} diminue quand on passe du cas $x = 0$ (PEPI) au cas $x = 1$ (PEPB). Nous avons trouvé que N_{exc} diminue lorsque x augmente. Par conséquent, on en conclut que a diminue lorsque x augmente.

*ROLE DE a :

La variation de a en fonction de x est liée à la variation de l'énergie de liaison de l'exciton E_X à travers la variation de la constante diélectrique ϵ_r , si on admet que la masse effective ne dépend pas de x .

$$\text{En effet, } a = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{me^2} \quad \text{et} \quad E_X = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\epsilon_r^2\hbar^2}$$

avec ϵ_0 constante diélectrique du vide, ϵ_r constante diélectrique relative, e valeur absolue de la charge de l'électron, m masse effective réduite de la paire électron-trou.

Supposer que la masse effective réduite ne dépend pas de x est raisonnable : les masses effectives de PEPI et PEPB n'ont pas encore été calculées, mais elles ont été calculées pour MAPI et MAPB et on trouve que ces masses varient de 10% entre MAPI et MAPB [TanakaSSC2003].

a est proportionnel à ε_∞ alors que E_X est proportionnel à $1/\varepsilon_\infty^2$. Par conséquent, puisque $S_{cell}(I) = 1.12 S_{cell}(Br)$ et que $N_{exc}(I) = (55/20) \cdot N_{exc}(Br)$, on trouve que $a^2(I) = 3.08 a^2(Br)$, soit $\varepsilon(I) = 1.75 \varepsilon(Br)$ et donc $E_X(I) = 0.33 E_X(Br)$.

On connaît l'énergie de liaison de l'exciton dans PEPI [GauthronOE2010] mais pas dans PEPB. Pour essayer de deviner les tendances, on peut s'appuyer sur le cas des pérovskites 3D : dans MAPI à basse température, $E_X^{3D}(I) = 16 - 50 \text{ meV}$ et dans MAPB, $E_X^{3D}(Br) = 70 - 150 \text{ meV}$ (voir tableau 1.1 dans paragraphe 2.3 du chapitre 1). L'ordre de grandeur du rapport $\frac{E_X^{3D}(I)}{E_X^{3D}(Br)}$ est tout à fait cohérent avec l'ordre de grandeur du rapport $\frac{E_X(I)}{E_X(Br)} = 0,33$ trouvé pour les pérovskites 2D. Dans les pérovskites 3D, la constante diélectrique décroît de l'iode au brome, puis au chlore. Nous pensons qu'il est raisonnable de considérer la même tendance dans les pérovskites 2D quand on passe de l'iode au brome, puis au chlore.

Dans cette partie, nous avons interprété les propriétés optiques des pérovskites mixtes de formule $(R-NH_3)_2PbZ_{4(1-x)}Y_{4x}$ à l'aide d'un modèle issu de la physique des semiconducteurs inorganiques. Nous avons démontré que ces pérovskites mixtes pouvaient être considérées comme des alliages pseudo-binaires au même titre que les alliages semiconducteurs inorganiques. Le modèle nous a permis en outre d'obtenir une description précise des effets excitoniques : on trouve que les excitons s'étendent sur plusieurs cellules unitaires et présentent un rayon de Bohr beaucoup plus grand que les liaisons Pb-Pb, ce qui valide le modèle de Wannier des excitons. Connaître précisément les propriétés des excitons est primordial dans le cadre d'applications telles que les lasers, qui exploitent l'émission excitonique.

2 Activation des pérovskites par un fluorophore

Grâce à leurs propriétés excitoniques, les pérovskites hybrides 2D présentent un grand potentiel pour les applications optoélectroniques [MitziSc1995], notamment pour les applications qui exploitent leur émission. Une autre propriété importante des pérovskites 2D est la flexibilité de la partie organique, qui permet d'envisager une fonctionnalisation de cette dernière. Le rôle de la partie organique, qui est optiquement inerte, est de réaliser la cohésion structurale et de permettre la bonne cristallinité des couches de pérovskites (la partie organique est en quelque sorte le « squelette » du cristal moléculaire). La partie organique la plus utilisée est le phényléthylammonium [KawanoJPCC2014], c'est celle qui donne les propriétés optiques les plus reproductibles. Beaucoup d'études ont été menées en modifiant la structure de la partie organique pour optimiser les propriétés de luminescence [IshiharaPRB1990, KitazawaSCT2005, KaganScience1999, ZhangAM2009], la rugosité des couches de pérovskites [ZhangMat2010] et leur photostabilité [WeiJPDAP2013] tout en gardant la structure 2D de ces pérovskites. Dans l'optique d'augmenter la stabilité de ces couches dans le temps, des

groupements organiques ont été intégrés (avec un certain succès) dans la structure tels que les groupements hétérocycliques et fluophényles. [KawanoJPCC2014, WeiJPDAP2013, KitawawaMRSSP1999, WeiOE2012].

Les pérovskites absorbent relativement peu par rapport aux composés moléculaires (comme la plupart des molécules inorganiques) [YuCS2011], en particulier du fait d'une partie organique inerte optiquement. Nous avons estimé le coefficient d'absorption molaire des pérovskites 2D autour de $50 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (la molarité est calculée sur la base du nombre de motifs monomères contenant un atome de plomb du cristal 2D). Dans ce contexte, une idée originale consiste à fonctionnaliser la pérovskite en ajoutant une fonction optique active dans sa partie organique, adaptée pour l'application voulue, afin d'augmenter son rendement quantique. Dans les OLEDs, cela peut permettre d'augmenter l'efficacité de luminescence de ces dispositifs. Pour les dispositifs photovoltaïques également, il est intéressant d'étudier l'amélioration de l'absorption du rayonnement lumineux pour pouvoir absorber sur tout le spectre du visible et du proche infrarouge avec une meilleure efficacité. L'objectif de ce travail est d'incorporer dans la partie organique des pérovskites 2D des absorbants UV efficaces qui possèdent des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^4 - $10^5 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et dont la longueur d'onde d'émission puisse autoriser le transfert d'énergie vers les excitons confinés dans la partie inorganique. Dans cette configuration, l'absorbant UV joue le rôle d'antenne collectrice : une nano-antenne, et la pérovskite joue le rôle de matériau actif émettant de la lumière, comme représenté schématiquement sur la **Figure 3.14**. Cet effet d'antenne fut décrit pour la première fois par S. I. Weissman [WeissmanJCP1942] en 1942.

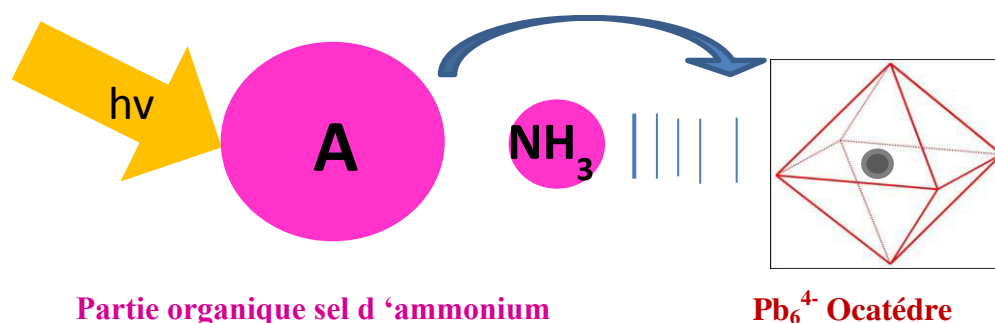


Figure 3.14 : Schéma décrivant le concept de nano-antenne et l'interaction entre la partie organique et l'octaèdre de la partie inorganique

L'introduction d'absorbants dans la structure de la pérovskite a déjà fait l'objet de recherches par plusieurs équipes dans le monde. Le pionnier de ces expériences est D.B Mitzi qui s'est intéressé aux pérovskites iodées [MitziIC1999] et chlorées [ChondroudisCM1999] à base de quaterthiénylméthylammonium pour augmenter les propriétés de conduction des charges en vue des applications OLEDs. La luminescence observée dans les pérovskites chlorées, est essentiellement due au quaterthiophène et la pérovskite n'émet pas. Pour les pérovskites iodées, un transfert d'électron se produit, oxydant l'ion iodure, ce qui éteint complètement la luminescence. D'autres fluorophores ont été intégrés dans la structure de la pérovskite : le naphtalène a été étudié par M. Era [EraCPL1998, EraTSF1998], K. Ema [EmaPRL2008] et K.

Morimoto [MorimotoJP2010], l'azobenzène qui a été étudié d'une manière intensive par M. Era [Era1998, EraCL1997, EraTSF2011], le pyrène par M. Braun [BraunCPL1999], le polyacétylène par J. Hua [HuaMacroMol2005], le N-(3-Aminopropyle) imidazole par Y.Y. Li [LiCM2006] et dernièrement un dérivé du naphthalène, le naphta-méthyl ammonium par G.C Papavassiliou [PapavassiliouZN1999, PapavassiliouJL2014]. Tous ces travaux ont mis l'accent sur le transfert d'énergie qui s'est produit (parfois) des bandes excitoniques inorganiques de la pérovskite (en particulier la pérovskite à base de PbBr_2) vers les états d'énergie (T_1 , S_1) des sels d'ammonium à base de ces fluorophores. Ils ont aussi démontré la préservation de la structure 2D de ces pérovskites avec différents degrés de cristallinité grâce à des mesures de diffraction X. Des mécanismes ont été proposés pour valider ce transfert. D'autres études se sont intéressées aux pérovskites à base de chlore, avec incorporation d'un colorant bleu N-(2-aminoéthyle)2-hydroxybenzamide [SakaiJL2010] présentant un état excité dû à une réaction de transfert de proton intramoléculaire, ou d'un transporteur de trous à base de carbazole pour moduler les propriétés de conduction [EraCAP2005, EraOE2013]. L'équipe de N. Kawano [KawanoJPCC2012] a émis l'hypothèse de la possibilité de résonance entre les excitons de type Wannier dans les pérovskites mixtes à base de $\text{PbBr}_x\text{I}_{4-x}$ et les excitons de Frenkel du naphtaméthyl ammonium incorporé comme fluorophore. Tous ces travaux montrent ou suggèrent un transfert d'énergie de la pérovskite vers le fluorophore, mais à notre connaissance, aucune étude n'a mis en évidence un transfert d'énergie du fluorophore vers la pérovskite.

2.1. Choix du couple fluorophore /pérovskite

Pour introduire les absorbants dans la pérovskite, le choix des chromophores doit répondre à des conditions drastiques.

2.1.1 Niveaux d'énergie

Il est essentiel que le couple fluorophore /pérovskite soit énergétiquement compatible. Cette compatibilité se traduit par un recouvrement spectral partiel entre le spectre d'émission du donneur avec le spectre d'absorption de l'accepteur (voir **Figure 3.15**). Elle peut être caractérisée par l'intégrale de recouvrement J . C'est la capacité de la pérovskite à absorber l'énergie provenant du fluorophore à une longueur d'onde donnée.

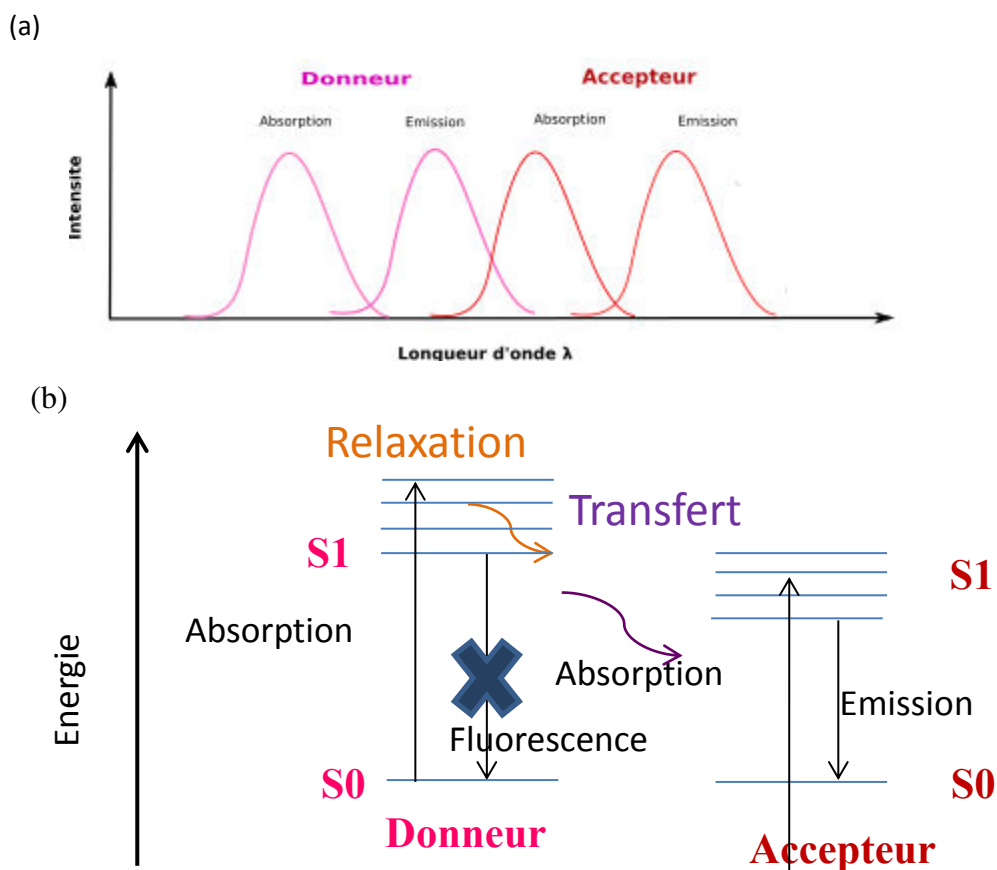


Figure 3.15 : (a) Recouvrement spectral entre l'accepteur et le donneur.
 (b) Compatibilité énergétique : diagramme de Jablonski montrant les niveaux énergétiques et les transitions énergétiques du donneur et de l'accepteur

Le diagramme présenté dans la **Figure 3.15 (b)** présente les niveaux d'énergie des deux composants, donneur et accepteur. Pour que le transfert puisse avoir lieu, il faut que le donneur absorbe la lumière et qu'il transfère son énergie à l'accepteur (le donneur alors n'émet pas de fluorescence). L'émission se fait à la longueur d'onde de l'accepteur.

Le choix de la pérovskite s'est orienté vers le bromure de phényléthylammonium PEPB. C'est l'une des plus prometteuses pour des applications optoélectroniques, notamment à cause de sa forte émission de lumière verte [WeiJPDAP2013, ZhangAM2009, ZhangJMC2011] (la longueur d'onde verte est intéressante pour les lasers). De plus, elle possède une longueur d'onde d'absorption (vers 400 nm) qui peut être compatible avec un choix de fluorophores peu encombrants.

2.1.2 Encombrement stérique :

L'obtention d'une structure de pérovskite 2D réclame des contraintes d'encombrement stérique de la partie organique (comme vu au paragraphe 1 du chapitre 1). Bien que cette partie organique soit optiquement inerte, elle est importante car elle influence la partie inorganique par le biais des forces exercées sur les octaèdres en les déformant. [SourisseauCM2007, SourisseauIC2007].

La partie organique du fluorophore ne doit pas être trop grande ni trop petite. En effet, deux parties organiques doivent avoir la taille de l'espace entre deux feuillets inorganiques dans la dimension perpendiculaire aux feuillets inorganiques. Cette contrainte n'est pas trop forte, mais elle suppose tout de même des molécules ayant un pseudo-axe.

Plus contraignant, la projection de la partie organique ne doit pas non plus dépasser la surface carrée d'un octaèdre inorganique [ZhangJMC2011].

Enfin, il est aussi nécessaire d'avoir un bras espaceur (une chaîne alkyle) dans le fluorophore. [MitziJCSDT2001] La longueur de la chaîne détermine la distance entre les parties organique et inorganique, mais aussi son orientation dans l'espace, modulant ainsi la déformation des octaèdres. C'est ainsi que les propriétés d'émission des pérovskites 2D dépendent sensiblement de cette longueur de la chaîne alkyle : l'équipe a déterminé expérimentalement par exemple que la longueur idéale de la chaîne alkyle est $n=1$ pour le cyclohexane et $n=2$ pour le phényle [ZhangAM2009].

Le dernier critère qui doit être vérifié par cette partie organique est la flexibilité. En effet, elle doit avoir une bonne flexibilité, c'est-à-dire une capacité à se déformer autour des liaisons présentes dans ces molécules.

2.1.3 Contrainte liée à l'interdiction du transfert d'électron photo-induit

Un transfert d'électron photo-induit (PET : Photo-induced Electron Transfer), lorsqu'il intervient, peut être responsable de l'extinction de la fluorescence. Il met à profit l'exaltation des propriétés redox des entités chimiques à l'état excité [Lakowitz1999]. Dans notre cas de figure, ce type de transfert doit être inhibé, ce qui est d'autant plus délicat que le caractère oxydo-réducteur de la partie inorganique constituant la pérovskite peut favoriser ce transfert.

Bilan : Pour choisir le fluorophore, il est donc essentiel de s'intéresser à ses propriétés physiques et optiques. Un bon fluorophore doit avoir un coefficient d'extinction molaire ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$) le plus élevé possible, une photostabilité élevée et un temps de vie raisonnablement long. Enfin, l'état excité ne doit être ni trop oxydant, ni trop réducteur.

2.1.4 Identification de fluorophores adaptés

Le choix s'est porté sur une famille de fluorophores bien définis : les naphthalimides [MartiJL1996]. Ces molécules possèdent une structure insaturée, légèrement déficitaire en électrons [CacialliAPL1998], un gap d'énergie large [SwensenJPE2011, KoechOL2010] et un faible potentiel de réduction [OzdemirDP2010]. Elles présentent un grand intérêt pour les applications dans l'optoélectronique, elles sont souvent utilisées comme transporteur d'électrons pour les OLEDs [GrabchevJMC2000]. Leurs propriétés sont dues à leur structure intrinsèque, notamment la présence de la double liaison de la fonction imide, ainsi que les deux groupements carbonyles qui induisent un caractère faiblement déficitaire. Cette fonction imide est

extrêmement robuste et présente une grande stabilité thermique et photochimique [KaramanchevaDP1998]. Leurs propriétés d'émission de fluorescence peuvent varier en fonction du solvant utilisé.

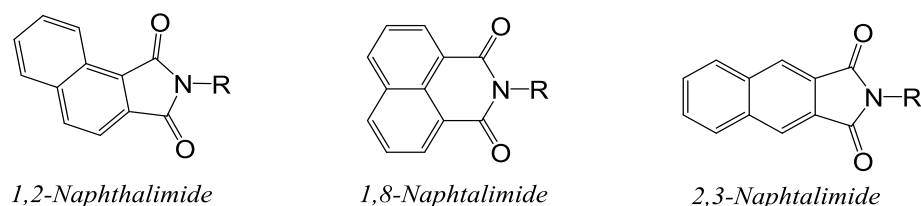


Figure 3.16 : Structure de trois naphthalimides

Notre choix s'est focalisé sur les naphthalimides non fonctionnalisés. Ces fluorophores sont connus pour leurs propriétés d'absorption. Ils peuvent jouer le rôle d'une antenne à photons et transférer leur énergie à une autre molécule [AbadJOC2005]. Une autre propriété intéressante est la facilité de leur synthèse.

Les naphthalimides présentent une fluorescence induite par la transition $\pi-\pi^*$ de l'état singulet [BarrosJPPAC1997]. Le temps de vie de fluorescence et la position des bandes d'absorption sont sensibles au solvant, à la nature du groupement R, à la position du groupe dicarboximide sur le noyau naphthalène [WintgensJCSFT1994], ainsi qu'à l'interaction de l'orbitale du naphthalène avec les électrons n ou π de l'imide [BarrosJPPAC1993].

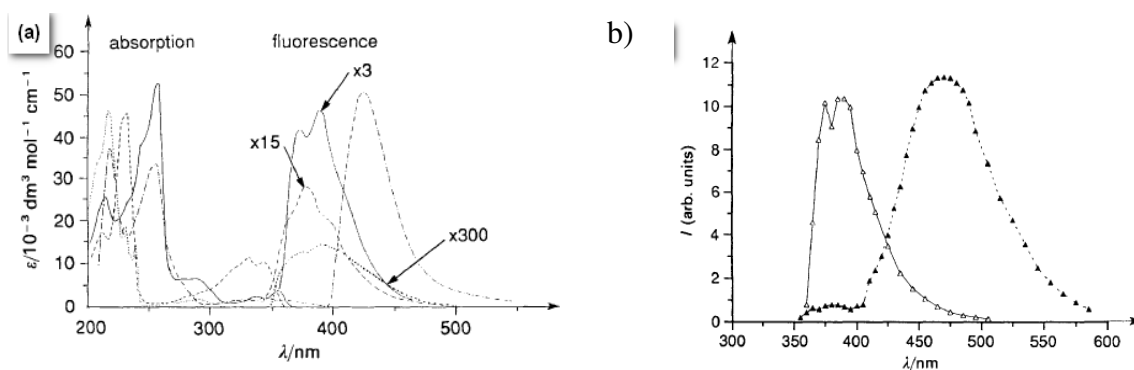


Figure 3.17: (a) Spectres d'absorption et de fluorescence, (b) Phosphorescence de plusieurs naphthalimides ((...) N-méthylphthalimide, (-.-) N-méthyl-1,2 naphthalimide, (-) N-méthyl-2,3- naphthalimide et (----) N-méthyl-1,8 naphthalimide) en solution dans l'acétonitrile.

[WintgensJCSFT1994].

De la phosphorescence, émission provenant de l'état triplet, peut être observée dans un système contenant des naphthalimides en présence d'un atome lourd [BarrosJPPAC1993]. En effet, la présence d'un atome lourd comme le plomb mélange les états singulet et triplet par couplage spin-orbite, modifiant ainsi les règles de sélection des transitions optiques [WintgensJCSFT1994]. La longueur d'onde de la phosphorescence varie selon le composé de naphthalimide considéré : pour les composés 1,8-naphthalimides, on observe l'émission sur

une gamme de longueurs d'onde entre 500 nm et 640 nm (des valeurs propres au solvant acétonitrile et avec R = méthyl) ; la 2,3-naphthalimide émet entre 490 nm et 560 nm (dans l'acétonitrile et R = méthyl). [WintgensJCSFT1994].

La **Figure 3.18** présente schématiquement les deux cas de transition possible du noyau naphthalimide : cas de la fluorescence et cas de la phosphorescence en présence d'un atome lourd.

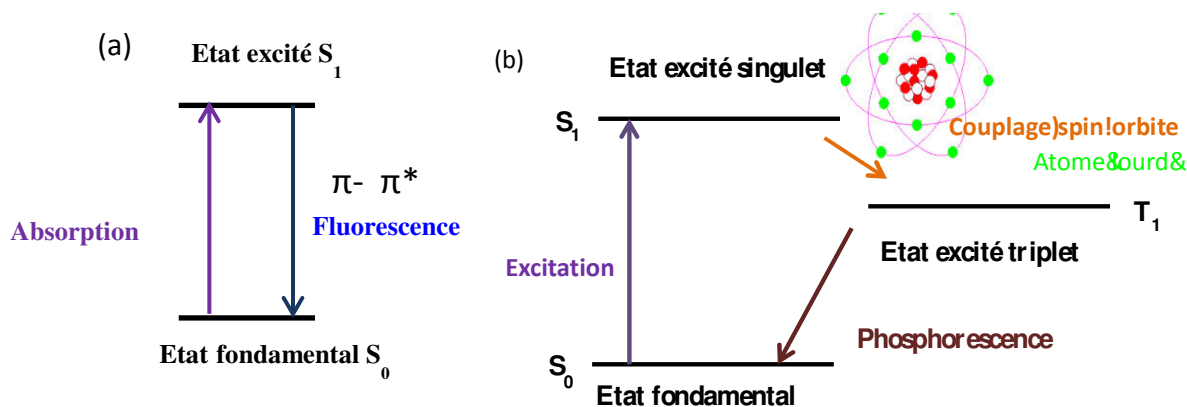
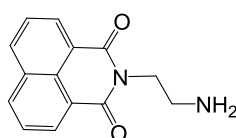


Figure 3.18 : Fluorescence et phosphorescence des naphthalimides

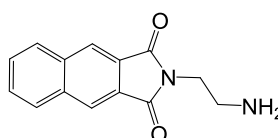
a) fluorescence induite par une transition $\pi-\pi^*$

b) Phosphorescence de l'état triplet en présence de l'atome lourd

Dans la suite, on va s'intéresser en particulier à deux types de fluorophores : le N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, appelé NAPH, et le N-(2-aminoéthyl)-2,3-naphthalimide, appelé NAAH car ils répondent aux critères requis. D'une part, les spectres d'émission de ces fluorophores montrent une émission entre 340 nm et 460 nm (cette émission varie selon le solvant et la nature du groupement R fonctionnalisant l'atome d'azote) [WintgensJCSFT1994]. D'autre part, les spectres d'absorption présentent un chevauchement avec le spectre d'absorption de la pérovskite bromée. Un critère supplémentaire, que l'on aurait pu ajouter dans la liste des conditions de choix, est la disponibilité dans le commerce des réactifs précurseurs, tels que l'anhydride 2,3-naphthalènedicarboxylique et l'anhydride 1,8-naphthalène dicarboxylique.



NAPH



NAAH

Figure 3.19 : Structures des 2 naphthalimides cibles

2.2. Synthèse des pérovskites à base de fluorophore

Nous avons choisi de synthétiser des structures pérovskites à partir de deux types de fluorophores : le fluorophore N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, appelé par la suite NAPH, et le fluorophore N-(2-aminoéthyl)-2,3-naphthalimide, noté NAAH. Il faut d'abord synthétiser les fluorophores, puis synthétiser les sels d'ammonium correspondants, et ensuite former les pérovskites lors du dépôt par spin-coating d'une solution contenant ces sels d'ammonium et le sel de plomb ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Les dépôts réalisés seront caractérisés par spectroscopie d'absorption et d'émission.

2.2.1 Pérovskites à base de NAPH

a) Synthèse du fluorophore NAPH

La première étape de ce protocole est la synthèse du 2-phthalimini-1-BOC-aminoéthane (NAPH-BOC) suivant la réaction décrite sur la **Figure 3.20**. L'anhydride 1,8-naphtalène dicarboxylique (2.69 g, 13.6 mmol), la triéthylamine (3.7 mL, 26.6 mmol, 2 équivalents) et le N-BOC-éthylènediamine (2.49 g, 15.5 mmol, 1.14 équivalent) sont successivement introduits dans un ballon contenant 30 mL de dichlorométhane. Nous avons choisi de protéger un des groupements amine par un groupe BOC (benzyloxycarbonyl) afin de ne pas produire de mélanges qui pourraient s'avérer préjudiciables au rendement de cette étape.

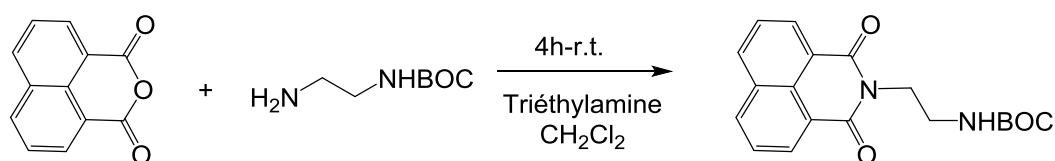


Figure 3.20 : Synthèse du NAPH-BOC

Le milieu initialement incolore devient brun jaune au cours de la réaction.

Après 4 heures d'agitation à température ambiante, la réaction est hydrolysée par une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0.01 N afin de protoner la triéthylamine qui passe alors en milieu aqueux. L'utilisation d'une solution d'acide peu concentrée permet d'éviter la déprotection du carbamate en fonction amine. Afin de faciliter la décantation, de l'acétate d'éthyle est ajouté au milieu. Les phases aqueuse et organique sont séparées.

La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est placé dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique, puis est séché sous vide pendant 3 jours. Le NAPH-BOC sous forme de poudre blanche est obtenu avec un rendement de 36%.

Des caractérisations RMN sont faites pour vérifier la structure et la pureté des produits obtenus. Nous avons utilisé l'appareil de RMN de l'Institut d'Alembert et du PPSM de l'ENS Cachan : c'est un ECS400 de JEOL, qui possède un champ magnétique B_0 fixé 9.39 T et qui fonctionne à la fréquence proton de 400 MHz. Il est équipé d'une sonde large bande qui

permet l'observation des noyaux ^1H / ^{19}F et de l'ensemble des noyaux dont la fréquence de résonance est comprise entre celle de l'argent et du phosphore.

L'analyse RMN du spectre proton ^1H est montrée dans la **Figure 3.21**: on voit trois pics dans la zone 8-9 ppm avec un rapport d'intégration : 1/1/1, qui confirment la présence des H aromatiques du naphthalène. Les pics correspondants à la chaîne alkyle se trouvent quant à eux entre 1 et 5 ppm. Le ratio 1/1 entre la partie naphthalène et les pics des CH_2 de la chaîne alkyle confirme la structure de la molécule.

Le spectre RMN du carbone ^{13}C , montré sur la **Figure 3.22**, sert à identifier les différents atomes de carbone présents dans la molécule. Sur le spectre carbone de NAPH-BOC, on retrouve l'ensemble des pics de la molécule sans aucun pic supplémentaire hormis le pic à 77.1 ppm correspondant au chloroforme non deutéré résiduel. L'analyse des spectres RMN confirme donc la structure moléculaire du composé obtenu et sa pureté.

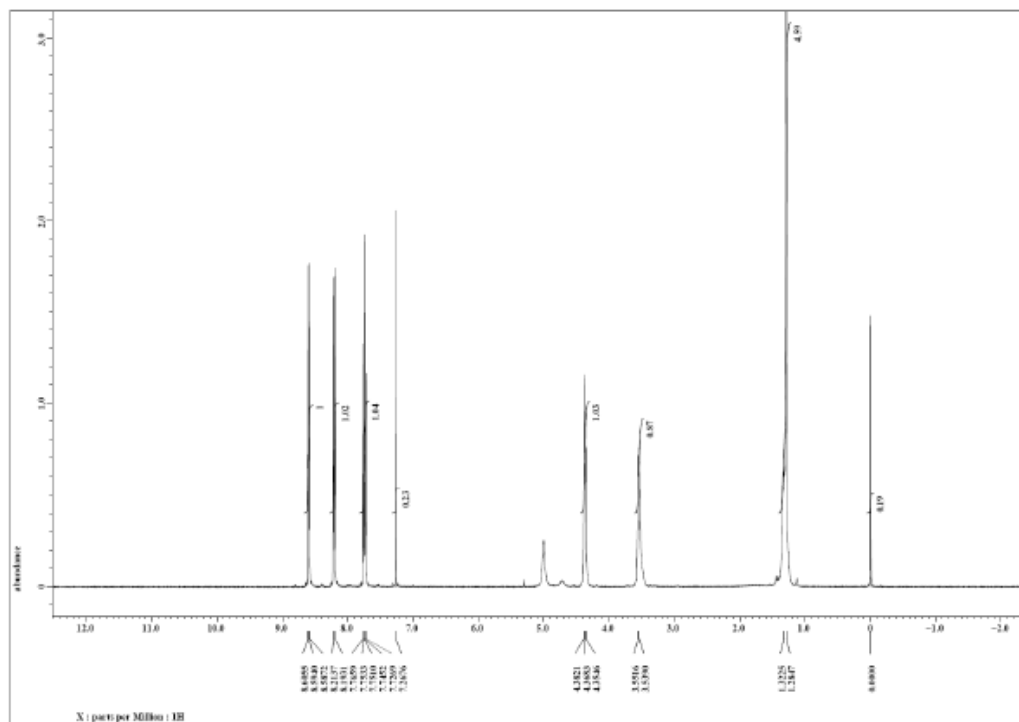


Figure 3.21 : Spectre RMN ^1H du NAPH-BOC dans le CDCl_3 .

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ): 8.60 (d, 5.0Hz, 2H; ArH), 8.20(d, 8.2 Hz, 2H; ArH), 7.54(dd, 5.0 et 8.2 Hz, 2H; ArH), 4.37(t, 5.2Hz, 2H; CH_2N), 3.54(large s, 2H; CH_2N), 1.28(s, 9H, CH_3).

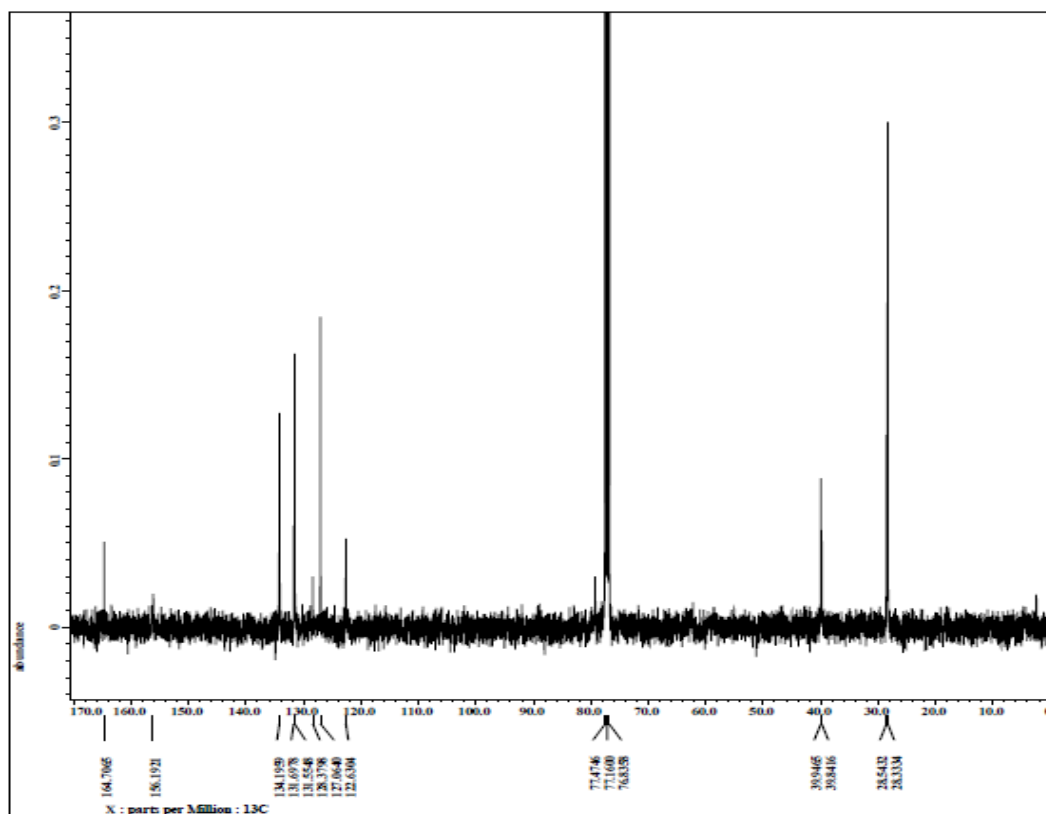


Figure 3.22: Spectre RMN ^{13}C du NAPH-BOC dans le CDCl_3 .

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ): 164.7 (2 x $\text{C}=\text{O}$), 156.2 ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 134.2, 131.7, 127.1 (3 x $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 128.4, 122.6 (2 x C_{Ar}), 77.5 ($\text{C}-\text{O}$), 39.9, 39.8 (2 x CH_2N), 28.3 (CH_3).

b) Synthèse des sels d'ammonium NAPX

Pour la fabrication des sels, l'amine BOC se déprotège en milieu acide, puis se protone. Trois acides ont été utilisés : l'acide iodohydrique HI, l'acide bromohydrique HBr et l'acide chlorhydrique HCl. L'ajout de l'acide se fait goutte à goutte à 0°C sur une solution de NAPH-BOC contenant 1.5 g de produit dans 100 mL le dichlorométhane. On observe un précipité blanc qui se forme donnant naissance au composé NAPX (X est un halogène : I, Br ou Cl) selon la réaction décrite **Figure 3.23** :

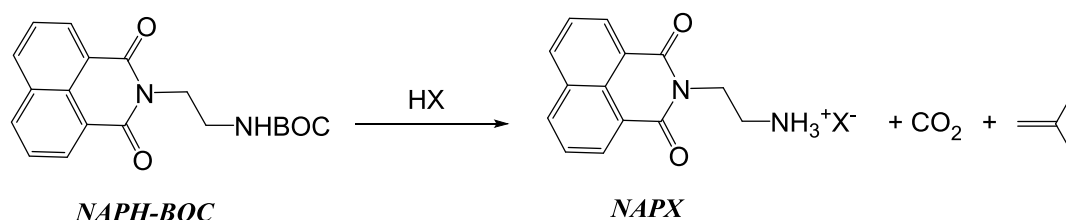


Figure 3.23 : Déprotection de NAPH-BOC

Après la formation des sels d'ammonium, une étape de lavage avec le n-pentane est nécessaire. Les poudres obtenues sont séchées à l'aide d'une rampe à vide sous 2 mbar.

c) Synthèse des pérovskites à base de NAPH : NAPPX

Les précurseurs de pérovskite, l'halogénure d'ammonium et le sel de plomb correspondant, sont mis en solution avec un ratio 2 : 1 dans 10 mL de DMF à une concentration massique de 10% :

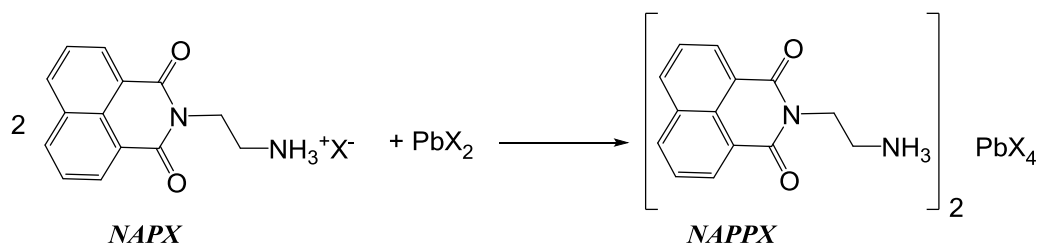


Figure 3.24 : Réaction de formation de la pérovskite NAPPX

Après la préparation des solutions de pérovskite, le dépôt se fait par spin-coating sur un substrat de quartz préalablement préparé selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.2.1 du chapitre 2. Les paramètres utilisés pour obtenir une épaisseur de 50 nm de la couche de pérovskite sont : accélération = 2000 rpm.s⁻¹, vitesse de rotation = 2000 rpm, durée de dépôt = 30s. Un recuit du film obtenu après le spin-coating a été réalisé en plaçant l'échantillon sur une plaque chauffante à 95°C pendant 1 min.

d) Caractérisation des couches de NAPPX par absorption et photoluminescence

• **Absorption** :

L'analyse des couches obtenues par spin-coating par spectrométrie UV/VIS nous permet de voir si la pérovskite a pu s'auto-organiser. La **Figure 3.25** montre les spectres d'absorption des couches de NAPPX, avec X = I, Br, Cl.

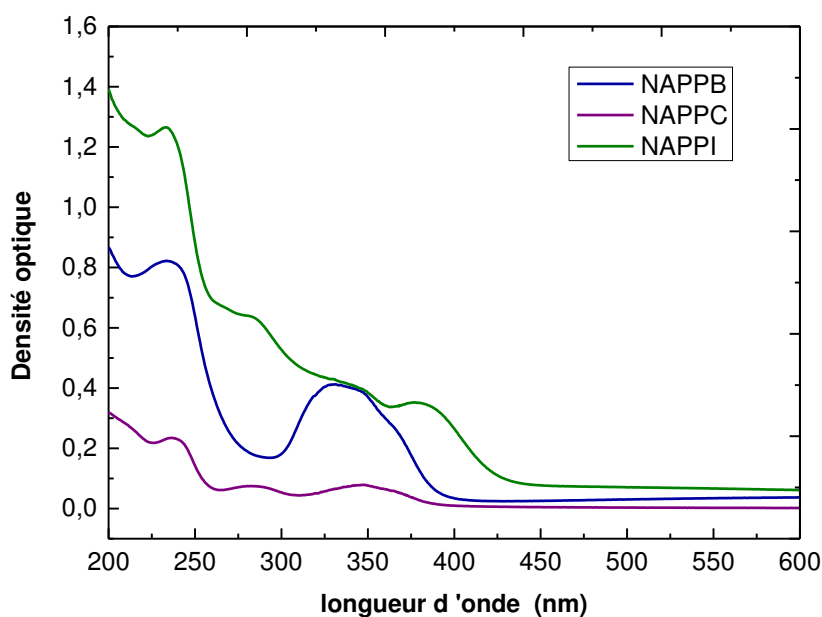


Figure 3.25 : Spectres d'absorption des couches minces de NAPPX(X=I, Br, Cl)

Les spectres d'absorption des trois échantillons ne montrent aucun des pics caractéristiques des pérovskites, attendus vers 520 nm, 400 nm et 340 nm pour les pérovskites iodées, bromées et chlorées respectivement (voir paragraphe 1.2 de ce chapitre): la pérovskite ne s'est vraisemblablement pas auto-organisée.

Les différents pics observés entre 200 nm et 400 nm peuvent correspondre à des bandes d'absorption de NAPH (voir **figure 3.17**) [Wintgens,JCSFT1994].

• Photoluminescence

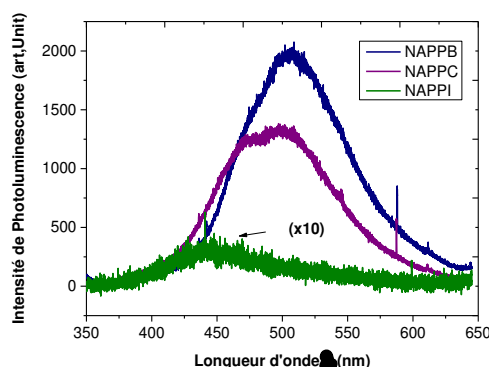


Figure 3.26 : Spectres de photoluminescence à température ambiante des couches minces de NAPPX (X=I, Br, Cl). $\lambda_{exc} = 325$ nm.

La **Figure 3.26** montre les spectres de photoluminescence des couches de NAPPX avec X = I, Br, Cl, excités avec la raie à 325 nm d'un laser HeCd avec une puissance incidente de 200 μ W.

On n'observe pas de pics de PL vers 520 nm, 400 nm, et 340 nm pour NAPI, NAPPB et NAPPC respectivement, confirmant que la pérovskite ne s'est apparemment pas auto-organisée avec ce fluorophore. Par conséquent, on a vraisemblablement seulement déposé du NAPX sur le substrat de quartz.

Les couches minces de NAPPB et NAPPC montrent des pics larges d'émission centrés à 505 nm et à 495 nm respectivement. La fluorescence des naphthalimides se trouve plutôt vers 350-450 nm (voir **figure 3.17**), donc ces pics de PL, faibles en intensité, viennent plutôt de la phosphorescence des états triplets des naphthalimides, qui se trouvent à plus basse énergie. Observer la phosphorescence est une hypothèse plausible puisque le naphthalimide se trouve en présence d'un atome lourd (le plomb) dans la pérovskite. Le fait de ne pas observer de fluorescence venant de l'état singulet de NAPH pourrait indiquer qu'il se produit en plus dans cette molécule un transfert d'électron photo-induit qui oxyde l'ion iodure de la pérovskite.

e) Bilan

Malgré le fait que ce fluorophore NAPH réponde a priori aux critères nécessaires pour mettre en évidence l'effet de nano-antenne dans les pérovskites, la pérovskite ne s'est pas formée. Deux critères peuvent être remis en cause : la structure moléculaire de NAPH est probablement trop volumineuse, son encombrement stérique n'a pas permis à la pérovskite de s'auto-organiser ; NAPH possède un pouvoir oxydant, notamment vis-à-vis des pérovskites iodées.

Nous nous sommes donc intéressés à un autre fluorophore, appartenant à la même famille mais présentant une structure linéaire : le N-(2-aminoéthyl)-2,3-naphthalimide, noté par la suite NAAH.

2.2.2 Pérovskites à base de NAAH

Le choix s'est orienté vers le N-(2-aminoéthyl)-2,3-naphthalimide, noté NAAH, car ce fluorophore présente un encombrement stérique plus faible que NAPH et une structure linéaire, qui faciliteront son intégration dans la structure de la pérovskite, tout en possédant un spectre d'émission (fluorescence) dans une gamme de longueurs d'onde entre 374 nm et 393 nm (**figure 3.17**). Comme la gamme d'émission des 2,3-naphthalimides peut se chevaucher avec celle de la pérovskite PEPB, ce fluorophore s'avère une molécule cible intéressante.

a) Synthèse du fluorophore NAAH

Dans un ballon de 100 mL, 2.5 g (11.7 mmol) de mono-N-BOC-éthylènediamine et 3.09 g (11.7 mmol) de l'anhydride 2,3-naphthalène dicarboxylique sont mis en suspension dans 50 mL d'éthanol (comme dans le paragraphe précédent, on protège le groupement amine par un groupe BOC). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une heure. Le produit obtenu est filtré et recristallisé dans l'éthanol. Le N-(2-éthyl-NH-BOC)-2,3 naphthalimide, appelé NAAH-BOC (**figure 3.27**) (0.5g) est séché sous une rampe à vide puis stocké dans un dessiccateur. Le rendement de la réaction est de 9%.

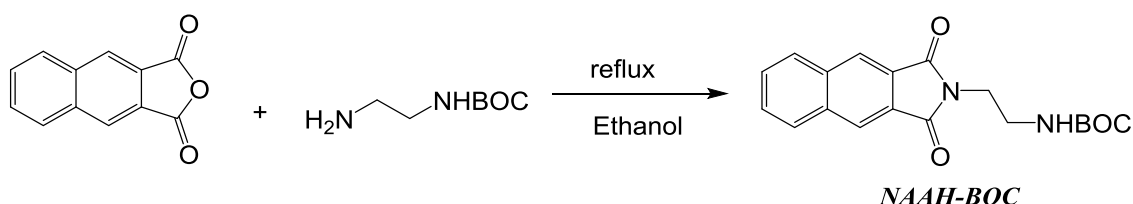


Figure 3.27 : Synthèse du NAAH-BOC

Une analyse RMN (9.3 T, CDCl₃) est faite pour vérifier la structure du produit obtenu.

Les spectres RMN des **figures 3.28** et **3.29** confirment la structure de NAAH-BOC. Sur le spectre proton ¹H, les trois massifs dans la zone 7.5-8.5 ppm avec un rapport d'intégration : 1/1/1 sont caractéristiques du naphthalène. Entre 1 et 4 ppm, on retrouve les massifs correspondants à la chaîne alkyle. Le ratio 1/1 entre la partie naphthalène et les pics des CH₂ de la chaîne alkyle confirment la structure de la molécule.

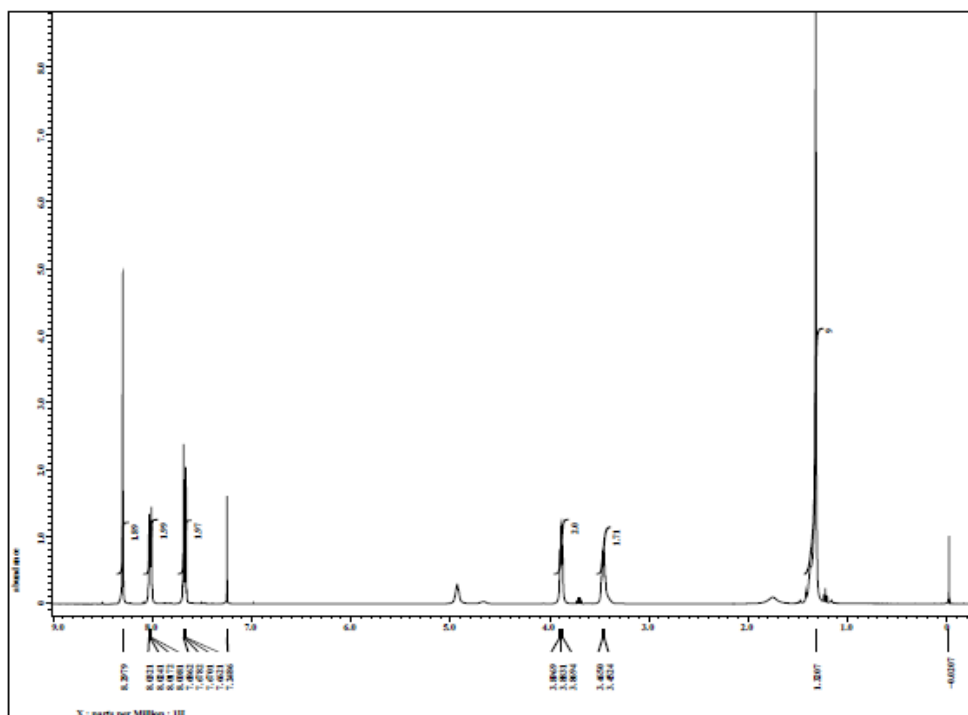


Figure 3.28 : Spectre RMN ^1H de NAAH-BOC dans le CDCl_3 .

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (400MHz, CDCl_3 , δ): 8.30 (s, 2H, H_{Ar}), 8.03(dd, 3.2 et 6.2 Hz, 2H; H_{Ar}), 7.68 (dd, 3.2 et 6.4Hz, 2H, H_{Ar}), 3.90 (t, 5.6 Hz, 2H, CH_2N), 3.46(d, 5.2 Hz, 2H, CH_2N), 1.32(s, 3H, CH_3).

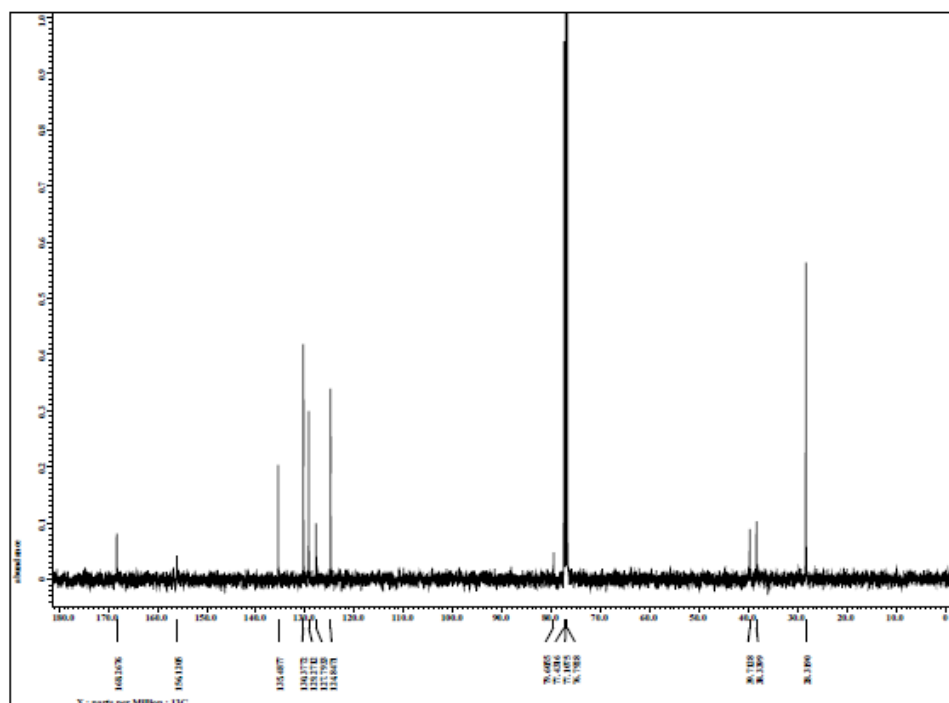


Figure 3.29 : Spectre RMN ^{13}C du NAAH-BOC dans le CDCl_3 .

$\text{RMN } ^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 168.3 (2 x $\text{C}=\text{O}$), 156.1 ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 135.5 et 127.8 (C_{Ar}), 130.4, 129.3 et 124.8 (3 x $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 77.4 ($\text{C}-\text{O}$), 39.71 et 38.3 (2 x CH_2N), 28.3 (3 x CH_3).

La **Figure 3.30** montre le spectre d'absorption de NAAH-BOC en solution dans le DMF. On observe trois bandes d'absorption à 360 nm, 340 nm et 290 nm, qui se trouvent situées dans des gammes de longueurs d'onde légèrement décalées mais proches de celles rapportées dans la littérature pour des composés analogues (même entité fluorogénique) [WintgensJCSFT1994] (**Figure 3.17**). Ce résultat peut-être expliqué par la solvatochromie de la molécule (influence du solvant sur la position énergétique des bandes d'absorption) [WintgensJCSFT1994]). Ainsi, en passant d'un solvant apolaire à polaire, on observe un effet hyperchrome sur la bande à 290 nm, tandis que les bandes à 340 et 360 nm subissent un effet hypsochrome. Dans le cas de la 2,3-naphtalimide, la nature du solvant utilisé affecte également la valeur du coefficient d'extinction molaire. Il existe des petites différences entre ce spectre et celui présenté dans la référence [WintgensJCSFT1994] (**figure 3.17**) concernant les rapports d'intensité des différentes bandes d'absorption : sur la **figure 3.30**, on trouve des ratios pour $\lambda = 290 \text{ nm} / 340 \text{ nm} / 360 \text{ nm}$ respectivement de l'ordre de 3/1/1.5, alors que dans la référence [WintgensJCSFT1994], ces ratios sont de l'ordre de 2.6/1/1.5 dans l'acétonitrile. Apparemment ces rapports sont aussi variables en fonction du solvant dans lequel la molécule est diluée.

On note de plus sur le spectre de la **figure 3.30** que la position des pics d'absorption de NAAH-BOC est favorable pour qu'un transfert d'énergie vers les pérovskites bromées puisse avoir lieu, nous focaliserons donc notre attention sur les pérovskites bromées dans la suite.

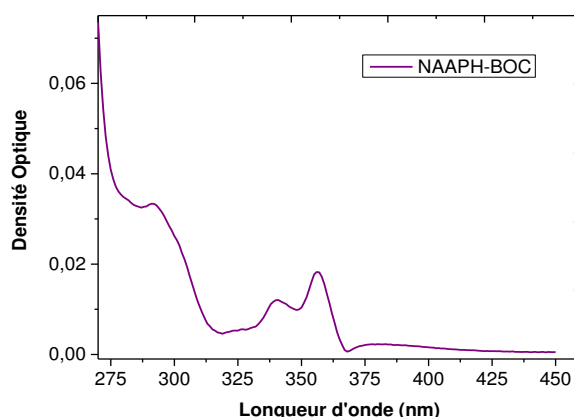


Figure 3.30 : Spectre d'absorption de NAAH-BOC 0,01M dans le DMF à température ambiante.

b) Synthèse du sel d'ammonium NAAB :

La synthèse du sel d'ammonium NAAB se fait selon la réaction suivante de déprotection et protonation du NAAH-BOC (**Figure 3.31**) :

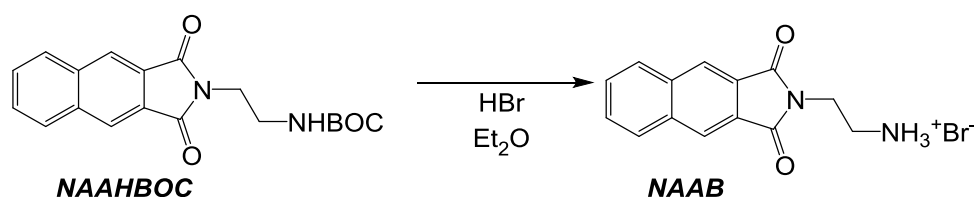


Figure 3.31 : Déprotection et protonation du NAAH-BOC

Au NAAH-BOC (0.5g, 0.0014 mmol) en solution dans 100 mL d'éther diéthylique est ajouté un excès d'acide bromhydrique (~40%) (183μL, 1.6 mmol) pendant une heure à 0°C. Le produit (0.284 g) obtenu est filtré puis séché sous vide. L'emploi d'un léger excès d'acide permet de s'assurer que toute l'amine protégée a été transformée en bromure d'ammonium. Le rendement de la réaction de 57%.

La pureté du sel obtenu a été vérifiée par spectroscopie RMN ^1H (**figure 3.32**). Par comparaison avec le spectre du produit de départ de la **figure 3.28**, on observe à la fois la disparition du pic caractéristique du groupement protecteur BOC vers 1 ppm et l'apparition d'un pic à 7.86 ppm attribué à l'ammonium.

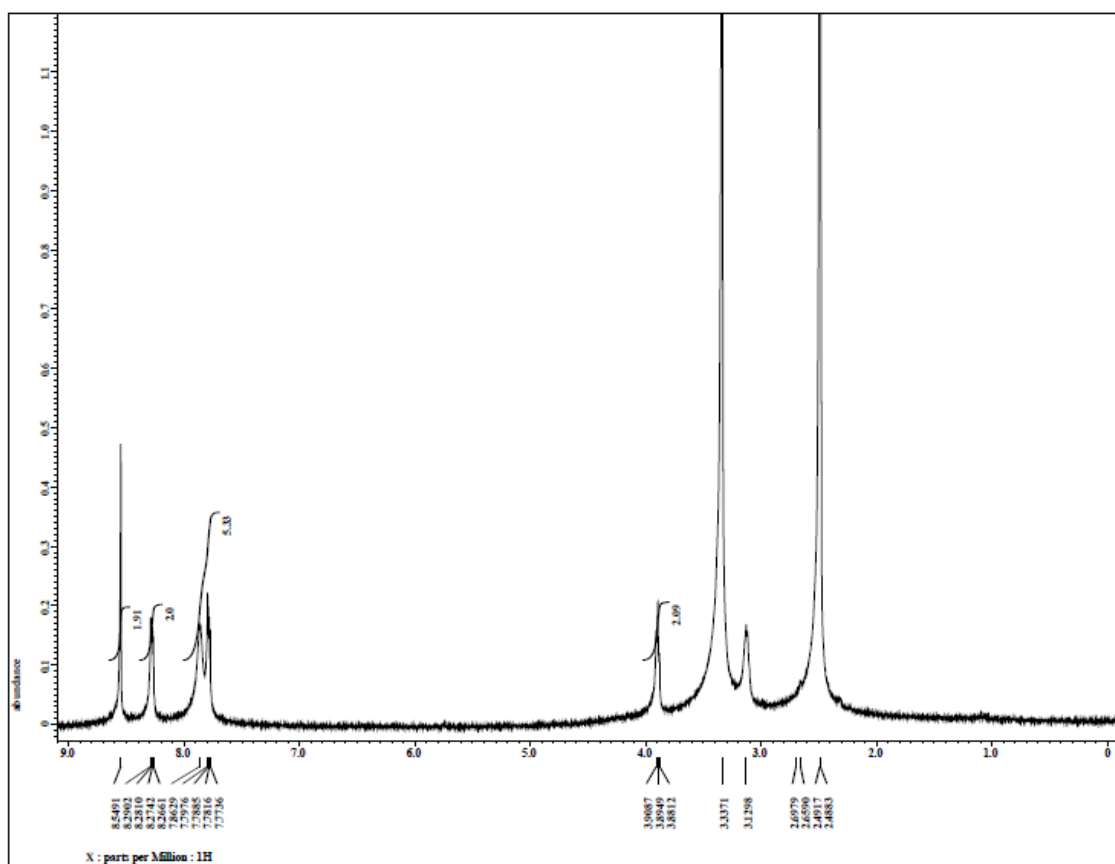


Figure 3.32 : Spectre RMN ^1H de NAAB dans le DMSO.

RMN ^1H (400MHz, DMSO, δ): 8.55 (s, 2H, H_{Ar}), 8.27 (dd, 3.7 et 6.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.86 (large s, NH_3^+), 7.78 (dd, 3.7 et 6.4, 2H; H_{Ar}), 3.89 (t, 5.0 Hz, 2H, NCH_2), 3.12 (large s, 2H, NCH_2).

c) Synthèse de la pérovskite bromée à base de NAAH : NAAPB

Pour réaliser la pérovskite NAAPB, nous préparons une solution 10% en masse dans le DMF contenant un mélange de bromure de plomb PbBr_2 et le sel d'ammonium NAAB selon les proportions stœchiométriques (2 :1).

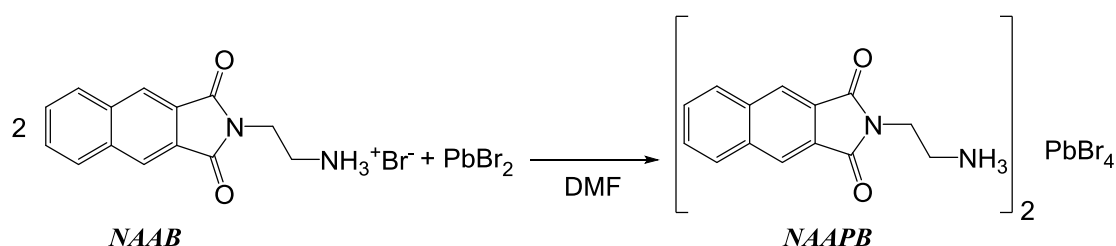


Figure 3.33 : Réaction de la formation de la pérovskite NAAPB

80 μL de la solution ainsi préparée sont déposés par spin-coating sur un substrat de quartz selon les paramètres suivants : accélération = 2000 rpm.s^{-1} , vitesse = 2000 rpm, durée = 30s. Un recuit d'une minute à 95°C est nécessaire pour évaporer le reste du solvant. On s'attend, avec ces paramètres de dépôt, à une épaisseur de la couche d'environ 50 nm.

d) *Caractérisation de la couche de NAAPB par absorption et photoluminescence*

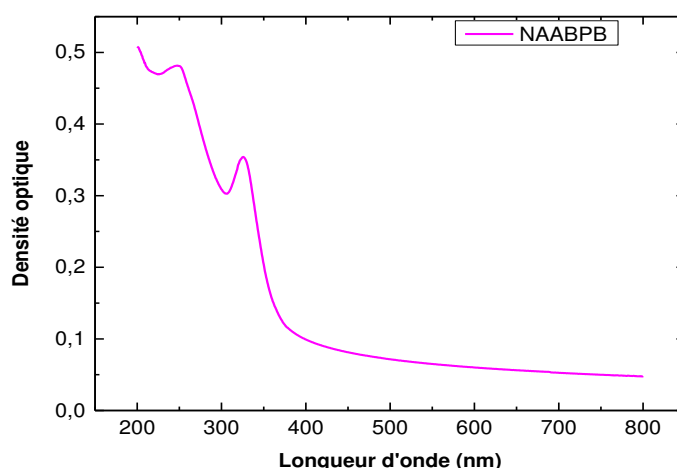


Figure 3.34 : Spectre d'absorption de la couche de NAAPB

Le spectre d'absorption de la couche de NAAPB est présenté dans la **Figure 3.34**. Les pérovskites bromées possèdent un pic d'absorption caractéristique vers 400 nm (voir paragraphe 1.2 de ce chapitre) : aucun pic d'absorption n'est observé vers 400 nm. On en conclut que la pérovskite NAAPB ne s'est pas formée.

Sachant que l'auto-organisation de la pérovskite dépend de nombreux paramètres de dépôt et peut être optimisée en travaillant les conditions de recuit, nous avons fait varier la vitesse et l'accélération de rotation de spin-coating (la durée de dépôt : 30s restant constante) et les paramètres de recuit : température et temps. Les différents essais sont résumés dans le **Tableau 3.2**:

Vitesse de rotation (rpm)	Accélération (rpm/s)	Température de recuit (°C)	Durée du recuit (min)
1500	1500	95	1
1500	1500	95	10
2000	2000	95	10
2000	2000	65	10
1500	1500	65	1

Tableau 3.2 : Différents paramètres de dépôt par spin-coating de NAAPB

Quels que soient les paramètres de dépôt et de recuit testés, les spectres d'absorption des échantillons, présentés sur la **Figure 3.35**, ne présentent aucun pic caractéristique de la pérovskite vers 400 nm. La partie organique NAAH ne permet donc pas de faire une structure pérovskite.

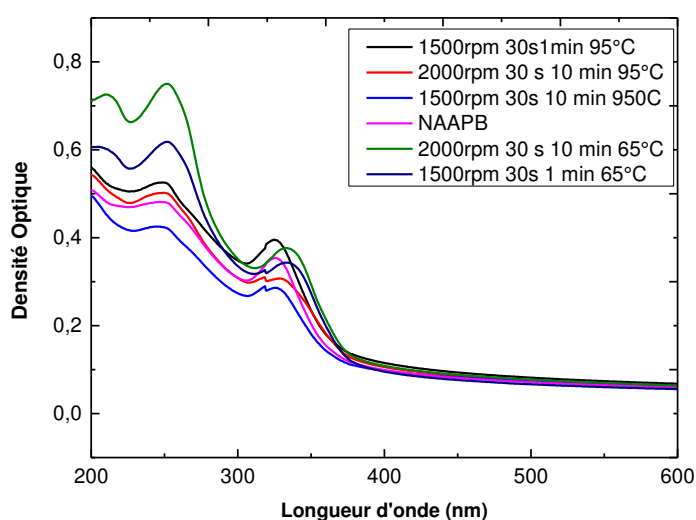


Figure 3.35: Spectres d'absorption des couches minces de pérovskites NAAPB avec différents paramètres de dépôts et de recuits reportés dans le tableau 3.1.

e) Echantillon NAAB

Les pics d'absorption de NAAPB observés sur la **figure 3.34** vers 250 nm et 340 nm sont liés à l'ammonium NAAB. Pour prouver cela, nous avons préparé un échantillon témoin, appelé NAAB: une solution de NAAB dans le DMF de concentration 0.1 M est déposée sur un substrat de quartz et on la laisse s'évaporer. On voit au microscope que NAAB s'est déposé d'une manière inhomogène, formant des microcristaux, pour un échantillon de NAAB d'environ 30 nm d'épaisseur. Le spectre de la couche de NAAB ainsi préparée, présenté sur la **Figure 3.36**, présente bien deux bandes correspondant aux bandes d'absorption observées dans les **Figures 3.34** et **3.35**: aucune pérovskite ne s'est formée et seul du NAAB s'est déposé sur le substrat.

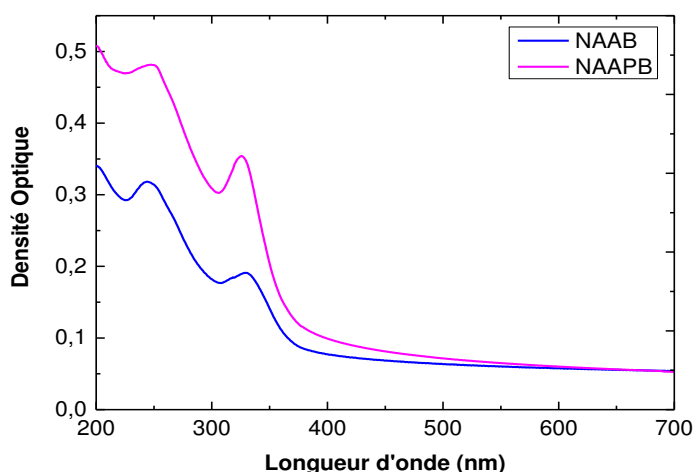


Figure 3.36 : Spectre d'absorption de la couche de NAAPB

Ces bandes d'absorption du NAAB solide apparaissent légèrement décalées par rapport aux bandes d'absorption du NAAH en solution dans le DMF montrées en **Figure 3.30**, leur forme ainsi que leurs ratios apparaissent modifiés. Il n'est pas très étonnant que les propriétés de l'imide sous forme solide soient différentes de celles en solution. A cause des pertes dues à l'épaisseur et l'inhomogénéité du film ainsi que celles par diffusion, il est difficile d'évaluer d'une manière exacte les coefficients d'absorption du composé sous forme solide à partir des coefficients d'absorption du composé sous forme liquide. Ensuite, nous avons vu au paragraphe 2.2.2.a de ce chapitre que, même quand on se restreint à étudier la molécule uniquement sous forme liquide, les naphthalimidides sont des molécules solvatochromes.

f) Bilan :

Comme pour le NAPH, il n'est pas possible de former une pérovskite avec une partie organique NAAH, bien que ce fluorophore réponde a priori aux critères nécessaires pour mettre en évidence l'effet de nano-antenne dans les pérovskites et ne présente pas les défauts d'encombrement stérique et de propriété oxydante de NAPH.

2.3 Pérovskites dopées avec un fluorophore

Nous avons démontré qu'il n'était pas possible de réaliser une structure pérovskite à base d'un fluorophore tel que NAPH ou NAAH. Nous avons donc choisi de synthétiser des pérovskites ayant une partie organique formée à partir d'un mélange de fluorophore et de phényléthylamine : nous les avons appelées des pérovskites dopées avec le fluorophore. Nous avons concentré notre attention sur le système fluorophore NAAH – pérovskite bromée, car NAAH présente un encombrement stérique plus petit que NAPH, il est donc le plus à même d'être introduit dans la partie organique de PEPB sans induire de trop grandes déformations.

2.3.1 Synthèse et caractérisations des pérovskites bromées dopées avec NAAH

a) Mise en solution de NAAB /PEB à différents pourcentages et dépôt des pérovskites :

Nous avons préparé une solution de PEPB 10% en masse dans le DMF avec un ratio PEB/PbBr₂ : 2/1, selon le protocole décrit au paragraphe 1.2.1 du chapitre 2.

Pour synthétiser les pérovskites dopées au NAAH, nous substituons une partie de PEB présent dans la solution précédente par l'ammonium du fluorophore NAAB. Nous avons préparé deux solutions : une contenant 10% de NAAB et une autre contenant 20% de NAAB.

Ces solutions sont déposées par spin-coating sur substrat de quartz selon le même protocole de dépôt que celui exposé au paragraphe 2.2.2.c de ce chapitre (dépôt de la pérovskite à base de NAAH) : les différentes solutions (80 µL) sont dispersées sur des substrats de quartz avec une vitesse de 2000 rpm et une accélération de 2000 rpm/s pendant 30s, puis un recuit est effectué à 60°C dans un four sous azote.

Les échantillons réalisés à partir des solutions contenant 20% et 10% de NAAB seront appelés respectivement PEPB-NAAB20% et PEPB-NAAB10%. L'échantillon préparé à partir de la solution contenant uniquement PEB est appelé comme d'habitude PEPB. Enfin, nous rappelons que NAAB est un échantillon témoin qui provient du dépôt d'une solution de NAAB dans le DMF sur substrat de quartz (échantillon présenté au paragraphe 2.2.2.e).

b) Caractérisation structurale

Les épaisseurs des couches sont mesurées à l'aide du profilomètre de l'Institut d'Alembert, l'aspect des films a été vérifié au microscope. Les trois échantillons PEPB-NAAB10%, PEPB-NAAB20% et PEPB semblent relativement homogènes et ont des épaisseurs semblables d'environ 50 nm.

Afin de déterminer si les échantillons PEPB, PEPB-NAAB10% et PEPB-NAAB20% présentent une structure pérovskite, nous avons effectué des mesures de diffraction X, montrées dans la **Figure 3.37**.

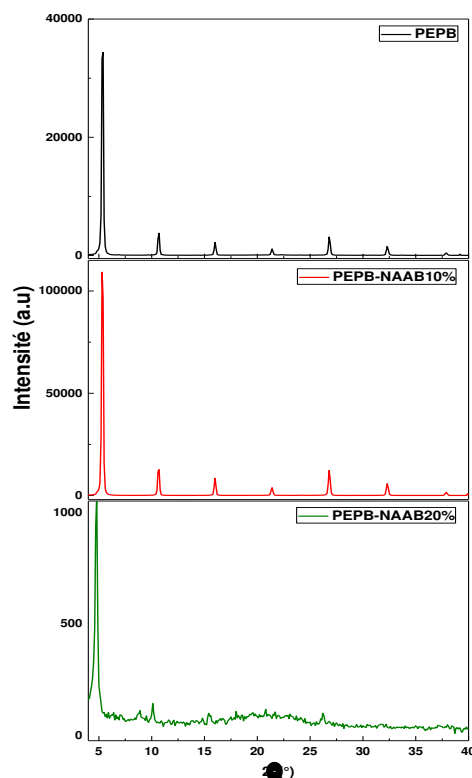


Figure 3.37 : Spectres de diffraction X de PEPB, PEPB-NAAB10% et de PEPB-NAAB20% (effectué au LPS en collaboration avec Antonio Tejeda et Vincent Jacques)

Les spectres de PEPB-NAAB10% et PEPB présentent des pics de diffraction étroits et nombreux, prouvant la bonne cristallinité de ces couches. Un pas de 17.65 Å est mesuré, correspondant bien à la périodicité trouvée habituellement sur nos couches de PEPI [GauthronOE2010]. En revanche, PEPB-NAAB20% présente un nombre de pics de diffraction inférieur à ceux de PEPB et PEPB-NAAB10% et ces pics montrent une faible intensité, on voit même un fond amorphe pour les grands ordres de diffraction. La cristallinité de PEPB-NAAB20% est fortement dégradée, l'incorporation de 20% de NAAB perturbe déjà l'auto-organisation de la structure pérovskite.

On en conclut qu'à partir d'une concentration de NAAB de 20%, aucune structure pérovskite ne peut être obtenue. Remarquons que le même genre de comportement a été observé il y a quelques années par M. Era et al [EraMCLC2001] dans des pérovskites préparées à partir d'un mélange de carbazolammmonium et d'alkylammmonium.

c) Caractérisation optique

Les spectres d'absorption des différents échantillons sont reportés sur la **Figure 3.38**.

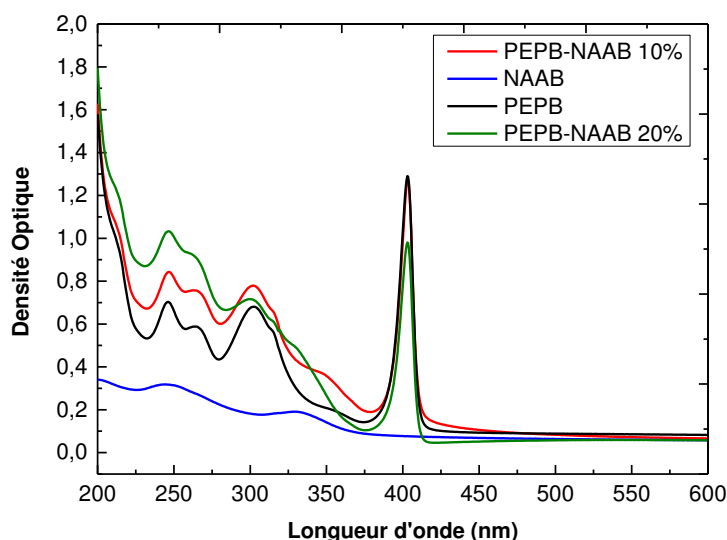


Figure 3.38 : Spectres d'absorption de PEPB-NAAB10%, PEPB-NAAB20%, PEPB et NAAB

La pérovskite standard PEPB présente un pic excitonique vers 403 nm correspondant à la transition connue 6s-6p de Pb^{2+} [IshiharaPRB1990] (voir paragraphe 1.2 de ce chapitre). Outre ce pic, le spectre présente des bandes larges d'absorption entre 200 nm et 350 nm attribuées à des transitions électroniques à haute énergie de PEPB [IshiharaPRB1990, EvenPRB2012].

La pérovskite PEPB-NAAB10% incorporant le fluorophore à 10% présente un pic à 403 nm, exactement à la même position et de même intensité que celui de PEPB. Le fait que la pérovskite PEPB-NAAB10% ne présente pas de déplacement de la longueur d'onde du pic d'absorption par rapport à PEPB apporte un argument supplémentaire pour dire que le fluorophore s'est parfaitement intégré dans la structure. [EraThinSolidFilms1998]. On voit sur le spectre de PEPB-NAAB10%, comme sur le spectre de PEPB, la présence de bandes larges d'absorption entre 200 nm et 350 nm.

La pérovskite PEPB-NAAB20% présente un pic excitonique à 403 nm moins intense que celui de PEPB et PEPB-NAAB10%, et là encore des bandes larges d'absorption entre 200 et 350 nm. La pérovskite s'est donc formée, mais avec une mauvaise cristallinité comme le montre le spectre de diffraction X (**Figure 3.37**). Le fait que le pic excitonique à 403 nm soit moins intense dans PEPB-NAAB20% que dans PEPB et PEPB-NAAB10% est à relier à cette mauvaise cristallinité de PEPB-NAAB20%.

2.3.2 Photoluminescence de PEPB-NAAB10%

a) Appréciation qualitative de l'augmentation de brillance de PEPB-NAAB10% par rapport à PEPB

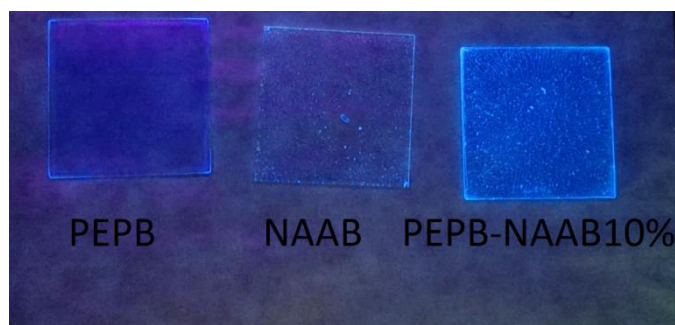


Figure 3.39: Photographie sous illumination d'une lampe UV (360 nm) de la couche de PEPB (gauche), de la couche de microcristaux de NAAB (milieu) et de la couche de PEPB-NAAB10% (droite).

La **Figure 3.39** illustre qualitativement l'émission des couches de PEPB, NAAB et PEPB-NAAB10% sous illumination UV. L'émission de la couche de NAAB à l'œil nu est pratiquement nulle, l'émission de la couche de PEPB-NAAB10% apparaît beaucoup plus intense que celle de la couche de PEPB.

Il faut néanmoins se méfier de la comparaison de ces brillances observées à l'œil nu, car l'impression de plus forte brillance pour PEPB-NAAB10% pourrait venir d'une diffusion plus importante de la couche de PEPB-NAAB10% comparée à la diffusion de la couche de PEPB. Nous avons donc réalisé une mesure de la diffusion des couches avec le spectromètre Perkin Elmer 950 UV/Vis, en utilisant la sphère d'intégration de 100 mm.

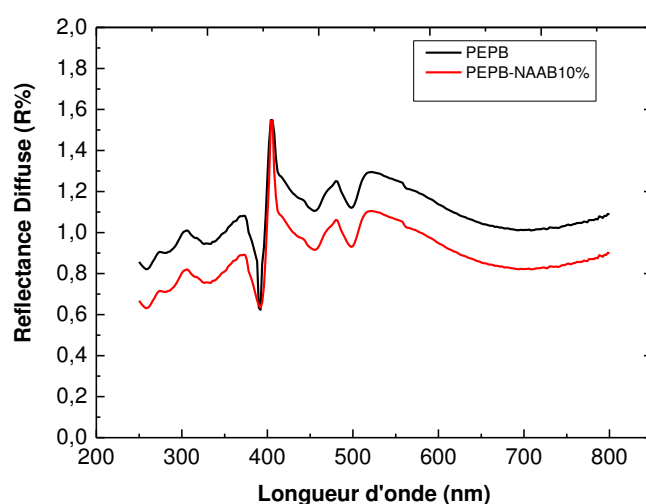


Figure 3.40 : Coefficient de réflectance diffuse des couches de PEPB et PEPB-NAAB10%

Les spectres de diffusion obtenus sont reportés sur la **Figure 3.40**. Les deux spectres de diffusion sont similaires, le coefficient de réflectance diffuse est de l'ordre de 1% sur le pic excitonique, ce qui est une valeur très faible comparée au coefficient d'absorption. On observe une autre bande vers 500 nm qui n'est pas due à l'échantillon mais qui provient du substrat de quartz comme on peut le voir sur la **Figure 3.41**.

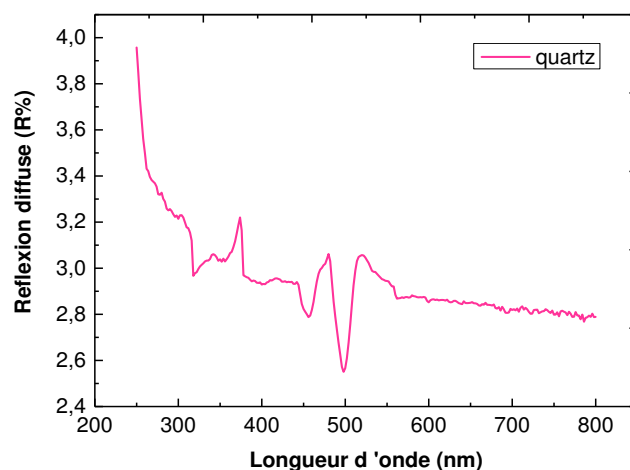


Figure 3.41 : Coefficient de réflectance diffuse du substrat de quartz

b) Photoluminescence

Les **Figures 3.42**, **3.43** et **3.44** montrent les spectres de photoluminescence effectués en excitant à trois longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} : 360 nm, 340 nm, 250 nm, qui correspondent aux trois bandes d'absorption de NAAH observées sur la **Figure 3.30**.

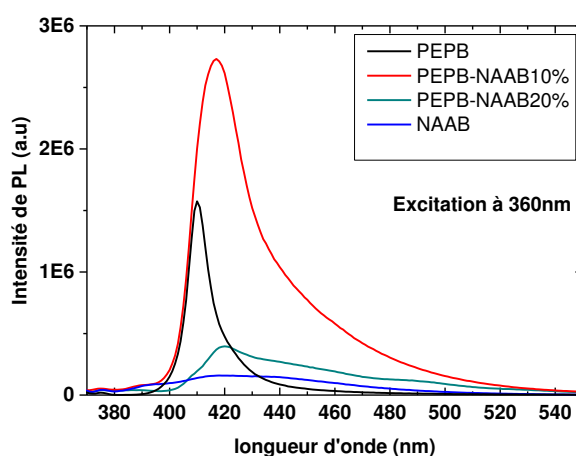


Figure 3.42 : Spectres de photoluminescence de PEPB, PEPB-NAAB10%, PEPB-NAAB20% et NAAB, $\lambda_{exc} = 360$ nm

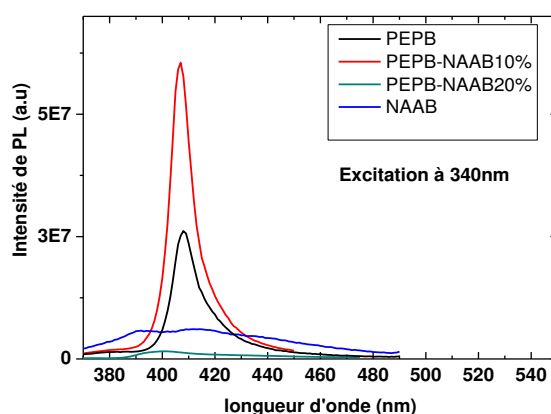


Figure 3.43 : Spectres de photoluminescence de PEPB, PEPB-NAAB10%, PEPB-NAAB20% et NAAB, $\lambda_{exc} = 340$ nm.

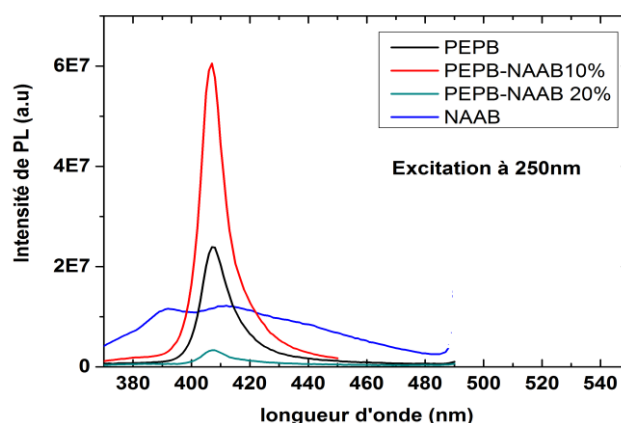


Figure 3.44: Spectre de photoluminescence de PEPB, PEPB-NAAB10%, PEPB-NAAB20% et NAAPB, $\lambda_{exc} = 250$ nm

- PHOTOLUMINESCENCE DE NAAB

NAAB émet une très faible intensité de photoluminescence, s'étendant de 370 nm à 480 nm, qui, comme pour le cas du NAPX vu au paragraphe 2.2.1.d, est compatible avec une phosphorescence (voir **Figure 3.17**) de la naphtalimide.

- PHOTOLUMINESCENCE DE PEPB-NAAB20%

PEPB-NAAB20% présente aussi une très faible intensité de photoluminescence, ce qui est cohérent avec le fait que PEPB-NAAB20% montre une faible cristallinité : en effet, la présence de nombreux défauts génère des relaxations non-radiatives très efficaces. On aurait pu penser aussi à un phénomène de transfert d'électron photo-induit pour expliquer l'inhibition de la PL de la pérovskite dopée au fluorophore, mais dans ce cas, ce transfert d'électron photo-induit aurait inhibé aussi bien la PL de PEPB-NAAB10% que celle de

PEPB-NAAB20%. Puisqu'on observe bien la PL de PEPB-NAAB10%, c'est qu'il n'y a pas de transfert d'électron photo-induit.

Le fait de ne pas observer de phénomène de transfert d'électron photo-induit entre la pérovskite et l'imide est un point important. Essayons de voir si nous pouvons comprendre ce fait à l'aide d'une analyse basée sur les données électrochimique, dont les principaux résultats seront résumés sur la **Figure 3.45**. Sauf mention particulière, les valeurs des potentiels rédox des couples considérés sont donnés par rapport à l'électrode de référence hydrogène à 25°C sous 1mbar (ENH : Electrode Normale Hydrogène) et proviennent du site

<http://www.chemeddl.org/services/moodle/media/QBank/GenChem/Tables/EStandardTable.htm>

L'état excité de l'imide Im^* est un oxydant moyennement fort. Le potentiel de réduction électrochimique du cœur de la 2,3-naphthalimide a été mesuré par l'équipe de P. Audebert [*FriteaChemPhysChem2015*]: $V_{\text{redox}}(\text{Im}/\text{Im}^\circ) = -1.3 \text{ V}$ par rapport à l'électrode d'hydrogène. On appellera Im° la forme réduite de l'imide dans son état fondamental. Cette valeur est à comparer au potentiel d'oxydo-réduction de l'imide dans son état excité Im^*/Im^- : $V_{\text{redox}}(\text{Im}^*/\text{Im}^-) = 1/e \cdot E_{\text{gap}}(\text{Im}) - V_{\text{redox}}(\text{Im}/\text{Im}^-)$, où $E_{\text{gap}}(\text{Im})$ est l'énergie du gap de l'imide NAAB et e la valeur absolue de la charge de l'électron. L'énergie du gap de NAAB se trouve dans la littérature [*MatsubayachiTetragedron2010*]: la différence d'énergie entre l'état fondamental singulet S_0 et l'état excité singulet est de $79,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit 3.4 eV . Donc $V_{\text{redox}}(\text{Im}^*/\text{Im}^-) = 3.4 \text{ V} - 1.3 \text{ V} = 2.1 \text{ V}$.

D'autre part, l'état excité de l'imide a (quasiment) le même potentiel de réduction que celui du radical-anion, soit de l'ordre de -1.3V .

Le potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$ est $V_{\text{redox}}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$, qu'il faut corriger du produit de solubilité de PbBr_2 (approx $K_s = 8 \cdot 10^{-6}$, [*LewisJACS1917*]) Cela nous donne un potentiel autour de -0.4V environ pour la réduction de PbBr_2 , mais dans la pérovskite le potentiel doit sans doute être encore abaissé du fait de la plus forte complexation, et d'autre part il y a une énorme barrière cinétique entre l'ion Pb^{2+} et l'imide du fait de leur éloignement dans le solide cristallin. Evidemment, et pour des raisons transposables, l'état excité de l'imide ne peut pas l'oxyder non plus car le potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Pb}^{4+}(\text{aq})/\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ est $V_{\text{redox}}(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) = +1.8 \text{ V}$.

Par conséquent, il faut se focaliser sur les possibilités d'oxydo-réduction entre l'imide et l'halogénure, en particulier ici il faut veiller à ce que l'imide n'oxyde pas le brome. Dans le solide, le brome est sous la forme Br^- (degré d'oxydation -1), on va donc considérer le couple Br^0/Br^- . D'une part, l'énergie libre de dissociation du Br_2 en 2 Br^0 est de 195 kJ , soit environ 1 V par électron. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-(\text{aq})$ est $V_{\text{redox}}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1.066 \text{ V}$. On en déduit donc un ordre de grandeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple Br^-/Br^0 : $V_{\text{redox}}(\text{Br}^0/\text{Br}^-) = +2.1 \text{ V}$.

On obtient donc pratiquement la même valeur pour les potentiels d'oxydo-réduction des couples Im^*/Im^* et Br^-/Br^0 ! Si l'on rajoute à cette différence de 0V la barrière cinétique

(moins importante que pour le plomb, mais toutefois significative) on peut en déduire que l'état excité de NAAB ne peut donc pas oxyder le bromure.

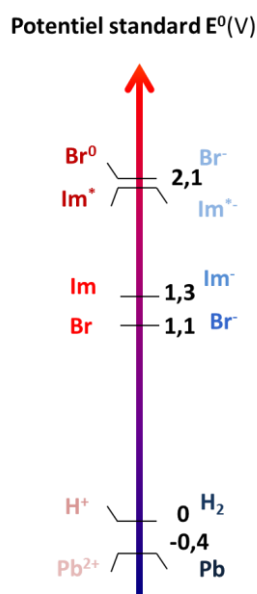


Figure 3.45 : Diagramme représentant les potentiels standards des couples d'oxydo-réduction d'intérêt pour notre étude

- PHOTOLUMINESCENCE DE PEPB-NAAB10%

Sur les trois **Figures 3.42, 3.43 et 3.44**, la photoluminescence de PEPB-NAAB10% apparaît 2 à 4 fois plus intense que celle de PEPB : les intensités intégrées de PEPB-NAAB10% et de PEPB, ainsi que le ratio de ces intensités intégrées sont reportées dans le **Tableau 3.3**.

La présence de naphthalimide dans la partie organique de la pérovskite a activé la photoluminescence de la pérovskite.

Intensité de PL intégrée	$\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$
I_{PEPB}	394.10^6	468.10^6	24.10^6
$I_{PEPB-NAAB10\%}$	881.10^6	889.10^6	99.10^6
Ratio $I_{PEPB-NAAB10\%} / I_{PEPB}$	2,2	1,9	4,1

Tableau 3.3 : Intensité de PL intégrée de PEPB et PEPB-NAAB10% pour les trois longueurs d'onde d'excitation.

Sur les **Figures 3.43 et 3.44**, correspondant aux excitations $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ et $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$, on voit que le pic de PL de PEPB-NAAB10% est centré sur la même longueur d'onde que le pic de PEPB à 406 nm et présente la même forme, le ratio des intensités intégrées est de l'ordre de 2 pour ces 2 cas. En revanche, sur la **Figure 3.42**, correspondant à $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, le pic de PL de PEPB-NAAB10% montre un élargissement important du côté des grandes longueurs

d'onde, et le ratio des intensités intégrées est de l'ordre de 4. Ces faits seront commentés plus loin.

D'après la forme du spectre de la **Figure 3.42**, on pourrait se demander si ce pic n'est pas une simple somme de l'apport en PL de PEPB et de l'apport en PL de NAAB, ce qui serait le signe que nous avons des inclusions de PEPB et de NAAB dans l'échantillon plutôt qu'une couche homogène de PEPB-NAAB10%. Nous avons essayé de trouver une combinaison $\alpha \cdot I_{\text{PEPB}}(\lambda) + \beta \cdot I_{\text{NAAB}}(\lambda)$ qui reproduise le spectre $I_{\text{PEPB-NAAB10\%}}(\lambda)$: aucune combinaison n'a permis de reproduire le spectre $I_{\text{PEPB-NAAB10\%}}(\lambda)$.

Une dernière observation peut être faite sur les spectres de photoluminescence de PEPB-NAAB10% : dans les trois **Figures 3.42**, **3.43** et **3.44**, aucune émission de l'imide n'est observée vers 390 nm, du côté haute énergie. Cela est compatible avec l'effet de nano-antenne attendu dans notre étude : le naphtalimide absorbe la lumière excitatrice puis transfère efficacement son énergie à la pérovskite, qui relaxe cette énergie en émettant de la lumière à 406 nm. Si le transfert est très efficace et très rapide, on s'attend donc à une extinction de la luminescence du naphtalimide.

c) Spectroscopie d'excitation

Pour apporter un argument supplémentaire à l'existence d'un transfert d'énergie du naphtalimide à la pérovskite dans PEPB-NAAB10%, la spectroscopie d'excitation de la photoluminescence a été effectuée sur les échantillons PEPB, PEPB-NAAB10% et NAAB, avec une longueur d'onde de détection $\lambda_{\text{det}} = 420$ nm qui correspond au maximum du pic excitonique observé dans le spectre de PL de PEPB-NAAB10% excité à 360 nm (**Figure 3.42**). Les spectres d'excitation sont reportés sur la **Figure 3.46**.

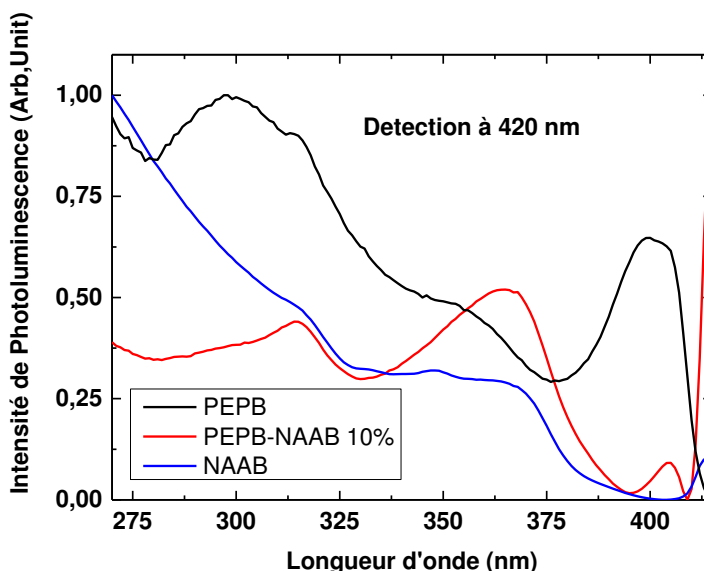


Figure 3.46 : Spectres d'excitation de la photoluminescence de PEPB, PEPB-NAAB10% et NAAB, $\lambda_{\text{det}} = 420$ nm.

Sur le spectre d'excitation de NAAB, on repère la bande d'absorption vers 340-350 nm vue précédemment sur le spectre d'absorption de NAAB dans la **Figure 3.36**.

Sur le spectre d'excitation de PEPB, on repère les bandes d'absorption à 400 nm, 350 nm et 300 nm, observées sur le spectre d'absorption de PEPB dans la **Figure 3.38**.

On voit sur la **Figure 3.46** que le pic vers 370 nm du spectre d'excitation de PEPB-NAAB10% apparaît décalé par rapport aux pics observés dans les spectres d'excitation de PEPB et NAAB, suggérant bien une interaction entre le fluorophore et la pérovskite.

Pour préciser la nature des états de la queue basse énergie de la photoluminescence de PEPB-NAAB10% excitée à 360 nm (**Figure 3.42**), des spectres d'excitation de PEPB-NAAB10% ont été effectués pour des longueurs d'onde de détection supérieures à 420 nm: $\lambda_{\text{det}} = 430$ nm et $\lambda_{\text{det}} = 440$ nm (**Figure 3.47**). On remarque que ces spectres d'excitation sont identiques au spectre d'excitation détecté à 420 nm. En particulier, on en conclut que les états de la queue basse énergie de la PL de PEPB-NAAB10% ont bien la même origine que les états situés au maximum de la PL. Les états de la queue basse énergie de la PL pourraient donc correspondre à des états piégés sur des impuretés ou des défauts.

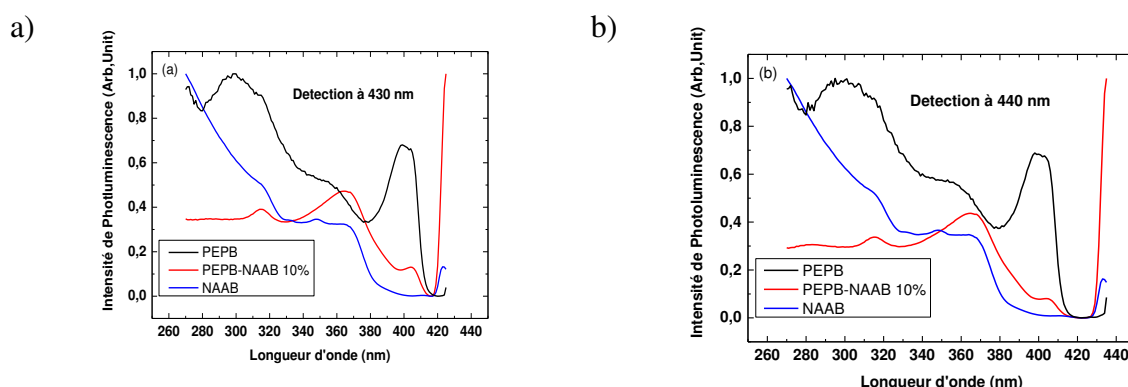


Figure 3.47 : Spectres d'excitation de PEPB, PEPB-NAAB10% et NAAB à différentes longueurs d'onde de détection : (a) $\lambda_{\text{det}} = 430$ nm, (b) $\lambda_{\text{det}} = 440$ nm.

d) Transfert d'énergie

Pour confirmer l'existence d'un transfert d'énergie efficace de la naphtalimide à la pérovskite et le quantifier, il faudrait effectuer des mesures résolues en temps de façon à détecter un changement dans le temps de relaxation du fluorophore dans PEPB-NAAB10% par rapport au temps de relaxation du fluorophore seul (NAAB). Malheureusement, étant donné qu'aucune émission de la naphtalimide n'est observée en dehors de la bande d'émission de la pérovskite, il n'est pas possible d'effectuer de telles mesures.

Sur la **Figure 3.38**, il semble qualitativement que les spectres d'absorption de PEPB-NAAB10% et PEPB-NAAB20% correspondent à la somme pondérée des spectres de PEPB (à hauteur de 90% et 80% respectivement) et de NAAB (à hauteur de 10% et 20% respectivement). Plus quantitativement, déterminons l'augmentation de l'absorbance de

PEPB-NAAB10% : $A_{\text{PEPB-NAAB10\%}}$ par rapport à l'absorbance de PEPB : A_{PEPB} , mesurées dans la **Figure 3.38** pour les trois longueurs d'onde d'absorption $\lambda_{\text{abs}} = 250 \text{ nm}$, 340 nm et 360 nm : **Tableau 3.4**.

A étant l'absorbance, I_0 l'intensité du faisceau incident et I_t l'intensité du faisceau transmis, on a la relation :

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-A} \quad (3.4)$$

Si I_{abs} est l'intensité absorbée par l'échantillon et I_r l'intensité réfléchiée par l'échantillon, et que l'on peut négliger l'intensité diffusée, comme nous l'avons montré au paragraphe 2.3.1 (le coefficient de réflectance diffuse est de l'ordre de 1%), la loi de conservation de l'énergie s'exprime suivant la relation suivante :

$$I_0 = I_t + I_r + I_{\text{abs}} \quad (3.5)$$

L'intensité absorbée devient alors:

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I_t = I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (3.6)$$

En faisant l'hypothèse que le transfert d'énergie est complet, alors l'augmentation de la brillance entre PEPB et PEPB-NAAB10% est:

$$\frac{I_{\text{abs}}(\text{PEPB} - \text{NAAB10\%})}{I_{\text{abs}}(\text{PEPB})} = \frac{1 - 10^{-A_{\text{PEPB-NAAB10\%}}}}{1 - 10^{-A_{\text{PEPB}}}} \quad (3.7)$$

Les valeurs de l'augmentation de brillance sont calculées à partir des mesures de A_{PEPB} et $A_{\text{PEPB-NAAB10\%}}$ effectuées dans la **Figure 3.39** et sont reportées dans le **tableau 3.4** pour les 3 longueurs d'onde λ_{abs} considérées.

λ_{abs} (nm)	250 nm	340 nm	360 nm
A_{PEPB}	$0,658 \pm 0,005$	$0,237 \pm 0,005$	$0,178 \pm 0,005$
$A_{\text{PEPB-NAAB10\%}}$	$0,797 \pm 0,005$	$0,386 \pm 0,005$	$0,297 \pm 0,005$
$\frac{I_{\text{abs}}(\text{PEPB} - \text{NAAB10\%})}{I_{\text{abs}}(\text{PEPB})}$	$1,08 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,01$
Ratio $I_{\text{PEPB-NAAB10\%}} / I_{\text{PEPB}}$	2,2	1,9	4,1

Tableau 3.4 : Valeurs de l'augmentation de la brillance entre PEPB et PEPB-NAAB10%, calculées à partir du spectre d'absorption de la **Figure 3.38**, et mesurées expérimentalement à partir des **Figures 3.42, 3.43 et 3.44** (dernière ligne du **Tableau 3.3**).

La naphthalimide, comme attendu dans l'effet de nano-antenne, améliore l'efficacité de la collection de la lumière puisque l'augmentation d'absorbance entre le PEPB et le PEPB-NAAB10% est de 0.14, 0.15 et 0.12 pour $\lambda_{\text{abs}} = 250 \text{ nm}$, 340 nm et 360 nm respectivement. Mais, même dans le cadre de l'hypothèse d'un transfert d'énergie complet de la naphthalimide vers la pérovskite, cette augmentation de l'absorbance ne peut pas expliquer seule

l'augmentation de brillance, et cet effet est particulièrement important pour la longueur d'onde d'excitation 360 nm.

L'efficacité de luminescence de la pérovskite dopée au fluorophore est accrue par la présence de la naphthalimide.

e) Activation de la photoluminescence

Deux hypothèses peuvent être avancées pour essayer d'expliquer l'activation de la photoluminescence de la pérovskite en présence de la naphthalimide.

• La stabilisation du réseau cristallin

On peut penser que la structure cristalline est stabilisée pour une dilution inférieure à 20% de la naphthalimide dans la partie organique de la pérovskite. En effet, la partie organique exerce des forces de distorsion par le biais des liaisons hydrogènes sur les octaèdres PbBr_4 ⁶ [ZhangMat2010,ZhangAM2009, LiSSS2007]. L'introduction d'une nouvelle partie organique NAAB modifie la position et la nature des liaisons hydrogènes entre les halogènes et les hydrogènes du cycle phényle ainsi que les liaisons de Van Der Waals entre les deux parties organiques. Par exemple, notre équipe a montré que l'introduction d'un atome de fluor sur le noyau phényle en position para permet d'avoir une structure plus stable que la structure dépourvue de l'atome de fluor : on obtient alors une plus haute cristallinité de la structure et on observe une augmentation de l'efficacité de l'émission [WeiJPDAP2013,MitziIC2002,54]. A contrario, introduire cet atome de fluor en position méta ou ortho déstabilise complètement la structure cristalline et on voit la photoluminescence de la pérovskite chuter fortement. Cette hypothèse de stabilisation de la structure cristalline pour une dilution de NAAB inférieure à 20% est compatible avec les résultats expérimentaux. D'une part, le spectre de diffraction X (**Figure 3.37**) montre une très bonne cristallinité, d'autre part, le pic excitonique à 403 nm du spectre d'absorption de PEPB-NAAB10% ne montre aucun déplacement par rapport au pic d'absorption de PEPB, or on sait que les déformations de la structure cristalline, même petites, engendrent des déplacements des pics excitoniques.

• Un phénomène de résonance

Une autre hypothèse peut être avancée : l'existence d'une résonance entre l'exciton de Wannier de la pérovskite et l'exciton de Frenkel de l'imide NAAB.

Ce genre de résonance a déjà été invoqué par N. Kawano et al en 2012 [KawanoJPCC2012] entre l'exciton de Wannier de la pérovskite $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_x\text{I}_{4-x}$ et l'exciton de Frenkel du méthyl-naphtalène. En faisant varier x , les auteurs ont pu jouer sur la position énergétique de l'exciton de la pérovskite, et l'amener en résonance avec l'exciton du méthyl-naphtalène. Si le niveau d'énergie de l'exciton de la pérovskite est inférieur au niveau d'énergie de l'état triplet du méthyl-naphtalène, aucun transfert d'énergie n'a lieu de la pérovskite vers le fluorophore. Si le niveau d'énergie de l'exciton de la pérovskite est plus haut que le niveau d'énergie de l'état triplet du méthyl-naphtalène, on observe un transfert d'énergie de la pérovskite vers le

fluorophore : un transfert direct de type Dexter a été mis en évidence. Si l'exciton de la pérovskite et l'exciton de l'état triplet du méthylnaphtalène sont à résonance, une augmentation de la brillance du méthylnaphtalène est observée. Les auteurs l'attribuent à une augmentation de la force d'oscillateur de la transition excitonique du méthylnaphtalène. La même équipe a confirmé 2 ans plus tard cet effet de la résonance sur un système contenant la pérovskite mixte $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbCl_xBr_{4-x}$, et la Benzylamine [KatsuhikoJJAP2014].

Cette hypothèse de résonance est vraisemblable, car dans les spectres d'excitation des **Figures 3.46** et **3.47**, on voit qu'il existe une situation de quasi-résonance autour de 360 nm entre l'exciton du PEPB et l'exciton du NAAB. Ce phénomène de résonance pourrait expliquer l'augmentation particulièrement importante de la brillance de PEPB-NAAB10% (une augmentation de 4.2 alors que le simple transfert d'énergie prévoyait 1.47) pour cette longueur d'onde d'excitation. On voit de plus que le spectre de PL excité à $\lambda_{exc} = 360$ nm (**Figure 3.42**) présente une forme différente des spectres de PL excités à $\lambda_{exc} = 340$ nm et 250 nm (**Figures 3.43** et **3.44**): il montre un élargissement important du côté des grandes longueurs d'onde. Cette queue basse énergie très large ne peut pas être expliquée par la photoluminescence de NAAB, qui est beaucoup trop faible. De plus, on peut voir aussi cette queue basse énergie large sur la photoluminescence de PEPB-NAAB20% excitée à 360 nm (et pas la PL de PEPB-NAAB20% excitée à 340 nm et 250 nm), même si l'intensité de PL de PEPB-NAAB20% est plus faible. La différence entre PEPB-NAAB20% et PEPB-NAAB10% se situe au niveau de la qualité structurale des couches : PEPB-NAAB10% présente une bien meilleure cristallinité que PEPB-NAAB20%, donc ce dernier devrait présenter beaucoup plus de défauts que PEPB-NAAB10%, or ces 2 échantillons présentent la même queue d'émission basse énergie quand la PL est excitée à 360 nm. Donc nous ne pouvons pas invoquer les défauts pour expliquer cette queue d'émission basse énergie. C'est pourquoi nous pensons que cette forme particulière de la raie de PL excitée à 360 nm est liée au phénomène de résonance, même si nous ne pouvons pas pour l'instant en donner une explication plus poussée.

Pour étayer cette hypothèse de la résonance des excitons de la pérovskite et de la naphtalimide, essayons de construire le diagramme des niveaux d'énergie de notre système.

La structure de bandes de PEPB n'a pas encore été calculée et la position énergétique des bandes de conduction et de valence n'a pas encore été mesurée. On peut néanmoins avoir une valeur approximative de la position des bandes d'énergie à partir de celles, connues, de la pérovskite $CHEPbBr_4$ (CHE = cyclohexenylethyl ammonium) [EraElsevier2001] : ces valeurs sont reportées dans le diagramme de la **Figure 3.48**. En effet, les parties organiques de PEPB et $CHEPbBr_4$: le phényléthyle et le cyclohexenylethyle, présentent des configurations géométriques et stériques très proches. De plus, ces deux composés ont le même gap optique et nous savons qu'ils présentent des propriétés optiques extrêmement proches puisque notre équipe a montré que la partie organique a une très faible influence sur les propriétés optiques [ZhangAM2009].

L'énergie du gap de NAAB est 3.4 eV [MatsubaychiTetra2010] comme vu précédemment. Pour placer les niveaux d'énergie de l'imide par rapport au niveau d'énergie du vide, et par conséquent par rapport aux niveaux d'énergie de PEPB, on peut se servir du potentiel de

réduction électrochimique du cœur de la 2,3-naphthalimide : $V_{\text{redox}}(\text{Im}/\text{Im}^-) = +1.3 \text{ V}$ [FriteaCPC2015]. On relie les potentiels d'oxydo-réduction aux niveaux d'énergie relativement au niveau d'énergie du vide par la relation trouvée dans la référence [Miomandre2014] : $E = E_{\text{redox}} - 4.3 \text{ eV}$, avec $E = \text{eV}$ et $E_{\text{redox}} = \text{eV}_{\text{redox}}$. Pour pouvoir employer cette relation, il faut s'assurer que les effets de solvation sont négligeables (c'est-à-dire que, après le transfert d'électrons, la réorganisation est faible), ce qui est une approximation raisonnable dans le cas d'un imide aromatique tel que NAAB. On trouve alors une position de la LUMO de NAAB à -3 eV par rapport au niveau d'énergie du vide, pris comme zéro d'énergie dans la **figure 3.48**.

On peut ainsi positionner les bandes de conduction et de valence de PEPB par rapport aux HUMO et LUMO de NAAB, comme représenté sur le diagramme de niveaux d'énergie de la **Figure 3.48**. On voit sur ce diagramme qu'une résonance entre les excitons de la pérovskite et du naphthalimide est tout à fait plausible, et pourrait constituer une explication au phénomène d'activation de la photoluminescence de PEPB en présence de NAAB.

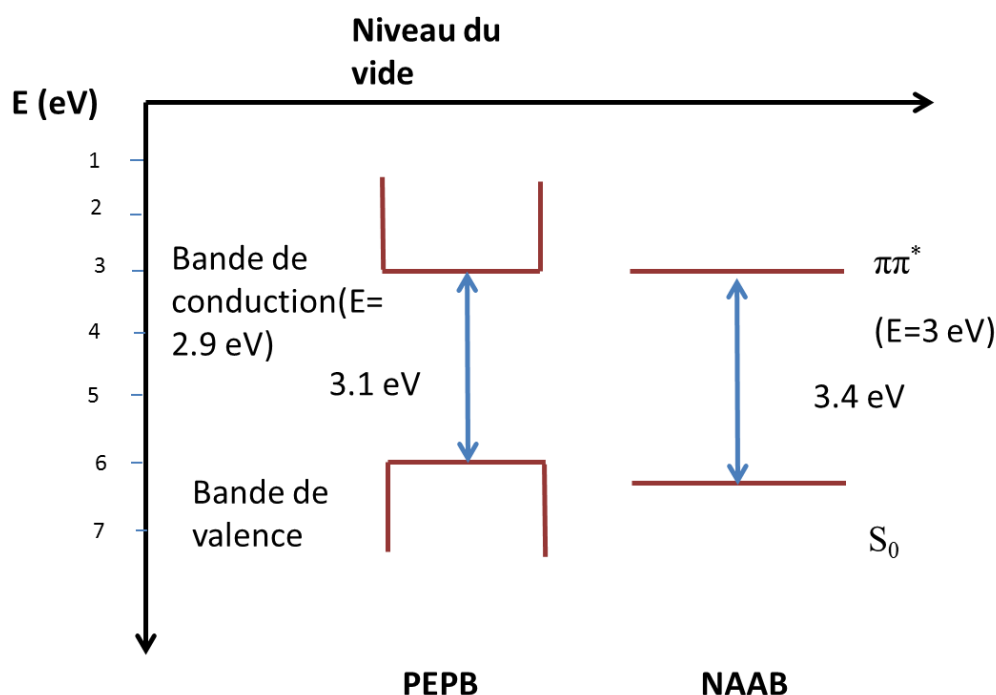


Figure 3.48 : Diagramme des niveaux d'énergie de PEPB et NAAB

2.4. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons montré que l'introduction d'un fluorophore adapté dans la partie organique de la pérovskite permet non seulement d'augmenter l'absorbance de la pérovskite, mais aussi d'activer sa photoluminescence. Les critères conditionnant le choix de ce fluorophore sont multiples et contraignants : ils concernent l'encombrement stérique du fluorophore, l'absence de transfert d'électron photo-induit, la position relative des énergies des excitons de la pérovskite et du fluorophore, la concentration de fluorophore introduit dans la structure pérovskite.

Ce travail a permis de préciser les critères du choix des fluorophores servant à fonctionnaliser la pérovskite dans le cadre de deux applications : dans le domaine photovoltaïque, on cherchera à augmenter la collection de la lumière dans une gamme de longueurs d'onde, alors que dans le domaine des dispositifs émetteurs de lumière (OLEDs, lasers), on cherchera à activer l'efficacité de luminescence.

3. Synthèse de nanoparticules de pérovskite à partir de dendrimères

Les pérovskites peuvent être mises en forme de plusieurs façons : couches minces, cristaux, nanoparticules. Les nanoparticules sont une mise en forme intéressante pour des applications opto-électroniques : par exemple, des nanoparticules de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dans une matrice solide [NingNat2015], qui présentent une grande efficacité de luminescence, ont été réalisées récemment avec l'objectif de les utiliser comme matériau émetteur dans les diodes électroluminescence. On peut citer aussi les applications biologiques dans lesquelles les nanoparticules sont utilisées comme des marqueurs. Les nanoparticules peuvent être synthétisées de plusieurs façons : par spray-drying [AudebertCM2009] ou en solution [ShanmugamCM2006]. Cependant, l'une des difficultés majeures que présente cette mise en forme pour les applications est le tri en taille des nanoparticules, et l'obtention de tailles aussi petites que quelques nanomètres. L'idée du travail de ce chapitre est de trouver un moyen de réaliser de façon reproductible des nanoparticules de pérovskites de quelques nanomètres de diamètre, présentant une distribution de tailles la plus petite possible.

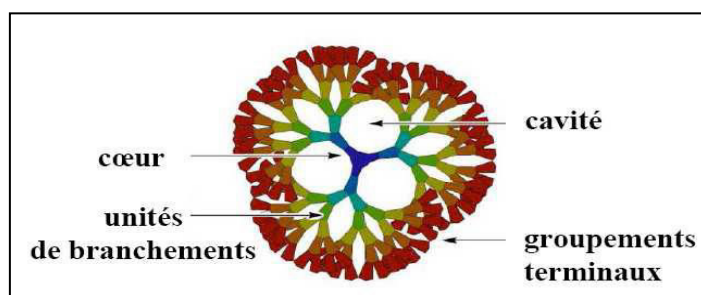


Figure 3.49 : Schéma représentatif d'un dendrimère

Pour ce faire, nous proposons de réaliser des nanoparticules de pérovskites à partir de dendrimères. Les dendrimères sont des macromolécules de taille et de structure définies représentées schématiquement dans la **Figure 3.49**, qui ont d'ailleurs déjà démontré leur potentialité dans les matériaux dédiés à l'optoélectronique, en étant utilisés comme polymères électroluminescents ou comme matrice fonctionnalisée par des chromophores collecteurs de lumière [KawaJCM1998, DevadossJACS1996, AndronovJCC2000]. Dans cette thèse, nous avons réalisé un travail préliminaire sur la faisabilité de synthétiser une partie organique à base de ces dendrimères, pour ensuite essayer de former des pérovskites à base de dendrimères. Des études optiques et structurales ont été réalisées pour caractériser les produits de synthèse obtenus.

3.1. Structure et propriétés des dendrimères:

Un dendrimère [NewKome2001, FréchetWiley2001] est une macromolécule monodisperse et tridimensionnelle. Il possède une structure ramifiée et hautement ordonnée en branches. Il est constitué de trois grandes parties : un cœur, des ramifications répétitives émanant du cœur et des groupes terminaux qui constituent la couche externe du dendrimère (**Figure 3.50**).

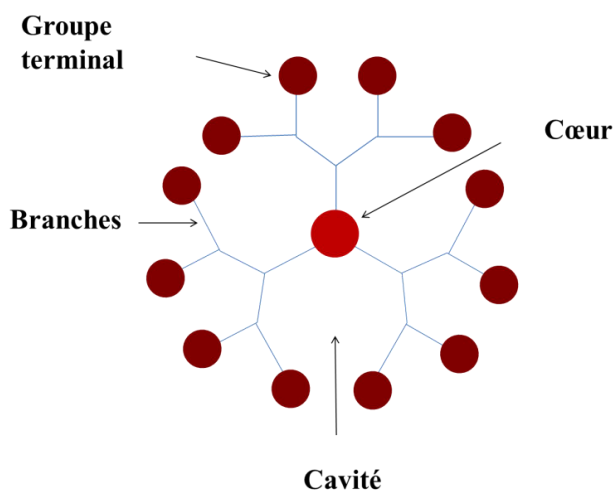


Figure 3.50 : Structure générale d'un dendrimère

Nous avons choisi d'élaborer des dendrimères de pérovskites par « synthèse divergente », c'est-à-dire que le dendrimère cible sera synthétisé à partir d'un cœur central à la manière d'un arbre. La synthèse d'un dendrimère commence par le choix du cœur auquel sont reliées les branches. A chaque branche, on ajoute une ou plusieurs molécules par couche, chaque couche constituant une nouvelle génération. Ce processus peut être réitéré plusieurs fois. Les groupements terminaux comprennent des fonctions actives qui donnent la fonctionnalité propre au dendrimère. Cette structure particulière permet de développer une chimie très novatrice sur plusieurs plans : la réactivité en surface permet d'avoir des dendrimères plurifonctionnalisés, la réactivité à l'intérieur des cavités et proche du cœur procurent des propriétés particulières. Les applications des dendrimères couvrent un large spectre allant de la chimie supramoléculaire, en passant par la biologie jusqu'à leur utilisation comme moyen de libération de médicaments ou de gènes dans l'organisme.

Pour notre étude, le choix des dendrimères s'est porté sur la famille des polyamidoamines, appelés PAMAM. En effet, cette famille est intéressante pour l'élaboration de pérovskites car les polyamidoamines présentent des fonctions amines (NH_2) en groupements terminaux. Ces dendrimères, atteignant une taille de 135 Å de diamètre pour la génération 10, sont vendus commercialement. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un PAMAM de génération G3 de 36 Å de diamètre (**Figure 3.51**) [Tomalia.PJ1985].

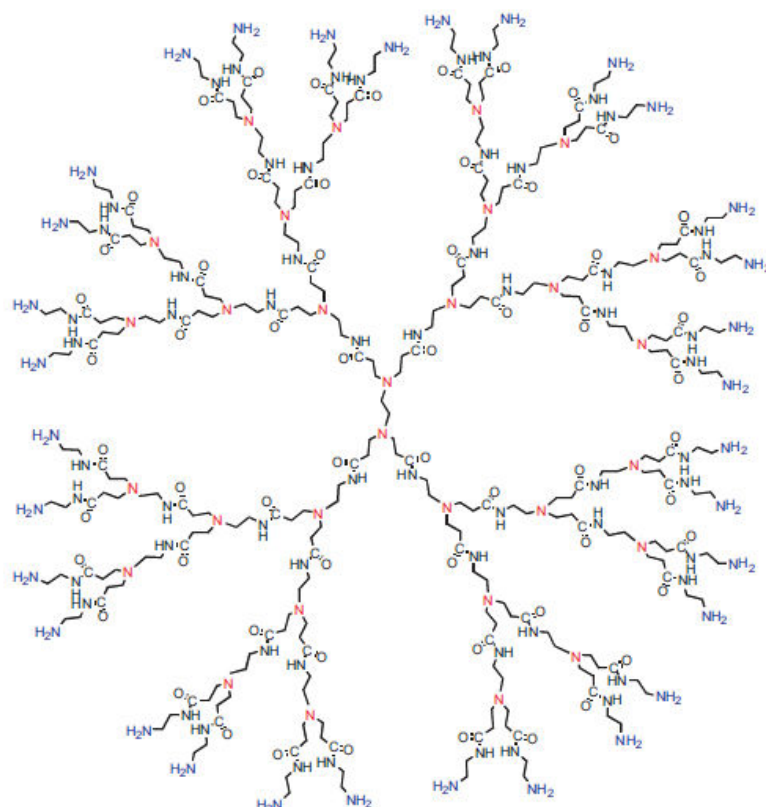


Figure 3.51 : Structure d'une génération G3 d'un PAMAM

3.2. Synthèse et caractérisation des pérovskites à base de dendrimères.

L'objectif de cette synthèse est de réaliser une pérovskite de forme sphérique, schématisée sur la **Figure 3.52**, dont une première barrière organique est constituée par le dendrimère lui-même et une deuxième barrière organique par la partie organique PEI, le puits situé entre ces 2 barrières est constitué d'une couche d'octaèdres PbI_6^{4-} .

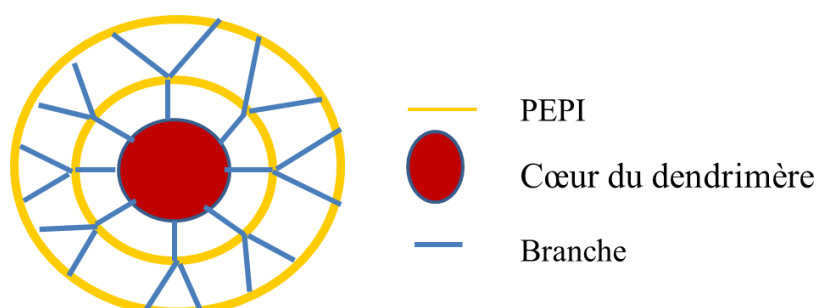


Figure 3.52 : Schéma représentant la nanoparticule à base de dendrimère

3.2.1 Synthèse de la première barrière organique: le dendrimère ammonium

Comme précédemment vu dans le protocole standard des pérovskites 2D, il s'agit de produire dans une première étape, un sel d'ammonium à partir du dendrimère. Nous avons choisi d'utiliser l'acide iodhydrique HI pour acidifier les 32 terminaisons NH_2 en surface et les 30 terminaisons NH internes du dendrimère.

Cette étape doit s'effectuer sous atmosphère inerte afin d'éviter la dégradation des iodures d'ammonium sous l'effet de la lumière. Aussi, nous avons travaillé sous argon en prenant la précaution de dégazer le solvant.

Le **tableau 3.5** présente les différentes masses molaires des différents composés chimiques utilisés ici :

Molécule	Masse molaire (g.mol^{-1})
PAMAM G3	6909
PAMAM G3 ammonium (PAMAM G3 + 62 HI)	14 845
PEI	234
PbI_2	461
HI	127.9

Tableau 3.5: Masses molaires des différentes molécules utilisées

Sous argon, dans un ballon, 1.16 mL de PAMAM G3 20 % en solution dans le méthanol, soit 1 g (densité du PAMAM : 0.863), ce qui correspond à $2.89 \cdot 10^{-5}$ mole, est dissous dans 5 mL de DMF préalablement dégazé. Après dix minutes d'agitation, le milieu est refroidi à l'aide d'un bain de glace, puis 1.7 mL d'acide iodhydrique 57%, soit 1.647 g de HI (densité de HI = 1.7) correspondant à $1.28 \cdot 10^{-2}$ mole (ce qui correspond à $62 \times 2.89 \cdot 10^{-5}$ mole = $1.79 \cdot 10^{-3}$ mole soit 7 équivalents d'acide), y sont additionnés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité pendant 24h.

Deux nettoyages successifs de la solution sont ensuite effectués : un par l'éther éthylique anhydre, suivi d'un autre par l'acétate d'éthyle qui permet l'enlèvement des impuretés présentes dans le produit en solution et l'obtention du produit sous forme d'un précipité blanc. Le produit, qui apparaît sous forme d'une poudre blanche, est séché sous vide (1mbar), protégé de la lumière par du papier aluminium. Le produit reste stocké dans ce même dispositif jusqu'à utilisation.

La masse de produit obtenu est de 0.54 g, soit un rendement de 20%.

3.2.2 Elaboration des pérovskites à base de dendrimères

a) Solutions

Nous avons préparé une solution 20% en masse dans le DMF comprenant le dendrimère ammonium, le PEI (cf chapitre 2 paragraphe 1.1.1 pour le protocole de synthèse du PEI) et l'iodure de plomb PbI_2 :

- 0.3 g de dendrimère ammonium (on suppose que les 62 sites amine ont été rendus réactifs, soit une masse molaire de 14 845 g.mol⁻¹) : 2.0 10⁻⁵ mole de dendrimère ammonium, soit 1.2 10⁻³ mole de sites ammonium réactifs
- 0.401 g de PbI₂: 8.7.10⁻⁴ mole
- 0.216 g de PEI : 9.2.10⁻⁴ mole

Avec ces quantités, on approche de la stoechiométrie : 1 mole de sites ammonium réactifs / 1 mole de PbI₂ / 1 mole de PEI. En fait, il a été choisi d'être légèrement en-dessous de la stoechiométrie 1 / 1 / 1 pour PbI₂ et PEI afin d'éviter la formation de PEPI standard tout en espérant « couvrir » au maximum le dendrimère.

Ces 3 produits sont solubilisés dans 4 mL de DMF (densité DMF = 0.944), avec une étape d'ultrasons inférieure à 5 minutes pour ne pas dégrader le PEI et l'iodure de plomb.

b) Dépôt

Cette solution est ensuite déposée par spin-coating sur un substrat de quartz selon différents paramètres reportés dans le **Tableau 3.6**.

Les dépôts ont été effectués sous flux d'azote pour éviter la dégradation des dendrimères.

Echantillon	Vitesse de rotation (tr/min) = vitesse d'accélération	Temps de rotation (s)	Temps de recuit (min)	Température de recuit (°C)
S ₁	1500	30	20	95
S ₂	2000	30	20	95
S ₃	3000	30	20	95
S ₄	1500	15	20	95
S ₅	1500	15	30	95

Tableau 3.6 : Paramètres de dépôt de la solution contenant le dendrimère ammonium, le PEI et le PbI₂.

La **Figure 3.53** montre les spectres d'absorption et de photoluminescence des échantillons S₁-S₅ autour de 520 nm, qui est la gamme de longueurs d'onde caractéristique d'absorption et d'émission des pérovskites iodées.

On remarque que les 5 échantillons absorbent entre 513 nm et 515 nm et émettent à 520 nm, il s'est donc formé un cristal de pérovskite iodée. L'échantillon dont l'émission est la plus forte est S₂, qui a été réalisé avec une vitesse de rotation de 2000 tr/min. Les échantillons S₄ et S₅, réalisés avec une vitesse de rotation légèrement plus basse : 1500 tr/min, montrent aussi une absorption et une émission assez intenses, à condition de considérer un temps de rotation plus court (15 s au lieu de 30 s dans le cas de S₂), le temps de recuit semble avoir peu d'influence.

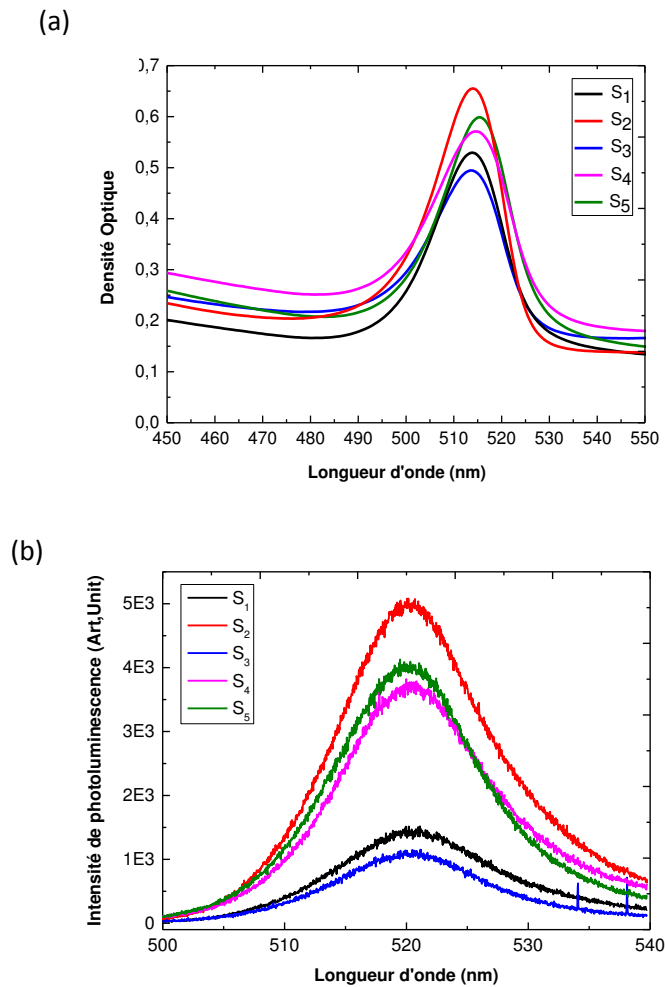


Figure 3.53 : a) Spectres d'absorption, b) Spectres de photoluminescence des échantillons S_1 - S_5 . $\lambda_{exc} = 325$ nm (laser He-Cd) avec une puissance incidente de 1 mW.

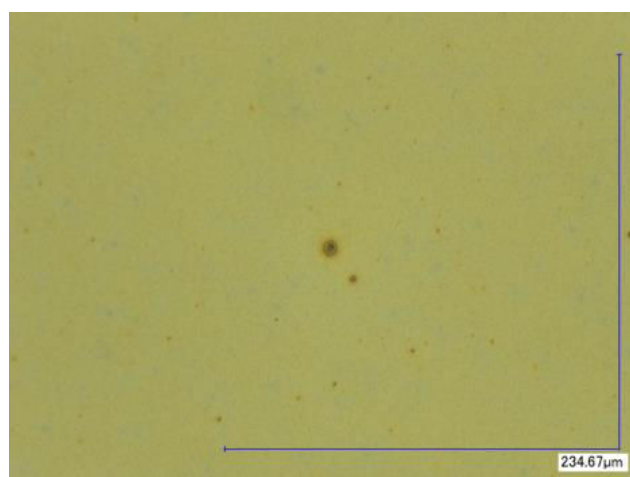
3.2.3 Caractérisations

a) Microscopie optique

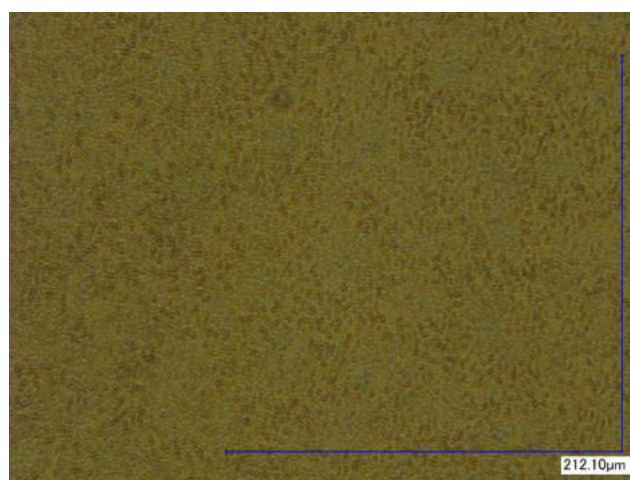
Les échantillons S_2 et S_5 ont été choisis pour les études par microscopie car ils présentent les intensités les plus grandes en absorption et en photoluminescence.

Les images de S_2 et S_5 dans la **figure 3.54** ont été réalisées avec un microscope KEYANCE, avec une résolution de VHX2000 sur un grossissement de 1000. Une image au microscope d'une couche de PEPI de 50 nm d'épaisseur est montrée par comparaison.

a)



b)



c)

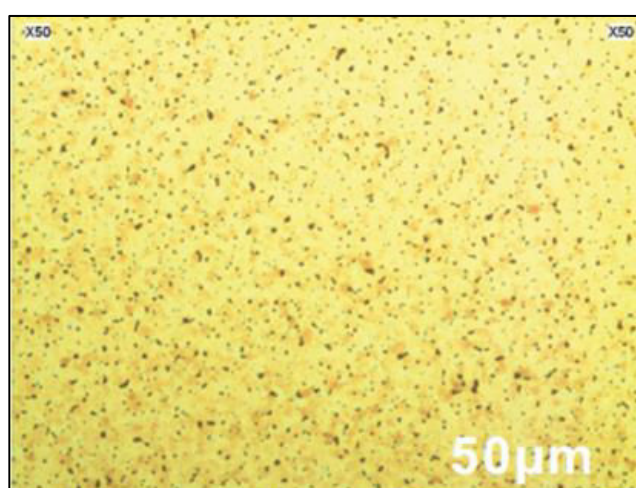


Figure 3.54 : Images au microscope avec un grossissement $\times 1000$ de (a) S_2 , et (b) S_5 .
(c) Image au microscope d'une couche de PEPI de 50 nm d'épaisseur avec un grossissement de 50

Les images de S_2 et S_5 montrées dans la **Figure 3.54** sont d'aspect jaune et paraissent relativement homogènes. Elles ressemblent à des images de couches de PEPI. Elles pourraient

indiquer que les dendrimères ou agrégats de dendrimères sont recouverts par une couche de PEPI.

b) AFM

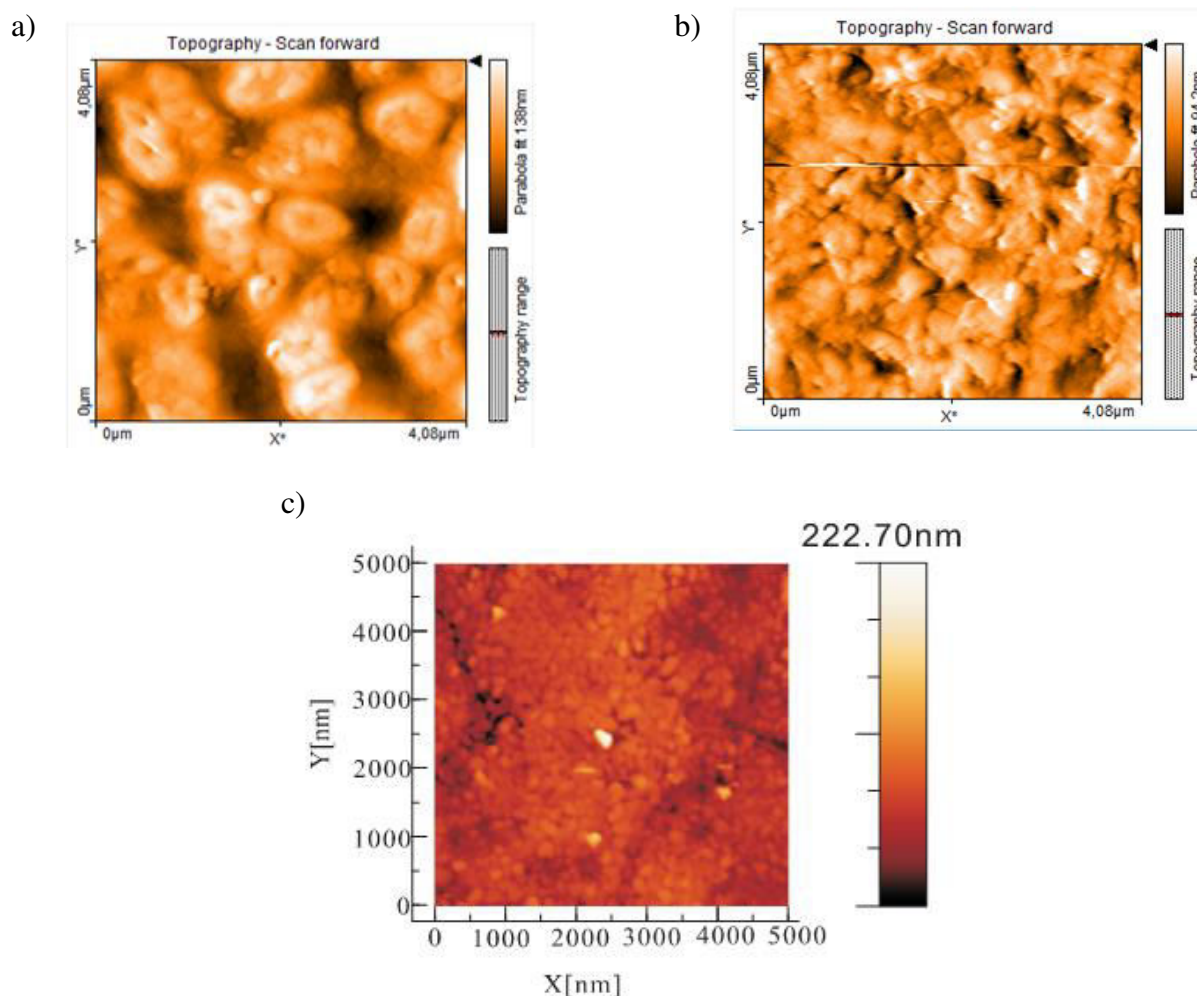


Figure 3.55: Images AFM de (a) S₂, (b) S₅, (c) une couche de PEPI de 50 nm d'épaisseur déposée par spin-coating sur un substrat de quartz

Les images AFM (**Figure 3.55**) de S₂ montrent des amas de diamètre de l'ordre de 1 μm, les amas semblent plus petits pour S₅. Comparons les images AFM de S₂ et S₅ avec l'image AFM d'une couche de PEPI 10% : la couche de PEPI paraît plus homogène, couvrant toute la surface du substrat, et montre une granularité inférieure à celle observée dans les images de S₂ et S₅. Par conséquent, l'ajout de dendrimère a eu un effet sur la structure des couches, probablement à cause de la formation d'agrégats de dendrimères.

c) Diffraction X

La **figure 3.56** montre les spectres de diffraction X, réalisés au LPN, des échantillons S_2 et S_5 . Pour comparaison, on rappelle ici le spectre de diffraction X d'une couche de PEPI d'épaisseur 50 nm déposée par spin-coating sur un substrat de quartz. Les positions mesurées des différents pics de diffraction sont reportées dans le **tableau 3.7** pour les 3 échantillons.

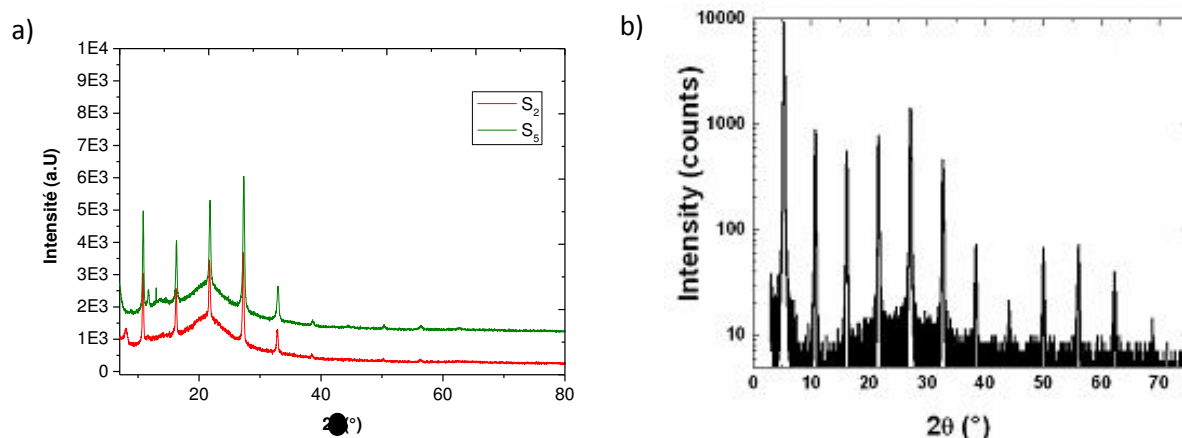


Figure 3.56 : Spectres de diffraction X de S_2 , S_5 , et (c) d'une couche de 50 nm de PEPI

Echantillon	(002)	(004)	(006)	(008)	(0010)	(0012)
S_2	7	11	21	28	35	40
S_5	7	11	21	28	35	40
PEPI	5	10	21	27	32	39

Tableau 3.7 : Tableau reportant la position des différents pics de diffraction mesurés pour la couche de PEPI, S_2 et S_5 dans la **figure 3.51**

On voit sur les spectres de S_2 et S_5 une série de pics de diffraction, identiques à ceux trouvés dans une couche de PEPI, correspondant à une distance entre plans parallèles au substrat de 16.4 Å. Donc il y a du PEPI bien structuré, de bonne qualité cristalline, dans l'échantillon. Les spectres de S_2 et S_5 montrent en plus un fond « amorphe » très large, compatible avec l'existence d'agrégats de dendrimères.

Les expériences de diffraction X et la caractérisation par microscopies optique et AFM paraissent donc compatibles entre elles si on considère qu'une couche de PEPI recouvre des agrégats de dendrimères.

d) Caractérisation optique

La **figure 3.57 (a)** montre les spectres d'absorption de S_2 , S_5 ainsi que d'une couche de PEPI d'épaisseur 50 nm, la **figure 3.57 (b)** montre leurs spectres de photoluminescence. S_2 et S_5 présentent des pics d'absorption à 513 nm, 379 nm et 318 nm, proches des pics trouvés dans

le spectre d'absorption de PEPI (516 nm, 373 nm et 321 nm). Ceci est bien compatible avec l'interprétation précédente indiquant que du PEPI existe dans l'échantillon. On trouve des valeurs de maxima d'absorption légèrement différents par rapport à PEPI, probablement parce que les contraintes ne sont pas tout à fait les mêmes quand le PEPI se dépose sur un substrat de quartz nu ou sur des agrégats de dendrimères.

Les pics de PL de S_2 et S_5 sont centrés sur la même longueur d'onde d'émission à 520 nm mais légèrement décalés par rapport à PEPI (centré à 523 nm), ils possèdent la même largeur à mi-hauteur, indiquant que le PEPI formé est plutôt de bonne qualité cristalline, en cohérence avec les spectres de diffraction X.

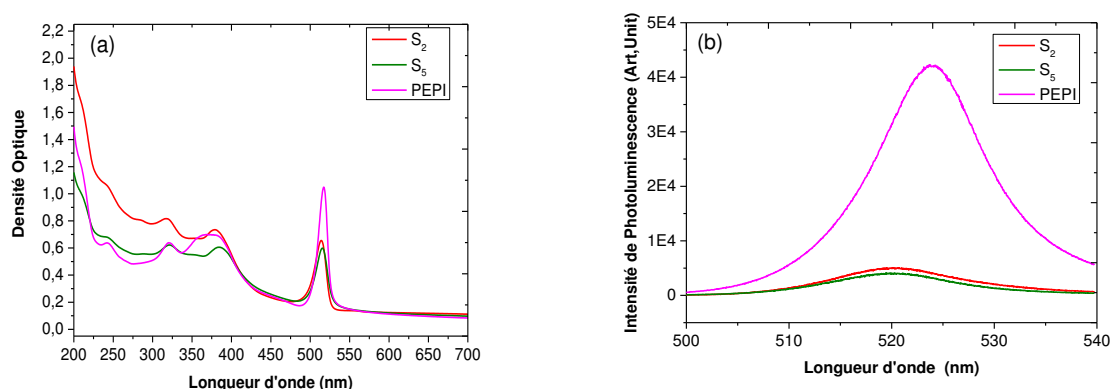


Figure 3.57 : Spectres (a) d'absorption et (b) de Photoluminescence des échantillons S_2 , S_5 , et d'une couche de PEPI de 50 nm d'épaisseur

Les spectres d'absorption de dendrimères PAMAM montrent des pics d'absorption autour de 280 nm. (**Figure 3.58**). On remarque une structure très faible, à peine visible, dans le spectre de S_2 vers 280 nm, elle est pratiquement invisible dans le spectre de S_5 . Là encore, ceci est compatible avec le fait qu'il s'est bien produit une transformation des dendrimères : ils n'absorbent plus au même endroit soit parce qu'ils se sont transformés en pérovskite comme attendu, soit parce qu'ils se sont regroupés en agrégats.

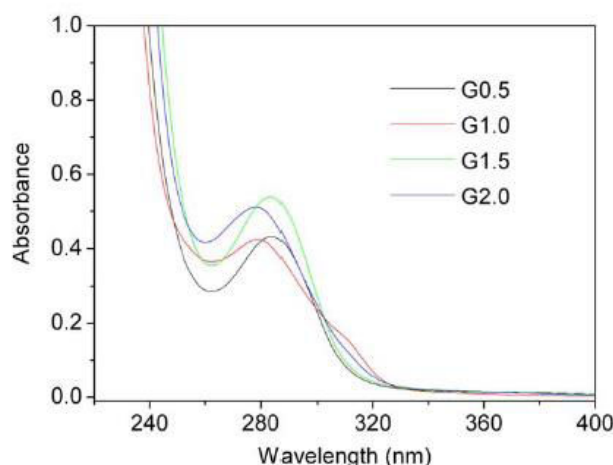


Figure 3.58 : Spectre d'absorption de solutions de dendrimères de différentes générations [ZhaoJL2010]

3.3. Bilan :

Nous avons essayé de réaliser une nouvelle structure pérovskite à base de dendrimères. Les caractérisations optiques et structurales des produits de synthèse obtenus sont compatibles avec la présence d'une structure pérovskite. Malheureusement, à partir des informations obtenues à ce jour par microscopie AFM, diffraction X et caractérisations optiques, on ne peut pas conclure si chaque dendrimère est recouvert individuellement, ou bien si ceux-ci forment des agrégats mal définis qui sont ensuite recouverts de pérovskite ; les données AFM semblent malheureusement faire pencher pour la deuxième hypothèse. Ces travaux préliminaires devront être poursuivis : notamment, il sera intéressant de diluer très fortement les dendrimères de façon à les disperser et à éviter la formation d'agrégats, et d'effectuer des caractérisations par AFM couplé à un montage optique confocal, possédant une résolution de quelques nanomètres, de façon à visualiser les nanoparticules une par une et à détecter leur luminescence. Ce montage optique est en cours de réalisation au LAC.

4. Conclusion

Dans ce chapitre 3, nous avons exploité de différentes façons la propriété de flexibilité chimique des pérovskites 2D. Nous avons modifié les propriétés optiques de la pérovskite par ingénierie moléculaire.

En jouant sur la partie halogène, nous avons modulé le gap optique. Une étude poussée de cette accordabilité a été effectuée en adaptant un modèle d'alliage pseudo-binaire développé pour les semiconducteurs inorganiques. Cette étude nous a permis de confirmer que le modèle de Wannier était bien adapté pour décrire les excitons et elle constitue un argument supplémentaire pour affirmer que les méthodes d'études des semiconducteurs sont bien adaptées pour décrire ce cristal moléculaire semiconducteur.

En jouant sur la partie organique, nous avons montré qu'il était possible d'activer la photoluminescence de la pérovskite en incorporant dans sa structure un fluorophore bien adapté. Nous avons présenté et étudié en détails le cas de la fonctionnalisation de la pérovskite $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ avec comme fluorophore une naphthalimide. Grâce à cette fonctionnalisation, l'absorbance de la pérovskite a non seulement pu être augmentée mais aussi un facteur 4 sur la brillance de la pérovskite a pu être gagné dans la pérovskite fonctionnalisée par rapport à la pérovskite non fonctionnalisée. Notre étude a permis de préciser les critères du choix de ce fluorophore, et peut donc être généralisée pour d'autres pérovskites.

Enfin, nous avons joué sur la forme de la pérovskite. Nous avons essayé de synthétiser des nanoparticules de pérovskite à base de dendrimères. Nous n'avons pas pu obtenir de certitudes sur l'atteinte de cet objectif, mais le travail effectué permet de donner des pistes pour de futurs essais.

Chapitre 4

Etude des propriétés physiques de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés physiques de la pérovskite 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ appelée MAPI, dans l'objectif de mettre en lumière et de mieux comprendre les propriétés intéressantes pour le photovoltaïque. Dans un premier paragraphe, nous nous intéressons à un problème crucial pour le rendement des cellules : la dégradation des couches de pérovskites, que nous caractérisons à l'aide d'expériences de photoluminescence. Une deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés optiques de MAPI : caractérisation de la transition de phase orthorhombique/tétraгонаle à basse température, nature des recombinaisons donnant naissance à la photoluminescence (excitons libres, excitons piégés, recombinaison d'électrons et de trous).

1. Etude de la dégradation des pérovskites 3D par photoluminescence à basse température

Les cellules solaires à base de pérovskites hybrides représentent un grand potentiel pour le photovoltaïque pour plusieurs raisons majeures : elles présentent des rendements élevés, la facilité de fabrication des pérovskites hybrides en solution et leurs méthodes de dépôt simples rendent les coûts de production potentiellement faibles par rapport aux cellules d'autres filières comme le silicium par exemple, la possibilité de changer facilement le gap optique par substitution chimique d'éléments de la molécule permet d'envisager des optimisations de la collecte de lumière et la réalisation de cellules tandem. Mais pour passer au stade de cellules solaires commercialisables, il reste un paramètre absolument crucial à résoudre : la stabilité chimique des cellules dans le temps. Etant donnée la présence de plomb dans les molécules de pérovskite, on conçoit bien toute l'importance du problème de vieillissement de ces cellules pour l'environnement. C'est pourquoi, après de nombreux articles reliés à la course au rendement publiés dans un premier temps, un grand nombre d'articles consacrés à ce sujet ont commencé à apparaître en 2014 dans un deuxième temps. Le vieillissement des cellules à base de pérovskites hybrides peut être dû à la couche active de pérovskite ou aux différentes couches de la cellule : la couche transporteur d'électrons (souvent le TiO_2), la couche transporteur de trous (HTM : Hole Transport Material). Mais malheureusement, le vieillissement de la couche active de pérovskite hybride semble jouer un rôle prépondérant, il faut donc attaquer ce problème et y trouver des solutions pour que la filière des cellules solaires à base de pérovskites hybrides ait un avenir de commercialisation à grande échelle. Le vieillissement des pérovskites hybrides dépend de plusieurs facteurs : humidité, oxygène, irradiation lumineuse, qualité des précurseurs, température de dépôt ou de

recuit des couches de pérovskites.... Nous proposons dans ce chapitre une méthode pour caractériser finement le vieillissement des couches de pérovskites hybrides.

1.1 Etat de l'art

Les facteurs de dégradation affectant les couches de pérovskites sont multiples : la composition même des pérovskites, leur voisinage avec les autres couches de la cellule solaire, leur exposition à des facteurs extérieurs tels que l'air, l'humidité et la lumière.

Tout d'abord, la stabilité des pérovskites dépend de ses composants chimiques : par exemple, une pérovskite à base de Sn est moins stable qu'une pérovskite à base de Pb, quelle que soit la nature de la partie organique (MA : méthyl ammonium ou FA : formamidinium), car l'étain est plus oxydable que le plomb [AharonJMCA2015, WoznyCM2015, EES2014, KohJPCC2013, StoumpousInorgChem2013]. Ainsi, les cellules à base de MASnI_3 laissées à l'air ambiant se décomposent en une journée [HaoNatPhoton2014, NoelEES2014], alors que les cellules à base de MAPI sans encapsulation se décomposent plutôt en quelques dizaines de jours [BurschkaNat2013, KimSR2012, MeiSc2014, ZhouJPCL2014]. On note une plus grande stabilité des cellules à base de pérovskites mixtes $\text{MASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ [OgomiJPCL2014] que celles à base de MASnI_3 , vraisemblablement parce que l'ajout du plomb permet de protéger la pérovskite de l'oxydation de l'étain. La partie halogène peut aussi avoir une influence : par exemple, MAPbBr_3 ainsi que le composé mixte $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ sont plus stables que MAPI [NohNanolett2015], car le brome est moins oxydable que l'iode.

Au sein de la cellule solaire, la dégradation de la pérovskite peut aussi être provoquée par la réaction avec les autres constituants de la cellule. Par exemple, la pérovskite peut être corrodée par les additifs ajoutés au transporteur de trous tel que l'acétonitrile solvant de Li-TSH utilisé comme additif du Spiro-OMe-TAD [ZhaoCC2015] ; le PEDOT-PSS, transporteur d'électrons, possède un caractère acide ; le 4-tert-butylpyridine (TBP) [LiJMCA2014] ou les vapeurs d'ammonium facilitent la dégradation de la pérovskite en PbI_2 [ZhaoCC2015]. Des solutions sont activement recherchées pour pallier à ces contraintes de dégradation : remplacement du Spiro-OMe-TAD par un autre polymère transporteur d'électrons plus stable [ChristiansJACS2014], passivation de la couche de pérovskite avec une couche de polymère [WangAMA2015].

Des facteurs extérieurs viennent provoquer ou accélérer le processus de dégradation des pérovskites. Notamment, on sait que la lumière UV provoque la photodégradation de la pérovskite [NiuJMCA2014, ItoJPCC2014, LeijtensNatCom2013, MisraJPCL2015, MatsumotoJPCC2015, ShoonmanCPL2015]. Même si la photodécomposition de la pérovskite est moins rapide lorsque la pérovskite est intégrée dans la cellule que quand elle à nu, la dégradation affecte de façon irréversible la morphologie des couches [MatsumotoJPCC2015], affectant le rendement de la cellule. R.K. Misra et al ont montré que l'exposition à la lumière, couplée à une augmentation de température, accélère la dégradation [MisraJPCL2015]. L'effet de l'humidité [NohNanoLett2013, HanJMCA2015, NiuJMaterChemA2014] a été étudié très activement par plusieurs équipes dans le monde depuis l'année dernière. Certaines de ces études ont mis en évidence la formation d'un hydrate de pérovskite avec l'eau provenant de l'humidité de l'air [LeguyCM2015, HabisreutingerNL2014, YangNano2015, EperonsNano2015, HuNano2014, PhilippeCM2015] et plusieurs

mécanismes de dégradation ont été proposés [FrostNL2014, SongNanoEn2015], qui rendent compte de la dégradation de la pérovskite en PbI_2 . Cependant, d'autres études [ZhouSc2014, YouAPL2014, YouNano2014, BassCC2014, CalloniJPCC2015, GaoAMI2015] démontrent qu'un faible taux d'humidité est nécessaire pour améliorer la cristallinité et la taille des cristaux de pérovskites et par conséquent l'efficacité de la cellule [PathakNano2015, RagaCCM2015]. T. Leijtens et al [LeijtensNatCom2014] et S. Pathak et al [PathakAFM2014] ont démontré que l'oxygène aussi joue un rôle dans la dégradation de la pérovskite. Avec toutes ces informations collectées sur les facteurs de vieillissement du matériau pérovskite, les chercheurs vont maintenant essayer d'augmenter la stabilité des couches [SmithACI2014, YaoCC2015] et de retarder la cristallisation de PbI_2 [WuEES2014].

La dégradation de la pérovskite en PbI_2 est généralement caractérisée à l'aide d'expériences d'absorption et de diffraction X à température ambiante. Dans le cadre du travail de cette thèse, nous proposons d'utiliser la photoluminescence à basse température pour caractériser le vieillissement des pérovskites.

1.2. Préparation des échantillons et conditions expérimentales

L'étude que nous développons ici sera focalisée sur MAPI, qui est la pérovskite principalement utilisée dans les cellules solaires.

La synthèse de MAI se fait suivant le protocole expliqué dans le paragraphe 1.1.2 du chapitre 2. 30 mL de CH_3NH_2 (2M dans le méthanol, Sigma Aldrich) sont mélangés avec 34.4 mL de solution aqueuse d'acide iodique HI à 57% (Sigma-Aldrich) dans un ballon, le mélange est agité à 0°C pendant 4 heures. Un précipité est récupéré après une évaporation à 60°C pendant 1 heure. Le MAI est ensuite dissous dans l'éthanol et recristallisé 3 fois dans l'éther diéthylique. Le produit final est séché à 60°C dans une étuve à vide pendant 24 heures.

Le protocole de synthèse de MAPI est celui qui a été détaillé dans le paragraphe 1.1 du chapitre 2 : 0.5 g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ et 1.47 g de PbI_2 en grains 99,99% Sigma-Aldrich sont mélangés dans 4.47 mL de γ -butyrolactone Sigma-Aldrich >99% (dans des proportions stoechiométriques), et agités à 60°C pendant 12 heures. La solution obtenue est homogène et très transparente, elle reste complètement transparente même après un long stockage (plus d'un mois) : aucun PbI_2 n'est donc présent dans cette solution, sinon celle-ci aurait montré une coloration jaune.

A partir de cette solution, nous avons réalisé une série d'échantillons identiques de MAPI, appelée série MAPI^0 , déposés par spin-coating sur substrat de quartz, présentant deux épaisseurs différentes : des couches de MAPI^0 épaisses (plusieurs centaines de nm), des couches de MAPI^0 fines (plusieurs dizaines de nm). Les substrats de quartz sont nettoyés comme expliqué dans le paragraphe 1.2.1(b) du chapitre 2, les paramètres de dépôt par spin-coating sont reportés dans le **Tableau 4.1**, les échantillons sont ensuite recuits à 120°C pendant 10 minutes. Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées par le Dektak et les épaisseurs de certains échantillons ont été vérifiées par AFM.

	Accélération	Vitesse	Temps de rotation	Température de recuit	Temps de recuit
MAPI ⁰ épaisse	2000 rpm/s	2000 rpm	10s	120°C	10 min
MAPI ⁰ fine	4000 rpm/s	4000 rpm	60s	120°C	10 min

Tableau 4.1 : Paramètres du dépôt des échantillons de la série MAPI⁰

Une autre série d'échantillons de MAPI a été réalisée par spin-coating en utilisant une autre sorte de PbI₂, toutes choses égales par ailleurs (mêmes synthèses, mêmes paramètres de dépôt) : le PbI₂ en poudre Sigma-Aldrich 99,99%. Cette série sera notée MAPI¹ et sera utilisée dans le paragraphe 1.3.3 de ce chapitre.

1.3. Etude optique du vieillissement des couches de pérovskites.

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation des couches de MAPI au cours du temps par le biais de l'absorption à température ambiante et de la photoluminescence à basse température (10K).

1.3.1 Propriétés optiques des couches épaisses de MAPI juste après le dépôt.

La **Figure 4.1** montre une photographie ainsi que les spectres d'absorption et de photoluminescence (PL) à 300K d'une couche de MAPI⁰ de 800 nm d'épaisseur, réalisée avec le PbI₂ en grains. La photographie et les spectres ont été effectués juste après le dépôt le jour même (t = 0 jour). La couche apparaît noire et le spectre d'absorption présente un seuil d'absorption vers 1.6 eV, présentant une légère forme de pic, et un pic de PL situé à 1.64 eV, ce qui correspond à ce qui est reporté dans la littérature. [FangAFM2015, KimNanosc2014, BernalJPCC2014]

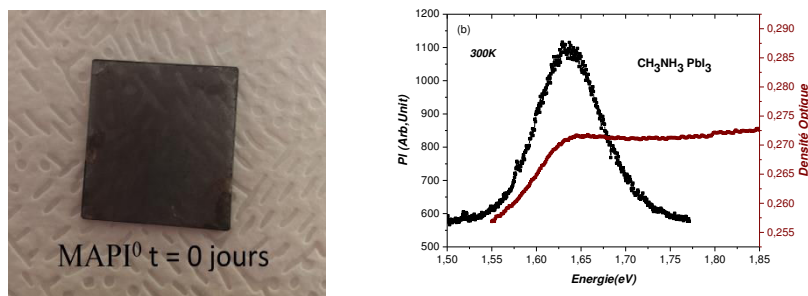


Figure 4.1 : a) Photographie, b) Spectres d'absorption (ligne rouge) et de photoluminescence (ligne noire) d'une couche de 800 nm de MAPI⁰, effectués juste après le dépôt le jour même (t = jour). La longueur d'onde d'excitation pour la photoluminescence est 3.815 eV (325 nm, laser HeCd)

La **Figure 4.2** montre le spectre de PL de la couche de MAPI^0 épaisse à basse température : 10K. Le spectre de PL présente un pic fin et intense, situé à 1.57eV.

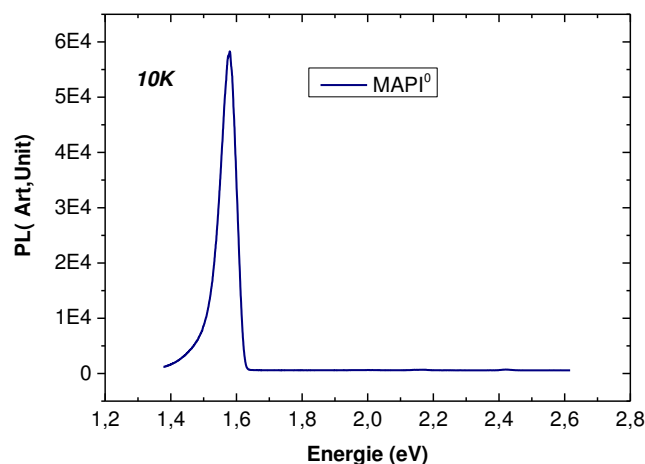


Figure 4.2 : Spectre de PL d'une couche épaisse de 800 nm de MAPI^0 à 10K

1.3.2 Dégradation des couches épaisses de MAPI sous conditions de température, d'humidité et de luminosité ambiantes

La couche épaisse de MAPI^0 étudiée précédemment est ici étudiée après plusieurs jours de vieillissement sous conditions de température, d'humidité et de luminosité ambiantes. On peut voir sur la **Figure 4.3** la dégradation de MAPI^0 en PbI_2 après 4 jours : la couche est devenue jaune, du PbI_2 s'est formé.

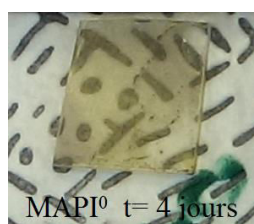


Figure 4.3 : Photographie de la couche de 800 nm de MAPI^0 après 4 jours.

La **Figure 4.4 (a)** montre le spectre d'absorption à température ambiante de cette couche épaisse de MAPI^0 âgée de 4 jours : le seuil d'absorption de MAPI^0 vers 1.6 eV disparaît quand la pérovskite se dégrade, un pic d'absorption à 2.45 eV apparaît qui est caractéristique de PbI_2 .

La **Figure 4.4 (b)** montre le spectre de photoluminescence à 10K de cette même couche âgée de 4 jours ($t = 4$ jours), superposée au spectre de PL de la couche à $t = 0$ jour : un pic large entre 1.9 eV et 2.2 eV et un pic intense situé à 2.41 eV sont apparus.

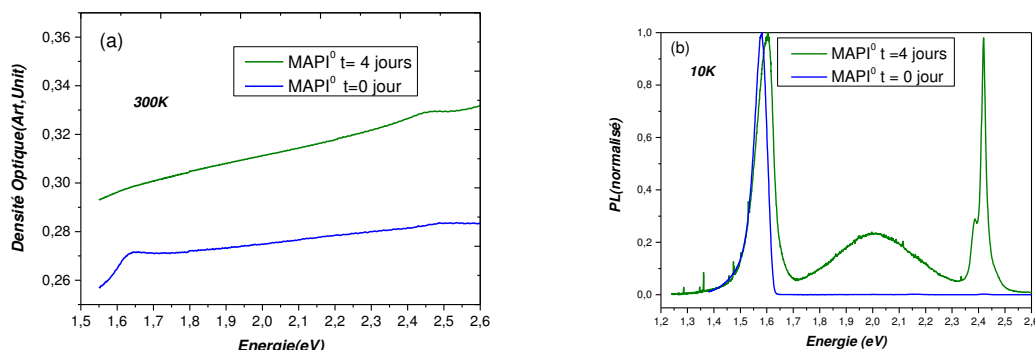


Figure 4.4 : (a) Spectre d'absorption à température ambiante, (b) Spectre de PL à basse température 10K (excitation à 3.815 eV) d'une couche de 800 nm de MAPI⁰ à $t = 0$ jour (ligne bleue) et $t = 4$ jours (ligne verte). Les spectres de PL à 1.64 eV sont normalisés à 1.

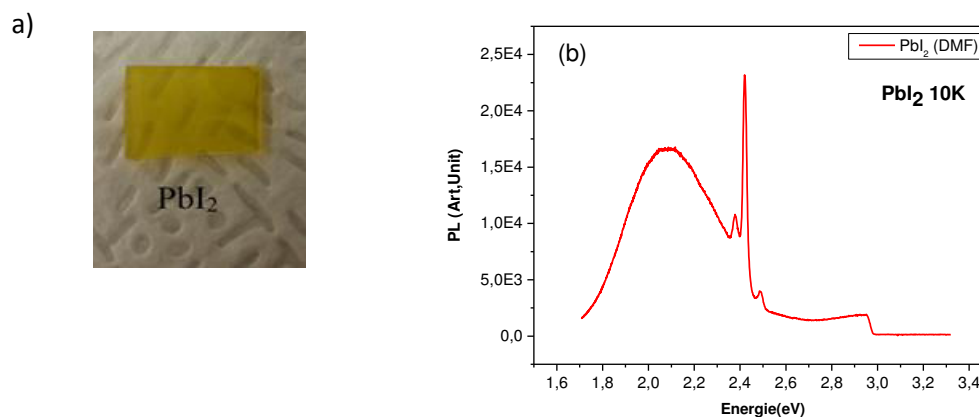


Figure 4.5 : (a) Photo d'une couche de 200 nm de PbI₂, (b) Spectre de PL à 10K d'une solution molaire de PbI₂ dans le DMF

La **Figure 4.5 (b)** présente le spectre de PL à 10K d'une solution molaire de PbI₂ dans le DMF : on y observe un pic intense situé à 2.42 eV et un pic large entre 2.2 eV et 1.8 eV. Ce spectre est cohérent avec le spectre de PL obtenu à 15K d'une couche de 60 microns de PbI₂ déposée par la méthode de « Spray Pyrolysis » [Condeles,JMS2008]. On identifie donc les pics vus dans le spectre de PL de la couche de MAPI⁰ comme étant des pics liés à PbI₂.

Afin d'identifier plus précisément ces pics, nous avons réalisé par spin-coating un dépôt d'une couche mince de PbI₂ sur substrat de quartz. Une solution molaire de PbI₂ est préparée : 462 mg de PbI₂ sont dissous dans un 1 mL de DMF sous agitation à 70°C. Les paramètres de dépôt par spin-coating de cette solution sont les suivants : accélération = 3000 rpm/s, vitesse = 3000

rpm pendant 5 s suivi immédiatement (sans temps d'arrêt) d'une vitesse = 6000 rpm pendant 5 s. Deux étapes de recuit ont été effectuées ensuite : la première à 40°C pendant 3 min, puis la deuxième à 100°C pendant 5 min. L'épaisseur de la couche de PbI_2 , mesurée au Dektak, est de 200 nm. La photographie de cette couche est montrée sur la **figure 4.5 (a)**.

La **Figure 4.6** montre la superposition des pics de PL à basse température à 2.4 eV de la couche de PbI_2 et de la couche épaisse de MAPI^0 âgée de 4 jours : la présence du pic à 2.4 eV peut bien être prise comme preuve de l'existence de PbI_2 dans l'échantillon.

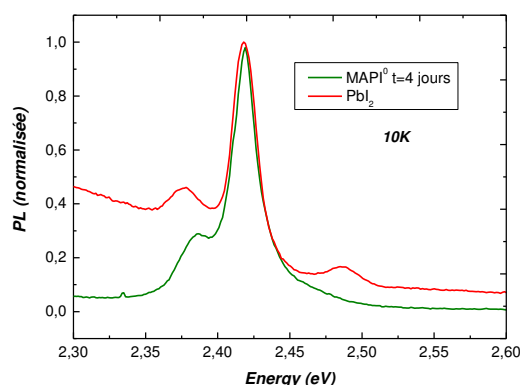


Figure 4.6 : Spectre de PL à 10K entre 2.3 eV et 2.6 eV de la couche épaisse de MAPI^0 à $t = 4$ jours et de la couche de PbI_2 . Les spectres sont normalisés à 2.4 eV.

1.3.3 Influence des précurseurs sur la dégradation des couches

La qualité des précurseurs de la solution de la pérovskite influence la qualité des couches minces. Nous allons nous intéresser à deux formes différentes du précurseur PbI_2 : une forme en poudre et une autre en grains. La différence entre ces deux formes résulte dans la différence de solubilité des deux produits : le PbI_2 en grains est plus soluble que celui en poudre. En effet, une simple agitation à température ambiante permet de solubiliser le PbI_2 en grains dans le DMF alors qu'il est nécessaire de chauffer pour dissoudre complètement le PbI_2 en poudre dans le DMF. La **Figure 4.7** présente la photographie des deux formes de PbI_2 ainsi que leurs solutions respectives. On voit bien la différence entre les deux solutions : pour une même quantité de PbI_2 (0.5g) dans le même volume de DMF (1mL), après quelques minutes d'agitation à température ambiante, la solution préparée à partir de PbI_2 en grains est complètement limpide alors que la solution préparée à partir de PbI_2 en poudre est trouble après quelques heures d'agitation et même en chauffant la solution.



Figure 4.7 : Photographie montrant les deux formes de PbI_2 : à gauche le PbI_2 en grains et la solution préparée à partir de ces grains, à droite le PbI_2 en poudre et la solution préparée à partir de cette poudre.

Nous comparons ici deux couches épaisses (800 nm) de MAPI différentes : l'une réalisée avec du PbI_2 en grains, appelée MAPI^0 et l'autre réalisée avec du PbI_2 en poudre, appelée MAPI^1 .

La **Figure 4.8 (a)** présente une photographie de MAPI^1 juste après le dépôt à $t = 0$ jour. Aucune trace de PbI_2 ne peut être détectée à l'œil nu. La **Figure 4.8 (b)** présente les spectres d'absorption des deux échantillons MAPI^0 et MAPI^1 à $t = 0$ jour. On remarque sur le spectre d'absorption de MAPI^1 la même forme de signal autour du seuil d'absorption que dans le spectre de MAPI^0 , donc un cristal de pérovskite s'est bien formé. Cependant, le fait que le spectre d'absorption de MAPI^1 présente une montée de pente plus forte que celle de MAPI^0 est un signe que la qualité structurale de la couche de MAPI^1 est sûrement moins bonne que celle de MAPI^0 (sur d'autres échantillons étudiés pendant cette thèse, nous avons déjà noté qualitativement une corrélation entre la qualité structurale des couches et l'allure du spectre d'absorption). A 2.47 eV, longueur d'onde caractéristique d'absorption du PbI_2 , il semble qu'on voit une structure assez élargie, indiquant la présence de traces de PbI_2 , mais cette structure n'est pas très claire.

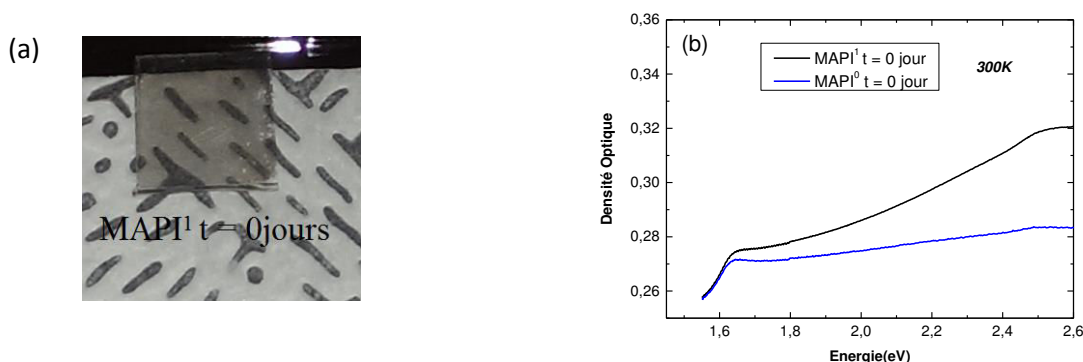


Figure 4.8 : (a) Photo de MAPI^1 prise à $t = 0$ jour. (b) Spectre d'absorption de MAPI^0 et MAPI^1 à $t = 0$ jour.

La **figure 4.9** montre les spectres de PL à 10K des couches de MAPI^0 et MAPI^1 . Le spectre de MAPI^1 montre de façon irréfutable le pic caractéristique du PbI_2 situé à 2.43 eV, même si son intensité n'est pas élevée parce que le PbI_2 est sous forme de traces. Le spectre de MAPI^0 en revanche ne montre aucun pic situé à 2.43 eV. On peut donc affirmer qu'il n'y a aucune trace de PbI_2 dans la couche de MAPI^0 .

On en conclut qu'utiliser le PbI_2 en poudre, qui se dissout difficilement dans le DMF, conduit à des inclusions de PbI_2 dans la structure cristalline, et donc à des couches de moins bonne qualité.

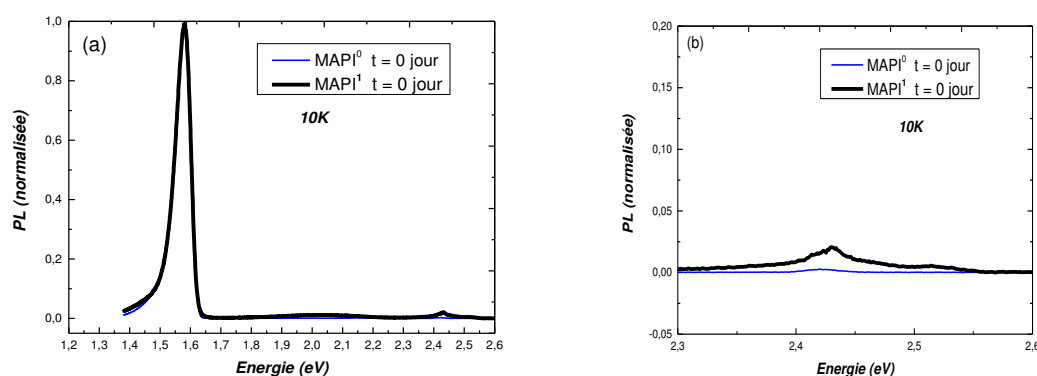


Figure 4.9 : Spectre de PL des couches épaisses de MAPI^0 et MAPI^1 à 10K (excitation à 3.815 eV). Les spectres sont normalisés à 1 à 1.64 eV (b) Zoom du spectre de PL entre 2.3 eV et 2.6 eV

1.3.4 Intérêt de la spectroscopie de PL pour détecter des traces de PbI_2 .

Le spectre de MAPI^1 montre de façon irréfutable le pic caractéristique du PbI_2 situé à 2.43 eV, même si son intensité n'est pas élevée. Le spectre de MAPI^0 ne montre aucun pic situé à 2.43 eV : même en zoomant fortement sur cette partie de la courbe, on ne voit aucun signal. Il était difficile d'être aussi affirmatif dans nos conclusions (des traces de PbI_2 dans la couche de MAPI^1 , aucune trace de PbI_2 dans la couche de MAPI^0) à partir de l'analyse du spectre d'absorption seul. Les spectres de PL à basse température permettent donc des mesures plus sensibles que l'absorption.

En effet, la photoluminescence est une méthode de détection d'un signal sur fond noir : aucun signal n'est détecté si l'échantillon n'émet rien, mais si l'échantillon émet un signal, même faible, on pourra régler la sensibilité du détecteur pour le détecter. Au contraire, il est difficile de détecter un signal faible avec une expérience d'absorption car le principe est de mesurer une variation faible d'une intensité incidente élevée.

Détecter facilement des traces de PbI_2 ou prouver que l'échantillon est dépourvu de traces de PbI_2 est important pour les chercheurs qui étudient les propriétés optiques ou de transport du matériau, car l'inclusion de clusters de PbI_2 dans la structure cristalline est une source de défauts qui vont affecter l'émission des couches ainsi que la mobilité des porteurs. Bien

entendu, on peut toujours effectuer un spectre de diffraction X pour vérifier la présence ou pas de PbI_2 dans les couches, mais on ne trouve pas toujours d'appareils de diffraction X facilement utilisables dans les laboratoires de mesures optiques ou de transport et l'interprétation des spectres de diffraction demande un savoir-faire spécifique. Alors qu'une manipulation de photoluminescence montrant la présence d'un pic caractéristique à 2.4 eV est très simple à faire du moment qu'on possède un cryostat. De plus, cette technique permet de suivre l'évolution dans le temps d'une couche placée dans des conditions contrôlées, sans avoir à sortir l'échantillon et l'amener vers une autre machine dans un autre environnement. Elle permet également de contrôler de façon systématique et non destructive la présence de traces de PbI_2 dans plusieurs échantillons en parallèle.

Nous allons maintenant utiliser cette méthode de détection de traces de PbI_2 par PL à basse température pour étudier l'influence de quelques paramètres sur la dégradation des couches de MAPI.

1.3.5 Influence de la méthode de dépôt

On peut réaliser une couche cristallisée de MAPI par plusieurs méthodes de dépôt et actuellement on voit dans la littérature que de nombreuses méthodes sont essayées dans le but d'améliorer les qualités morphologique, structurale et optique des couches : dip-coating en 1 ou 2 étapes, spin-coating en 1 ou 2 étapes, évaporation [LeydenJMCA2014, BiAMI2014, ImNatrNano2014, ImAPLM2014].

Nous avons déposé une couche épaisse de MAPI par une méthode de spin-coating en 2 étapes sur un substrat de quartz. Les 2 étapes consistent à déposer d'abord le PbI_2 sur le substrat puis à déposer la partie organique MAI.

1ère étape : une solution molaire de PbI_2 est préparée et déposée sur substrat de quartz exactement comme décrit dans le paragraphe 1.3.1 de ce chapitre, 462 mg de PbI_2 sont dissous dans un 1 mL de DMF sous agitation à 70°C. Les paramètres de dépôt par spin-coating de cette solution sont les suivants : accélération = 3000 rpm/s, vitesse = 3000 rpm pendant 5 s suivi immédiatement (sans temps d'arrêt) d'une vitesse = 6000 rpm pendant 5 s. Deux étapes de recuit ont été effectuées ensuite : la première à 40°C pendant 3 min, puis la deuxième à 100°C pendant 5 min.

2ème étape : Une solution de MAI de concentration 0.063 M (10 mg/ML) dans le 2-propanol est préparée. Cette solution est déposée par spin-coating sur la couche de PbI_2 préparée lors de la première étape, avec une vitesse de 4000 rpm et une accélération de 4000 rpm/s pendant 20 s, suivi d'un recuit à 100°C pendant 5 min.

L'échantillon préparé par cette méthode est appelé MAPI^2 . Son épaisseur est mesurée au Dektak : 400 nm.

La **figure 4.10 (a)** montre la photographie de MAPI^2 juste après le dépôt, à $t = 0$ jour : la couche de pérovskite apparaît noire donc un cristal de MAPI s'est bien formé, on ne voit pas à l'œil nu de traces jaunes de PbI_2 . La **figure 4.10 (b)** montre le spectre d'absorption : on voit

bien le seuil d'absorption du cristal de MAPI vers 1.6 eV et on voit un pic caractéristique de PbI_2 à 2.47 eV. En revanche, la **figure 4.10 (c)** montre le spectre de PL à basse température de MAPI^2 où on voit bien le pic de PL de MAPI à 1.64 eV mais pas de pic à 2.4 eV caractéristique de traces de PbI_2 . Notre interprétation est qu'il existe vraisemblablement des inhomogénéités à l'intérieur de la couche provenant du fait que la 1^{ère} étape a consisté à déposer du PbI_2 seul : il est vraisemblable qu'il se soit formé de petits clusters de PbI_2 à certains endroits, de taille inférieure au millimètre car non détectables à l'œil nu. Le diamètre du faisceau excitateur en PL est de l'ordre de 0.5 mm (et si on focalise, le spot peut atteindre un diamètre de seulement 40 μm), ce qui explique qu'en PL, on a une forte probabilité de trouver un endroit de l'échantillon sans PbI_2 . En revanche, le faisceau incident dans l'expérience d'absorption est très large (de l'ordre de plusieurs millimètres), ainsi il est certain que l'on verra une signature des petits clusters de PbI_2 s'ils existent.

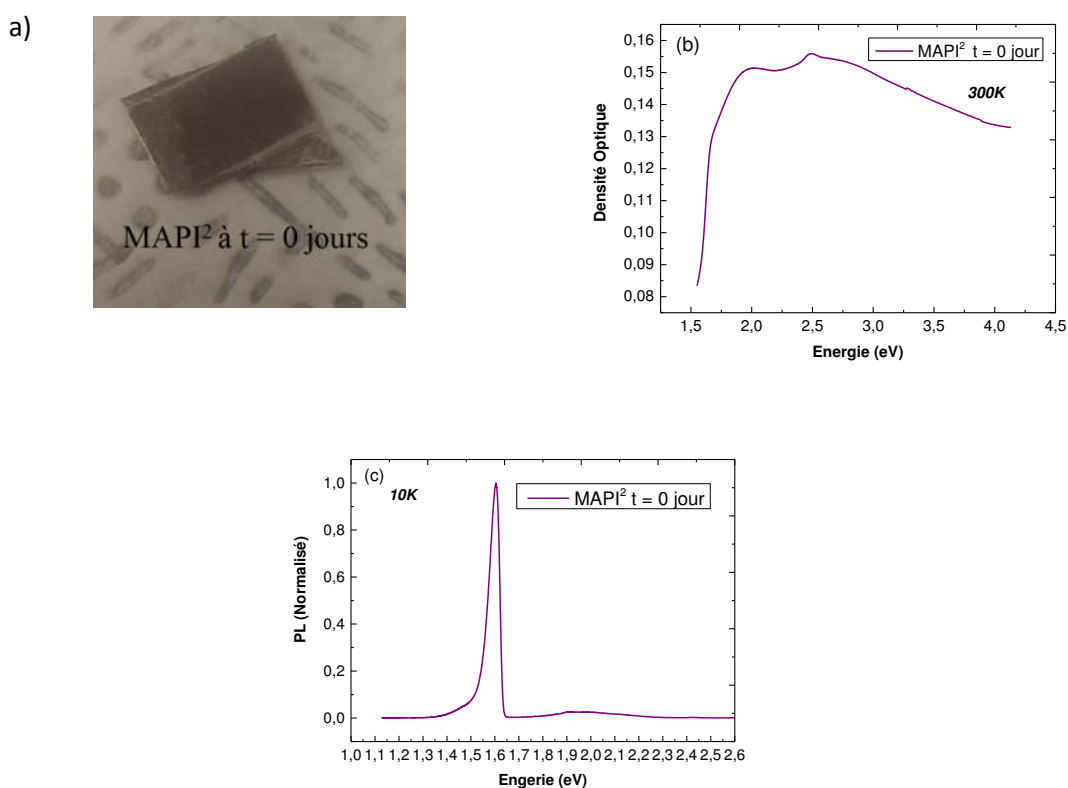


Figure 4.10 : A $t = 0$ jour, (a) photographie, (b) spectre d'absorption, (c) spectre de photoluminescence à 10K (excitation = 3.815 eV) de MAPI^2

La **Figure 4.11 (a)** montre la photographie de MAPI^2 à $t = 20$ jours : l'échantillon paraît encore noir mais des traces jaunes de PbI_2 commencent à apparaître, notamment sur les bords de la couche. Ces traces de PbI_2 sont confirmées dans le spectre de PL à basse température de la **Figure 4.11 (b)**. Comparé à la couche MAPI^0 présentée dans le paragraphe 1.3.2 de ce chapitre, la dégradation de MAPI^2 apparaît après un temps plus long (au bout de 4 jours, MAPI^0 apparaissait déjà toute jaune). On en conclut que la méthode de dépôt a non seulement une influence sur la morphologie et la structuration de la couche, mais aussi sur sa stabilité au cours du temps.

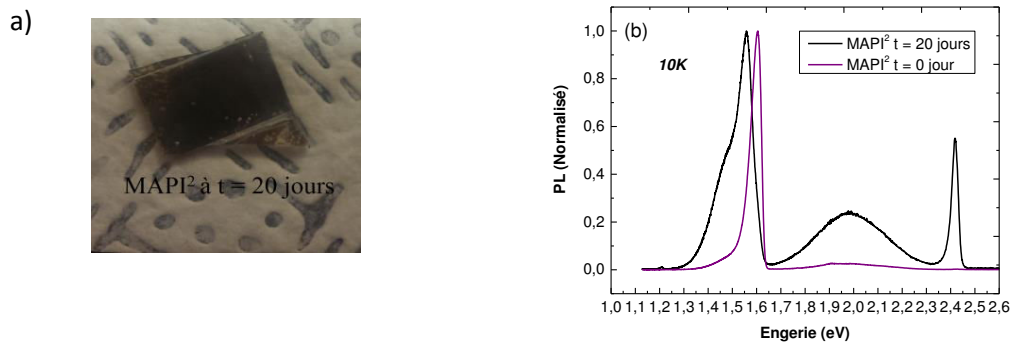


Figure 4.11 : (a) Photographie de MAPI² à t = 20 jours, (b) Spectre de PL à 10K de MAPI² à t = 0 jour et à t = 20 jours. Energie d'excitation à 3.815 eV. Les spectres sont normalisés à 1 à 1.64 eV.

1.3.6 Influence de l'épaisseur de la couche

Nous avons déposé une couche de MAPI fine selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.2 de ce chapitre (**Tableau 4.1**), le PbI₂ en grains a été utilisé : cette couche est appelée ici MAPI³. Son épaisseur a été mesurée au Dektak : 80 nm.

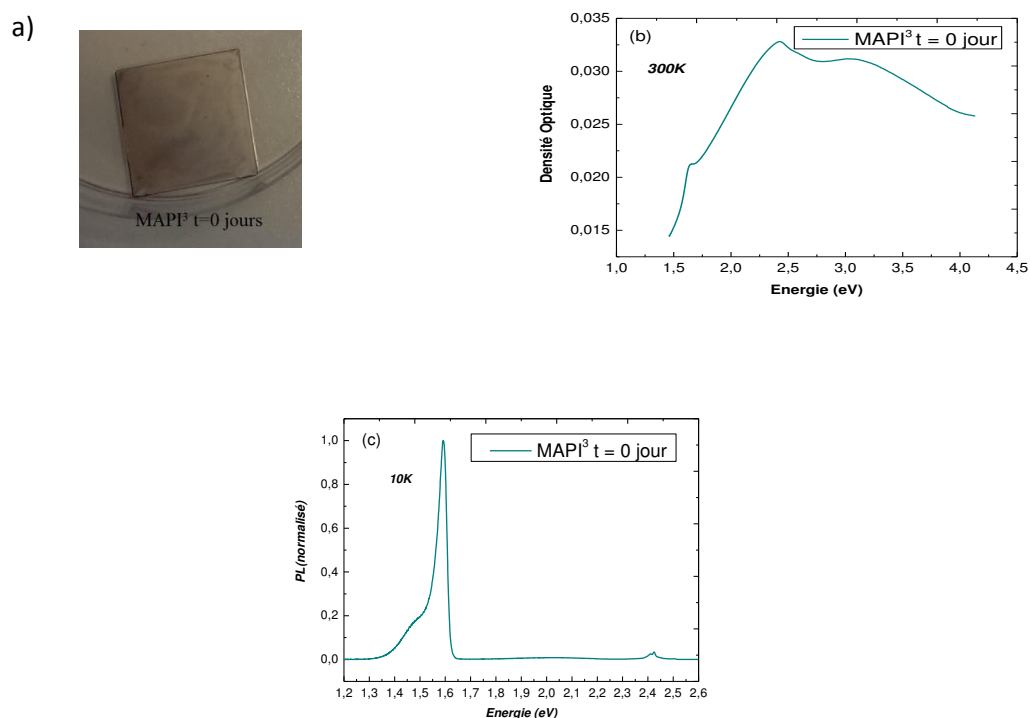


Figure 4.12 : A t = 0 jour, (a) Photographie, (b) Spectre d'absorption, (c) Spectre de PL à basse température (excitation 3.815 eV) de MAPI³

La **figure 4.12 (a)** montre la photographie de MAPI³ à t = 0 jour : l'échantillon apparaît noir mais un petit reflet jaune peut être détecté à l'œil nu. La **figure 4.12 (b)** montre le spectre d'absorption de MAPI³ juste après le dépôt, à t = 0 jour : on voit le seuil d'absorption, marqué

par un pic à 1.64 eV, prouvant que le cristal de MAPI s'est bien formé, et on voit aussi le pic caractéristique de PbI_2 à 2.42 eV. La présence de PbI_2 est confirmée en PL à basse température (**figure 4.12 (c)**). Donc malgré le fait que cette pérovskite est faite à partir du PbI_2 en forme de grains qui a permis de faire des couches de MAPI de 800 nm exemptes de PbI_2 à $t = 0$ jour, du PbI_2 se forme à $t = 0$ jour dans une couche fine de 80 nm. L'hydratation de MAPI est vraisemblablement plus rapide dans une couche mince que dans une couche épaisse et le phénomène de dégradation de MAPI en PbI_2 commence immédiatement dès la formation de la pérovskite.

Au bout de 14 jours, la dégradation de MAPI^3 en PbI_2 est totale : on voit sur la **figure 4.13 (a)** que la couche est totalement jaune et le pic à 1.64 eV dans le spectre de PL à 10K (**figure 4.13 (b)**), caractéristique de l'existence de la pérovskite, a disparu.

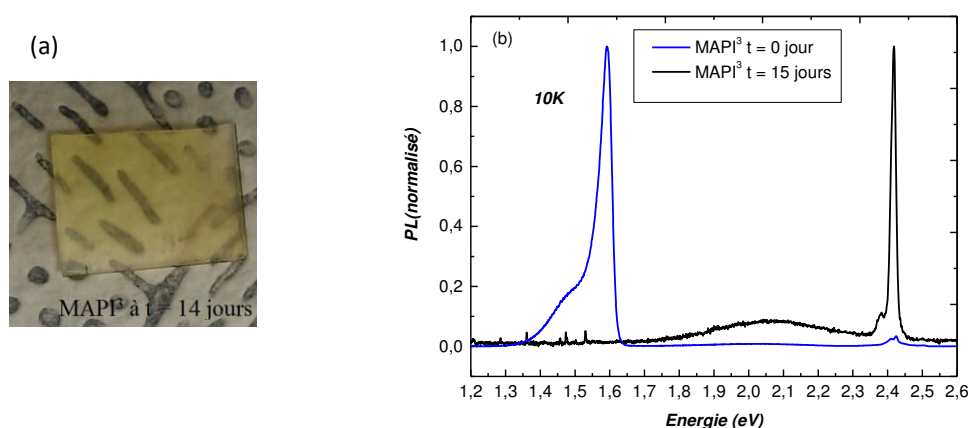


Figure 4.13 : (a) Photographie de MAPI^3 à $t = 14$ jours, (b) Spectre de PL à 10K (énergie d'excitation : 3.815 eV) de MAPI^3 à $t = 0$ jour et $t = 14$ jours

En conclusion, l'épaisseur de la couche est un facteur crucial dans le processus de dégradation. Il est raisonnable de penser que la surface, en contact direct avec l'environnement (air, humidité), joue un rôle important dans le processus de dégradation.

1.3.7 Influence de la lumière sur la dégradation de MAPI

Pour étudier l'influence de la lumière sur la dégradation de la pérovskite, nous avons coupé un échantillon de MAPI^0 en deux morceaux. Les deux morceaux ont été conservés dans deux boîtes identiques, l'une de ces boîtes est restée à la lumière ambiante : échantillon $\text{MAPI}^0_{\text{light}}$, l'autre boîte a été protégée de la lumière par du papier aluminium : échantillon $\text{MAPI}^0_{\text{dark}}$, comme le montre la **Figure 4.14**.

(a)



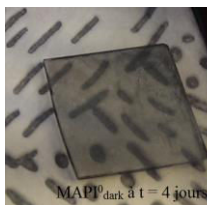
(b)



Figure 4.14 : (a) La moitié de MAPi^0 dans une boîte : échantillon $\text{MAPi}^0_{\text{light}}$, (b) l'autre moitié de MAPi^0 dans une boîte identique protégée de la lumière par du papier aluminium : échantillon $\text{MAPi}^0_{\text{dark}}$.

La **figure 4.15** montre les photographies et les spectres de $\text{MAPi}^0_{\text{dark}}$ et $\text{MAPi}^0_{\text{light}}$ au bout de quelques jours. La dégradation de $\text{MAPi}^0_{\text{light}}$ au bout de 5 jours se manifeste par la présence du pic de PbI_2 vers 2.4 eV dans le spectre de PL à 10K. Par contre, $\text{MAPi}^0_{\text{dark}}$ ne présente pas aucun pic de PL vers 2.4 eV, donc le MAPi ne s'est pas dégradé en PbI_2 . On peut conclure que la dégradation de MAPi en PbI_2 est activée par la lumière.

(a)



(b)

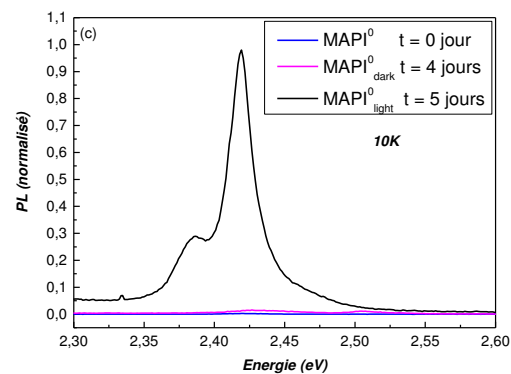
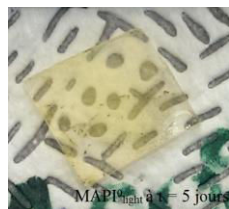
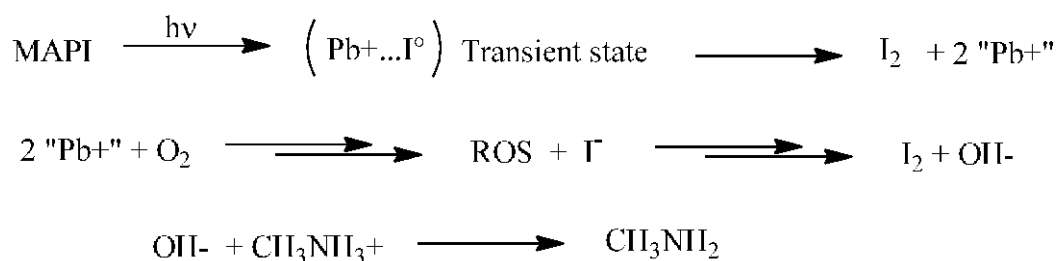


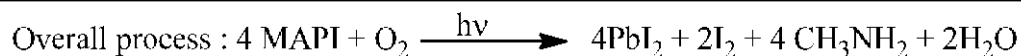
Figure 4.15 : Photographie de (a) $\text{MAPi}^0_{\text{dark}}$ à $t = 4$ jours et (b) $\text{MAPi}^0_{\text{light}}$ à $t = 5$ jours. (c) Spectre de PL (énergie d'excitation à 3,815 eV) entre 2,3 eV et 2,6 eV de MAPi^0 à $t = 0$ jour, $\text{MAPi}^0_{\text{dark}}$ à $t = 4$ jours, et $\text{MAPi}^0_{\text{light}}$ à $t = 5$ jours. Les spectres sont normalisés à 1 au maximum de 1.64 eV.

Lors de ses études sur la photostabilité des pérovskites hybrides 2D [WeiMat2014], l'équipe a montré que le processus primaire de dégradation des pérovskites hybrides est basé sur l'évolution de l'état excité de transfert de charge photogénérée ($\text{Pb}^+ \text{I}^\circ$) dans le matériau, ce processus produit du I_2 qui part facilement de l'échantillon étant donné la faible pression de

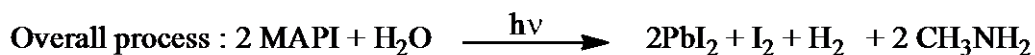
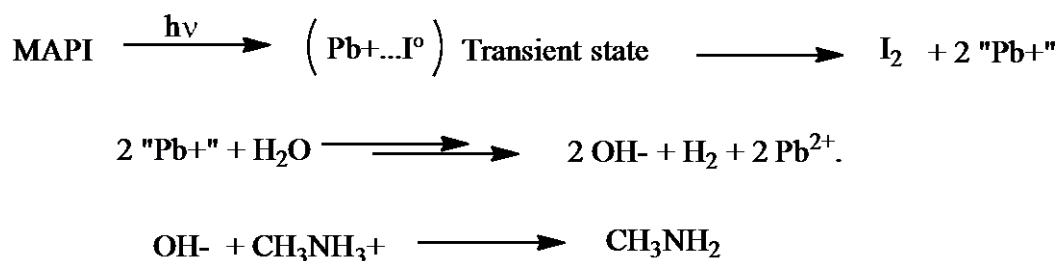
vapeur saturante du I_2 . Le sort de l'espèce transitoire très instable Pb^+ n'est pas clair, mais il est très vraisemblable que Pb^+ réagit, en présence d'air, avec le réactif le plus oxydant, diffusant facilement, c'est-à-dire l'oxygène. Les dérivés réactifs de l'oxygène (ROS : Reactive Oxygen Species) ($O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$...) peuvent alors être formés, et à leur tour, ils oxydent les iodures, ce qui produit finalement des ions hydroxydes. Ces ions hydroxydes sont capables de déprotoner les ammoniums (c'est vraisemblablement un processus assez lent dans une matrice solide) et la méthylamine, qui a une température d'ébullition basse, part de l'échantillon. A la fin, il ne reste plus que le PbI_2 . Ce mécanisme peut être résumé par les équations chimiques suivantes:



L'équilibre général de la réaction peut se résumer par l'équation suivante qui fait apparaître la stoechiométrie globale :



En parallèle de ce travail, l'équipe de P.V. Kamat [*ChristiansJACS2015*] a montré de façon très convaincante qu'en présence d'air humide, il se forme un hydrate de la pérovskite, et que cette formation de l'hydrate est liée à la photodégradation rapide du matériau. Dans ce cas, l'eau présente dans la structure pourrait bien être l'agent réducteur, ce qui déclencherait un mécanisme alternatif, résumé ci-dessous, un peu plus lent que le précédent et produisant du dihydrogène plutôt que de l'eau.



1.3.8 Enduction de MAPI avec une couche protectrice

En parallèle des recherches sur les causes et les mécanismes de dégradation des pérovskites, des solutions doivent être recherchées pour surmonter ce problème de dégradation. Soit il faut modifier chimiquement la molécule de pérovskite, notamment en travaillant sur sa partie organique, pour la rendre plus stable. Soit il faudra encapsuler les dispositifs contenant des molécules de pérovskite pour empêcher le plomb de sortir du dispositif. Dans ce dernier cadre, il est intéressant de voir si on peut empêcher ou au moins réduire la dégradation des couches de pérovskite en les recouvrant avec un polymère.

Depuis de nombreuses années que l'équipe étudie les propriétés optiques des couches minces de pérovskite 2D, elle a pris l'habitude de protéger les couches de pérovskites avec une couche de PMMA (polyméthylmétacrylate). Une couche de type MAPI^0 (couche épaisse de 800 nm) et une couche de type MAPI^3 (couche fine de 80 nm) sont ainsi recouvertes d'une couche de 200 nm de PMMA pour former les échantillons appelés $\text{MAPI}^0_{\text{PMMA}}$ et $\text{MAPI}^3_{\text{PMMA}}$. Pour ce faire, on dépose par spin-coating une solution de PMMA 4% en masse dans le toluène avec les paramètres de dépôt suivants: vitesse 1000 rpm, accélération 1000 rpm/s pendant 40s suivi d'une étape de recuit à 95°C pendant 20 min.

La **Figure 4.16** montre les photographies de $\text{MAPI}^0_{\text{PMMA}}$ à $t = 0$ jour et $t = 7$ jours : on voit bien que la pérovskite ne s'est pas dégradée au bout de 7 jours, car aucune trace jaune n'est visible. Le spectre de PL à 10K entre 2.3 et 2.6 eV $\text{MAPI}^0_{\text{PMMA}}$ à $t = 7$ jours confirme qu'il n'y a pas eu formation de PbI_2 à $t = 7$ jours, ni au bout de 30 jours. Donc la couche de PMMA a bien protégé la pérovskite de la dégradation.

Deux mécanismes possibles de dégradation, activés par la lumière, ont été proposés dans le paragraphe précédent. Ces 2 mécanismes existent probablement simultanément dans le matériau, mais on voit que le fait de recouvrir la pérovskite de PMMA ralentit fortement le processus de dégradation. Or le PMMA protège la pérovskite de l'humidité mais pas de l'oxygène. Par conséquent on peut faire une remarque quant à ces 2 mécanismes : le mécanisme dû à l'eau est sûrement plus rapide que le mécanisme dû à l'oxygène. Ceci peut se comprendre si on envisage un contact très étroit de l'eau avec la pérovskite, qui conduit à la formation d'un hydrate comme l'ont montré P.V. Kamat et al. [*ChristiansJACS2015*].

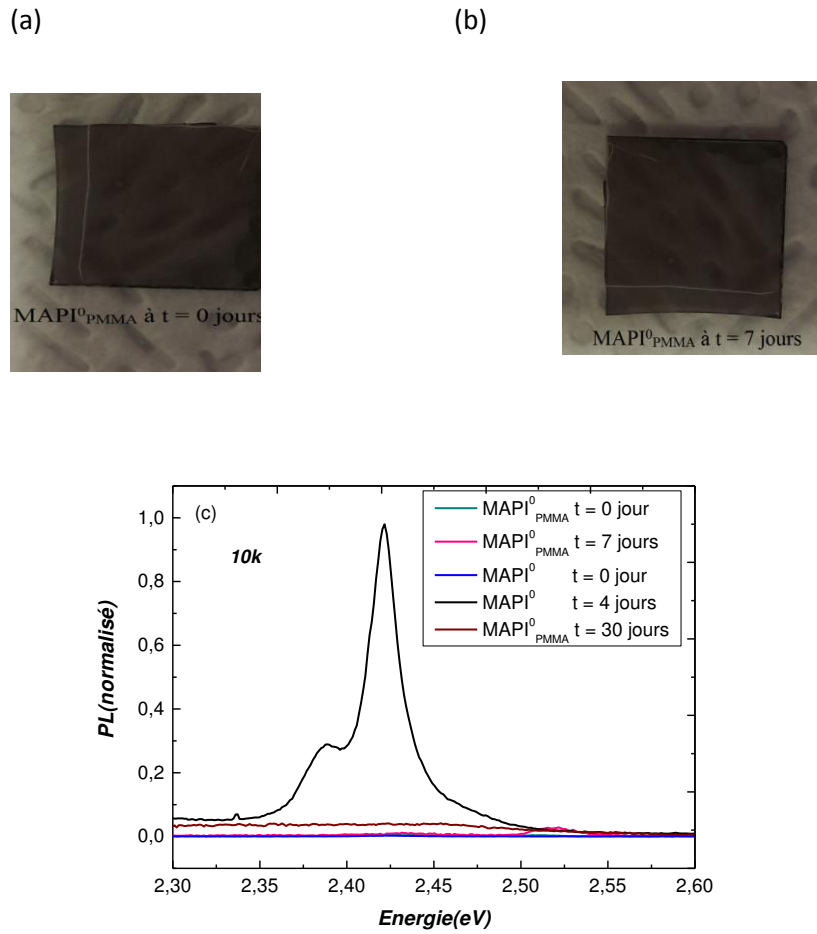


Figure 4.16 : (a) Photographie à $t = 0$ jour et (b) à $t = 7$ jours de $\text{MAPI}^0_{\text{PMMA}}$ (c) Spectres de PL (excitation à 3.815 eV) entre 2.3 eV et 2.6 eV pour $\text{MAPI}^0_{\text{PMMA}}$ à $t = 0$ jour, 7 jours et 30 jours, ainsi que MAPI^0 à $t = 0$ et 4 jours. Les spectres sont normalisés à 1 pour le pic à 1.64 eV.

La **Figure 4.17** présente l'évolution de la dégradation de $\text{MAPI}^3_{\text{PMMA}}$ jusqu'à $t = 20$ jours. Contrairement à $\text{MAPI}^0_{\text{PMMA}}$, $\text{MAPI}^3_{\text{PMMA}}$ présente une dégradation en PbI_2 , malgré la protection de la couche de PMMA. Nous avons vu qu'à $t = 0$ jour, il existait déjà des traces de PbI_2 dans MAPI^3 : quand la couche est très fine, de l'eau pénètre intimement dans la couche au point de former immédiatement un hydrate, et on peut toujours essayer de protéger la pérovskite en déposant dessus une couche de PMMA, l'hydrate est déjà là et reste ensuite prisonnier dans la structure, ce qui explique la dégradation de la pérovskite malgré la couche protectrice.

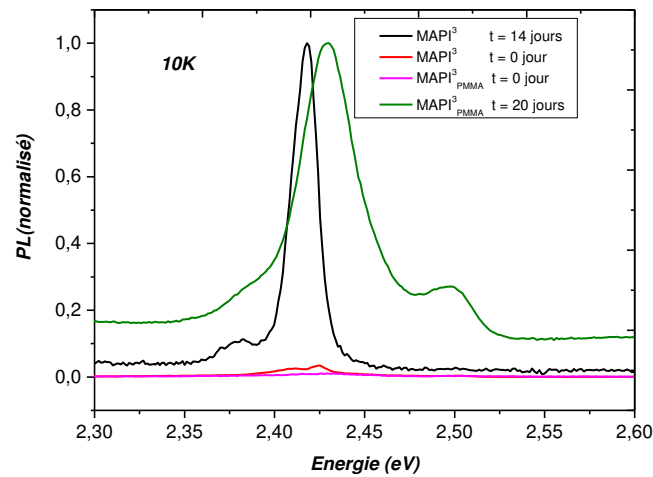


Figure 4.17 : Spectres de PL (excitation à 3.815 eV) entre 2.3 eV et 2.6 eV de $\text{MAPI}^3_{\text{PMMA}}$ à $t = 0$ jour et 20 jours, et de MAPI^3 à $t = 0$ jour et 14 jours. Les spectres sont normalisés à 1 pour le pic de PL à 1.64 eV.

Dans les architectures des cellules solaires, la couche de pérovskite est recouverte par la couche transporteur de trous : le Spiro-OMeTAD généralement. Grâce à Bernard Geffroy du LPICM qui nous a fourni quelques grammes de Spiro-OMeTAD, nous avons recouvert une couche de type MAPI^0 par une couche de 300 nm d'épaisseur de Spiro-OMeTAD : échantillon $\text{MAPI}^0_{\text{spiro}}$. Pour ce faire, une solution de 72.3 mg de Spiro-OMeTAD dans 1 mL de chlorobenzène a été préparée puis déposée sur MAPI^0 par spin-coating avec une vitesse de 4000 rpm, une accélération de 4000 rpm/s pendant 30 s suivie d'un recuit pendant 20 min à 100°C.

La **Figure 4.18** montre le spectre de PL à 10K de $\text{MAPI}^0_{\text{spiro}}$ à $t = 17$ jours : on ne voit aucun pic de PbI_2 . La couche de Spiro-OMeTAD est donc capable, comme la couche de PMMA, de protéger la pérovskite de l'humidité.

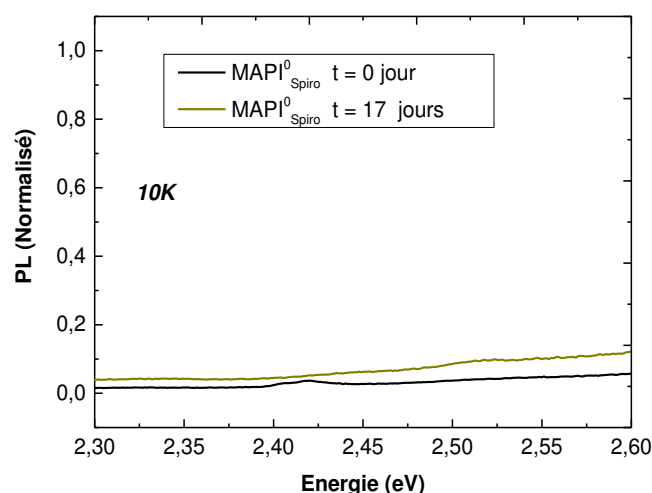


Figure 4.18 : Spectre de PL (énergie d'excitation : 3.815 eV) de $\text{MAPI}^0_{\text{Spiro}}$ à $t = 0$ jour et 17 jours. Les spectres sont normalisés à 1 pour le pic de PL à 1.64 eV.

1.3.9 Synthèse des résultats

Nous avons étudié la dégradation de la pérovskite hybride MAPI par photoluminescence à basse température. Un des produits de dégradation de MAPI est PbI_2 . Nous avons identifié dans le spectre de PL à 10K les pics caractéristiques de PbI_2 . La spectroscopie de photoluminescence s'avère être un outil très sensible et simple d'utilisation, pour détecter de faibles traces de PbI_2 dans les pérovskites hybrides.

A l'aide de cette technique, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la dégradation de la pérovskite. Nous résumons toutes ces études dans le diagramme de la **figure 4.19**, dans lequel nous reportons, pour chaque échantillon, en fonction de t , les valeurs des ratios ($I_{2.4 \text{ eV}}/I_{1.64 \text{ eV}}$), où $I_{2.4 \text{ eV}}$ et $I_{1.64 \text{ eV}}$ sont les intensités des maxima de PL à 2.4 eV (pic caractéristique de PbI_2) et à 1.64 eV (pic caractéristique du cristal de MAPI).

Nous avons fait varier plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt, la nature du PbI_2 utilisé pour faire la couche. Tous ces paramètres semblent avoir une influence sur la structuration de la couche. C'est pourquoi, de cette étude, on tire la conclusion que l'étude des phénomènes de vieillissement de MAPI doit être faite en corrélation avec les études structurales des couches (diffraction X, neutrons). Nous avons également étudié le rôle de la lumière : on trouve que la dégradation de MAPI est activée par la lumière et nous avons proposé 2 mécanismes photoactivés, l'un faisant intervenir l'eau, l'autre l'oxygène. Nous avons montré que la dégradation peut être retardée par le biais de couches de polymère protectrices telles que le PMMA et le Spiro-OMeTAD, qui protègent les couches de MAPI de l'humidité.

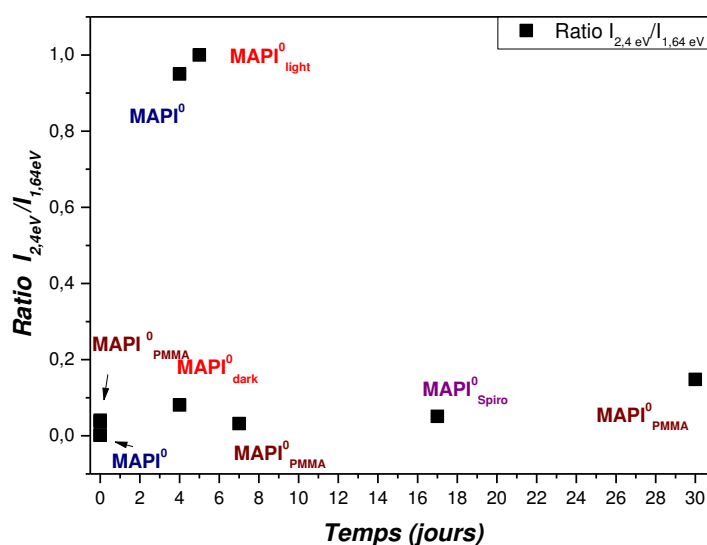


Figure 4.19 : Valeurs des ratios ($I_{2.4\text{ eV}}/I_{1.64\text{ eV}}$) pour les différents échantillons.

L'étude de la dégradation de MAPI est un sujet très important tant pour les applications que pour les études fondamentales. Du côté des applications, il est nécessaire de trouver une solution à la dégradation de MAPI pour passer au stade de la commercialisation : d'une part, on attend des cellules solaires qu'elles restent stables pendant 20 années minimum, d'autre part, la dégradation de MAPI génère des produits contenant du plomb dangereux pour l'environnement. Un énorme enjeu porte donc sur cette thématique du vieillissement de MAPI, et des études systématiques devront être menées, portant sur un grand nombre de d'échantillons. Du côté de la physique fondamentale, il reste encore beaucoup d'informations à découvrir sur les propriétés structurales (les transitions de phase par exemple), les propriétés optiques (la structure de bandes) et les propriétés de transport (les mesures de mobilité), qui peuvent être très sensibles à la présence d'inclusions de PbI_2 , même minimales. C'est pourquoi une technique très sensible et très simple comme la PL à basse température pour détecter le PbI_2 s'avèrera très utile dans ce contexte.

2. Etude des propriétés optiques de MAPI

Les performances récentes des pérovskites hybrides 3D durant les trois dernières années ont été rythmées par une course effrénée pour améliorer le rendement et l'architecture des dispositifs photovoltaïques. Plus récemment, le problème de la stabilité est aussi adressé de façon importante. Un des angles d'attaque pour améliorer le rendement et la stabilité est de comprendre les propriétés photophysiques du matériau, de façon à pouvoir les optimiser pour l'application visée.

Il y a encore assez peu d'études fondamentales sur les propriétés photophysiques des pérovskites 3D. Les premières études [YamadaAPEX2014, YamadaIEEE2015, OgaJACS2014, MitayaNatPhys2015, FangAFM2015, WehrenfenningAPLM2014, MilotAFM2015, KongPCCP2015] se sont intéressées à la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton et à la nature des états photoexcités. Trois articles ont plus particulièrement attiré l'attention car ils ont permis de commencer à comprendre pourquoi les pérovskites 3D représentaient un tel « breakthrough » dans le domaine du photovoltaïque.

Tout d'abord en 2013, S.D. Stranks et al [StranksSc2013] ont effectué des expériences d'absorption transitoire et de photoluminescence résolue en temps à température ambiante sur des couches déposées par spin-coating de pérovskites 3D, et ils ont obtenu des ordres de grandeur des longueurs de diffusion et temps de vie des porteurs : dans des pérovskites telles que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, les longueurs de diffusion des électrons et des trous sont de l'ordre de 1 μm , c'est-à-dire un ordre de grandeur plus grand que la longueur d'absorption. Il a alors été compris que l'on pouvait utiliser des couches épaisses dans les cellules solaires de type Grätzel, contrairement aux semiconducteurs organiques employés jusqu'alors montrant une longueur de diffusion de l'ordre du nanomètre.

En 2015, A. Miyata et al [MitayaNatPhys2015] ont montré, dans des couches minces de MAPI déposées par spin-coating, grâce à des mesures de magnéto-absorption à très grand champ magnétique, que l'énergie de liaison des excitons est étonnamment de l'ordre de 16 meV à basse température (il était admis jusqu'à présent que l'énergie de liaison de l'exciton était de quelques dizaines de meV) et quelques meV seulement à température ambiante, expliquant ainsi une génération de porteurs libres efficace dans les dispositifs photovoltaïques. Ils ont aussi déduit de leurs expériences un ordre de grandeur de la masse réduite de l'exciton, trouvée beaucoup plus petite que celle communément admise auparavant, en cohérence avec les bonnes mobilités de porteurs rapportées dans ces matériaux.

Enfin, en 2015, H.H. Fang et al [FangAFM2015] ont étudié les propriétés structurales et optiques de cristaux de MAPI de haute qualité par diffraction X et photoluminescence résolue en temps en fonction de la température et de la puissance incidente, donnant pour la première fois un éclairage sur les propriétés excitoniques en-deçà et au-delà de la transition de phase tétragonale/orthorhombique à 163K. Notamment, au-delà de la transition de phase ($T > 163$ K), la photoluminescence provient des transitions bande à bande, ce qui est compatible avec une luminescence de porteurs libres et explique les très bonnes performances des cellules solaires. Cela confirme aussi l'importance de l'écrantage des excitons, qui se fait différemment suivant la phase cristalline, induisant ainsi une variation de la constante diélectrique en fonction de la température suggérée par les théoriciens [EvenJPCC2014]. A basse température, on trouve des propriétés excitoniques plus complexes, décrivant la co-existence d'excitons libres et d'excitons piégés.

Comme dans les semiconducteurs standards, il est attendu que les propriétés excitoniques dépendent de la cristallinité, de la morphologie et de la qualité du matériau [DeBastiniAPLM2014, GranciniNatPhot2015, deQuilettesSc2015], de la méthode de déposition, du substrat utilisé [D'InnocenzoNatCom2014].... C'est pourquoi il est important d'étudier en détails la photophysique

des pérovskites 3D : cela permet de caractériser finement aussi bien les propriétés extrinsèques que les propriétés intrinsèques du matériau. Dans ce cadre, les mesures à basse température, même si elles paraissent être effectuées dans des conditions expérimentales éloignées des conditions d'utilisation, sont essentielles car elles permettent de s'affranchir des effets des phonons, et d'isoler ainsi les propriétés purement excitoniques, ce qui permettra de préciser le rôle des excitons dans les processus de recombinaison de porteurs.

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier les propriétés photophysiques d'une couche mince de MAPI déposée par spin-coating sur substrat de quartz, en utilisant la spectroscopie d'absorption et la photoluminescence continue et résolue en temps, en fonction de la température et la puissance incidente. Comme dans le cristal de MAPI de H.H. Fang et al [FangAFM2015], nous trouvons une transition de phase tétragonal/orthorhombique. Nous étudions en détails les propriétés excitoniques en-deçà, au-delà et autour de cette transition de phase.

2.1. Absorption et PL à température ambiante

L'échantillon étudié dans ce chapitre est une couche de MAPI de 800 nm synthétisée et déposée par spin-coating sur substrat de quartz selon le protocole décrit dans le chapitre 2 paragraphes 1.1.2 et 1.2.1. La **Figure 4.20** présente une image MEB de la couche de MAPI : elle montre une morphologie homogène sur la totalité de la surface.

La **figure 4.21** montre le spectre d'absorption et le spectre de photoluminescence de la couche de MAPI à température ambiante : MAPI est dans sa phase tétragonale. On observe un front d'absorption vers 1.6 eV marqué par un léger pic, ce qui est plutôt un signe de bonne qualité structurale et morphologique de la couche. On observe un seul pic de PL, appelé P_2 par la suite, centré à 1.58 eV, présentant une largeur à mi-hauteur de 100 meV. On peut noter que l'énergie du pic de PL P_2 est proche du seuil d'absorption de la pérovskite, ce qui fait penser que les recombinaisons à température ambiante sont dues à des transitions bande à bande. La largeur relativement grande du pic de PL P_2 est à imputer aux effets de couplage électron-phonon. La **figure 4.21** est en cohérence avec ce qui est trouvé dans la littérature sur des couches minces déposées par spin-coating [YamadaJACS2014, WehrenfennigAPLMater2014].

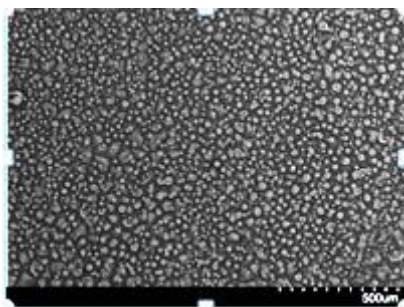


Figure 4.20 : Image MEB de la morphologie de la surface d'une couche mince de MAPI d'épaisseur 800 nm déposée par spin-coating sur substrat de quartz. Une couche d'or a été déposée sur la couche de MAPI pour rendre la surface conductrice.

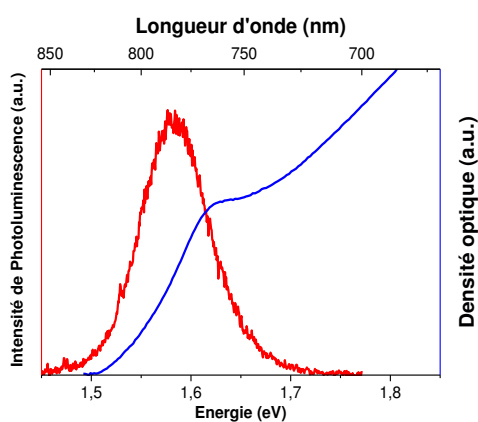


Figure 4.21 : Spectre de photoluminescence (ligne rouge) et d'absorption (ligne bleue) à température ambiante de la couche de MAPI. Energie d'excitation de la PL : 3.815 eV.

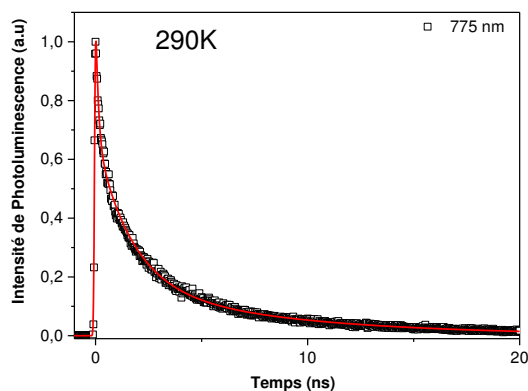


Figure 4.22 : Décroissance normalisée de la PL à 290K de MAPI avec une excitation à 400 nm (3.1 eV), intensité d'excitation : 440 nJ.cm^{-2} , la détection est placée sur P_2 à 775 nm. Les données sont bien ajustées par une somme de trois exponentielles (ligne rouge) :

$$t_1 = 2.88 \pm 0.03 \text{ ns}, t_2 = 13.0 \pm 0.4 \text{ ns} \text{ et } t_3 = 97 \pm 4 \text{ ns}.$$

La **figure 4.22** montre la décroissance de la PL à 290 K de MAPI, l'excitation vient d'un laser Ti :Sa, la longueur d'onde d'excitation est 400 nm, la durée du pulse est 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz. Nos données expérimentales se comparent à celles de Y. Yamada et al [*Yamada,JACS2014*, *FangAFM2015*]: dans cette gamme de puissance, les auteurs trouvent une décroissance qui n'est pas monoexponentielle, ils ajustent leurs données expérimentales avec deux exponentielles : $t_1 = 5.7$ ns (47%) et $t_2 = 83$ ns (57%).

2.2. Absorption en fonction de la température

Les spectres d'absorption en fonction de la température sont reportés dans la **Figure 4.23**. On observe tout d'abord que l'énergie de la transition optique décroît lorsque la température diminue, contrairement à ce qui est observé usuellement dans les semiconducteurs standards. Un changement brusque est observé entre 180 K et 170 K : le front d'absorption s'est déplacé de 120 meV (de 1.57 eV à 1.69 eV) entre 180 K et 170 K. Ce changement brusque correspond à la transition de la phase tétragonale à haute température à la phase orthorhombique à basse température. A basse température, on note que les pics excitoniques sont de plus en plus marqués et fins.

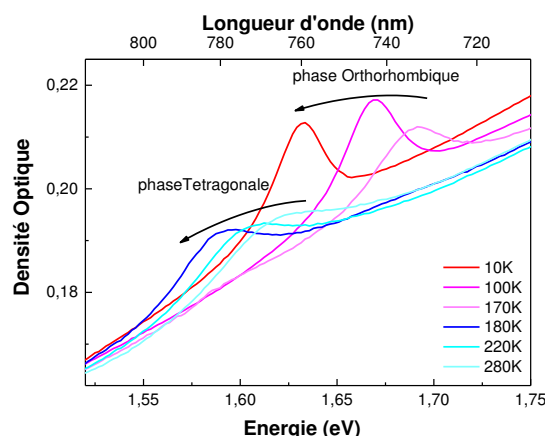


Figure 4.23 : Spectres d'absorption de la couche de MAPI en fonction de la température.

Ces observations sur l'évolution du spectre d'absorption avec la température sont cohérentes avec les 2 études d'absorption en fonction de la température trouvées dans la littérature [*D'InnocenzoNatCom2014*] et [*WehrenfennigAPLMater2014*].

La **Figure 4.24 (a)** montre les résultats de D'Innocenzo et al [*D'InnocenzoNatCom2014*] sur une couche mince MAPI déposée par spin-coating sur verre : la transition de phase de MAPI est observée vers 170 K. Comme dans nos spectres, on observe un changement brusque de 60 meV de l'énergie du pic excitonique d'absorption à la transition, mais contrairement à nos observations, on note la coexistence des 2 phases autour de la transition (présence de 2 pics d'absorption pour $T = 160$ K et 170 K). D'Innocenzo et al pensent que cette coexistence des 2 phases autour de la transition est due au fait que leur échantillon est polycristallin. Etant

donné que notre échantillon ne montre pas de coexistence de 2 phases, ceci apporte une indication supplémentaire que notre échantillon présente une très bonne qualité structurale et morphologique.

La **Figure 4.24 (b)** reporte les résultats de C. Wehrenfennig [WehrenfennigAPLMater2014] obtenus sur une couche de 330 nm d'épaisseur de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ déposée par évaporation à 2 sources. On peut comparer ces résultats à MAPI car on sait maintenant que le chlore présent dans $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ agit comme un catalyseur (qui aide à obtenir une meilleure cristallinité de MAPI) mais ne reste pas dans la structure [ZhaoJPCCC2014, WilliamsNano2014]. On voit une transition de phase entre 120 K et 140 K, à une température légèrement plus basse que dans la couche mince de MAPI déposée par spin-coating. Les auteurs montrent un effet d'hystérésis suivant qu'on monte ou qu'on descend en température, avec une transition obtenue à 40 K de moins en descendant qu'en montant. L'origine de cet effet d'hystérésis n'est pas encore élucidée complètement et fait encore l'objet de spéculations, mais il est possible que cet effet d'hystérésis soit lié à la coexistence des 2 phases quand on baisse la température. Nous n'avons pas trouvé d'hystérésis dans notre échantillon.

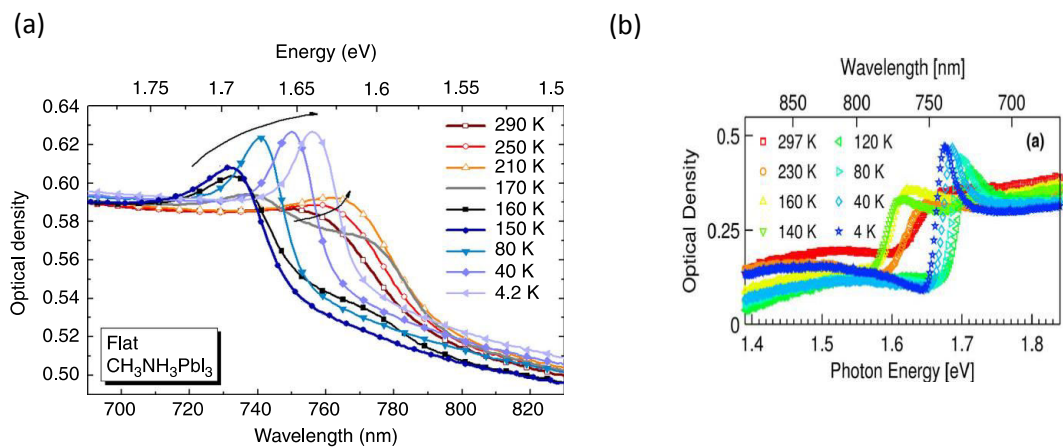


Figure 4.24 : a) Spectre d'absorption en fonction de température d'une couche de MAPI déposée sur un substrat de verre d'après [D'InnocenzoNatCom2014]. b) Spectre d'absorption en fonction de température d'une couche de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ déposée sur un substrat de verre par évaporation d'après [WehrenfennigAPLMater2014]

2.3. Cartographie de la photoluminescence en fonction de la température

La cartographie de la photoluminescence de la couche de MAPI en fonction de la température est reportée sur la **figure 4.25 (a)**, l'énergie d'excitation est 3.815 eV, c'est une excitation continue provenant de la raie à 325 nm d'un laser HeCd, la puissance d'excitation est de 15 μW sur une surface d'environ 30-40 μm de diamètre, soit une intensité d'environ 1500 W.cm^{-2} . On trouve que cette figure est semblable à celle obtenue sur un monocristal de MAPI par H.H. Fang et al (**figure 4.25 (b)**) [FangAFM2015], avec comme excitation la seconde harmonique (à 400 nm, énergie d'excitation : 3.1 eV) d'un laser Ti-Saphir pulsé (picoseconde) doublé, densité d'excitation : 420 nJ.cm^{-2} . Dans les 2 cas, on se trouve dans un

régime d'excitation faible : on verra plus loin dans la **figure 4.33**, des spectres de PL obtenus sur notre couche de MAPI avec un laser picoseconde pulsé, énergie d'excitation : 3.815 eV, densité d'excitation 440 nJ.cm^{-2} , qui se comparent très bien avec les spectres de la couche de MAPI obtenus avec le laser continu, les 2 figures peuvent donc être comparées.

Le monocristal de H.H Fang et al présentant une haute cristallinité, nous déduisons de cette comparaison que notre couche de MAPI présente aussi une très bonne cristallinité.

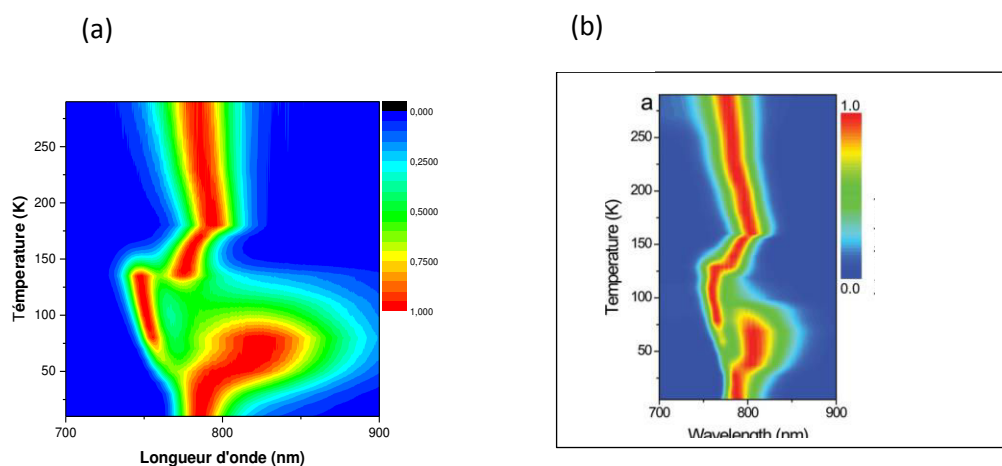


Figure 4.25 : (a) PL de la couche de MAPI en fonction de la température. Excitation continue, énergie d'excitation : 3.815 eV (laser continu HeCd), intensité d'excitation : 1500 W.cm^{-2} . (b) PL d'un monocristal de MAPI en fonction de la température. Energie d'excitation : 3.062 eV (laser Ti :Saphire pulsé doublé), densité d'excitation : 420 nJ.cm^{-2} [FangAFMa2015].

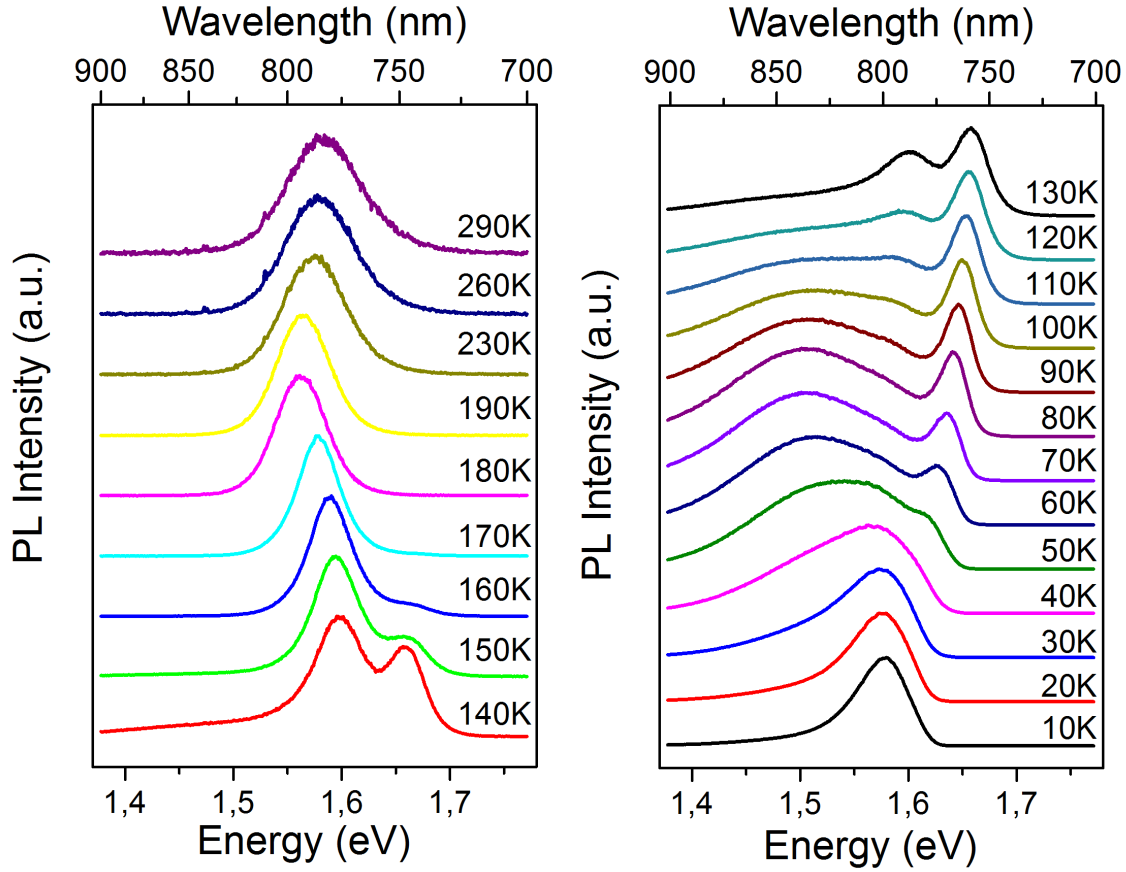


Figure 4.26: Spectres de PL de la couche de MAPI pour plusieurs températures. Un pas de 10 K est utilisé de 10 K à 190 K. Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité. Energie d'excitation : 3.815 eV (laser continu HeCd).

La **Figure 4.26** montre les spectres de photoluminescence pour plusieurs températures.

Pour chacune des températures choisies dans la **Figure 4.26**, les pics d'émission ont été fittés par une combinaison de pics gaussiens pour rendre compte le plus fidèlement possible de leur nombre, leur forme, leur position énergétique et leur largeur : les fits sont montrés dans les **Figure 4.27** et **Figure 4.28**. En-dessous de 150 K, 3 pics gaussiens sont nécessaires pour décrire le spectre de photoluminescence : le pic le plus bas en énergie sera appelé P_1 , le pic le plus haut en énergie sera appelé P_3 .

Les positions énergétiques des pics gaussiens sont reportées sur la **Figure 4.29**, leur largeur à mi-hauteur sur la **Figure 4.30** et l'intensité intégrée de chaque pic est reportée sur la **Figure 4.31**.

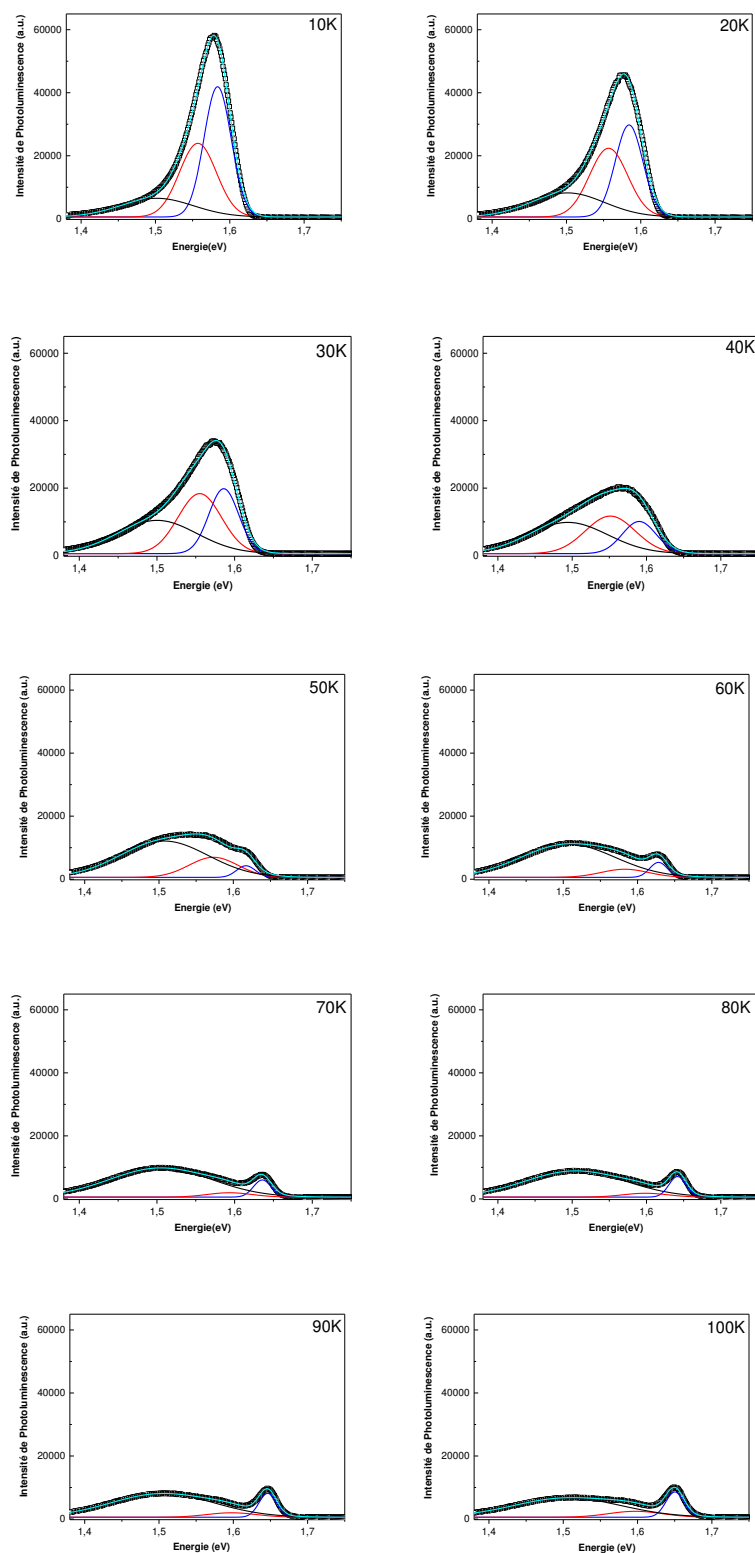


Figure 4.27 : Fits gaussiens des pics de PL de 10 K à 100 K.

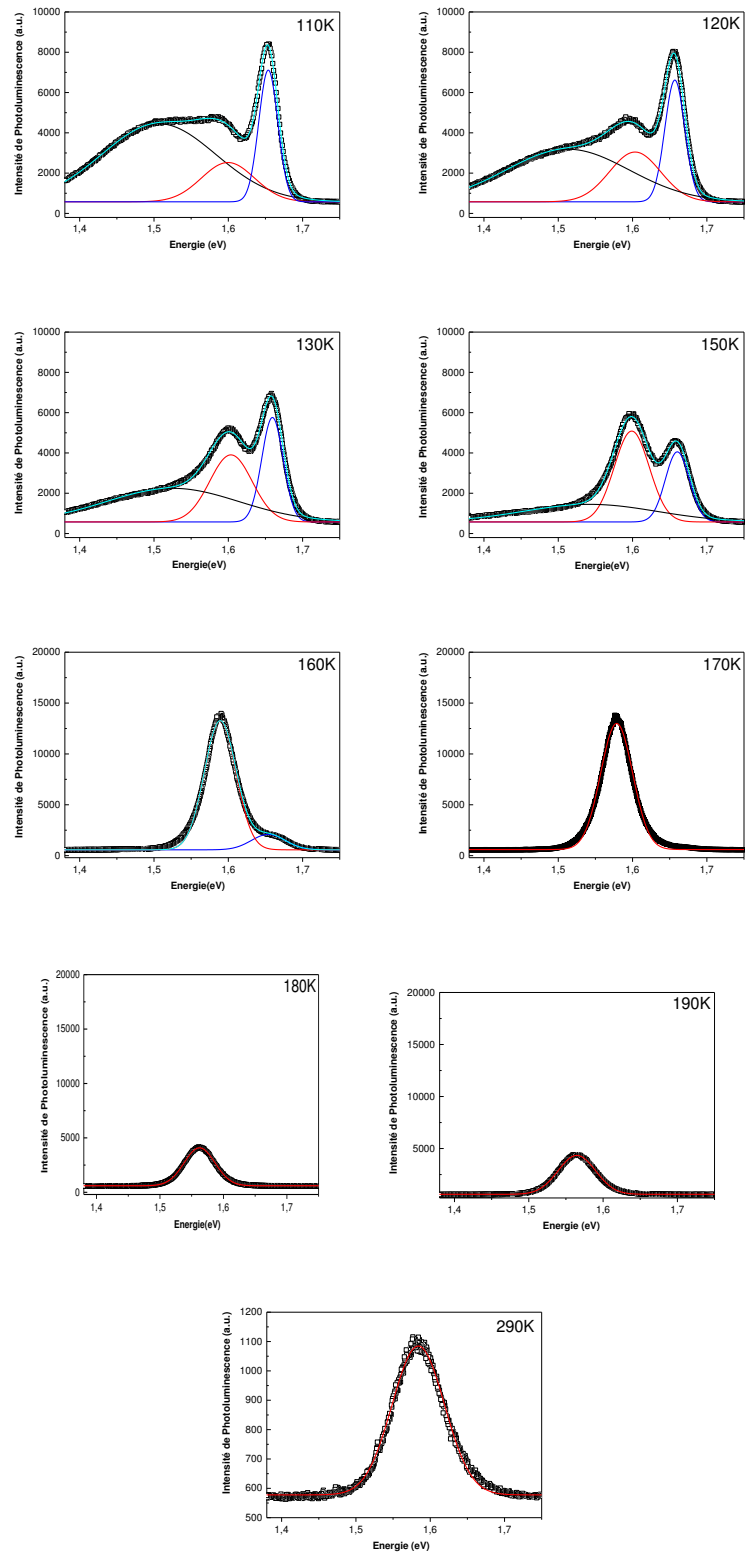


Figure 4.28 : Fits gaussiens des pics de PL de 110 K à 290 K.

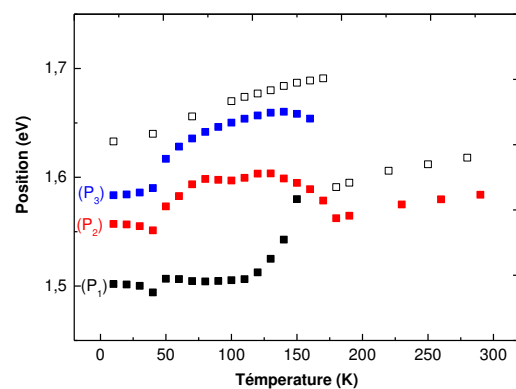


Figure 4.29 : Position énergétique des pics gaussiens en fonction de la température (carrés pleins : P_1 = noir, P_2 = rouge, P_3 = bleu). Les carrés vides sont les positions énergétiques des pics d'absorption mesurés dans la **Figure 4.23**.

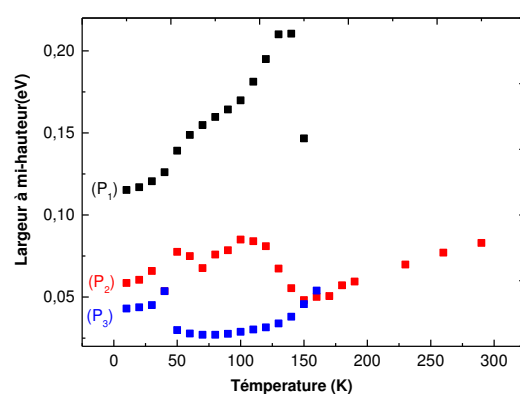


Figure 4.30 : Largeur à mi-hauteur des pics gaussiens en fonction de la température (P_1 = noir, P_2 = rouge, P_3 = bleu)

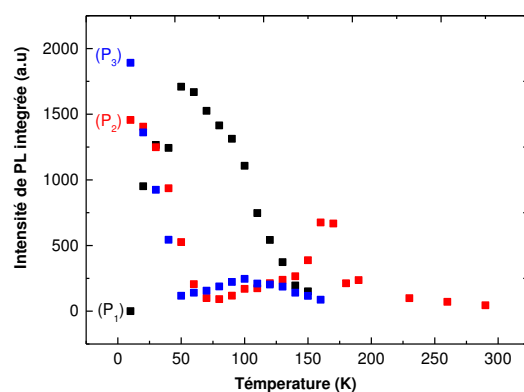


Figure 4.31 : Intensité de PL intégrée des pics gaussiens en fonction de la température (P_1 = noir, P_2 = rouge, P_3 = bleu)

2.3.1. PL à basse température

A basse température, MAPI est dans la phase orthorhombique. A 10K, on observe une émission très large, centrée 54 meV en-dessous du bord de bande observé en absorption. Quand la température augmente, on voit le côté basse énergie de la raie s'élargir et se renforcer, et vers 50K, on voit émerger distinctement 3 raies d'émission : un pic étroit à haute énergie qu'on appellera le pic P_3 , et 2 pics se chevauchant à plus basse énergie qu'on appellera P_1 et P_2 (P_1 étant le pic de plus basse énergie).

C. Wehrenfennig et al [[WehrenfennigAPLMaterials2014](#)] ont rapporté l'existence de 2 pics de PL à basse température. Les auteurs les interprètent comme provenant de la coexistence à basse température d'excitons de la phase orthorhombique, majoritaires, et d'excitons de petits cristallites subsistant dans la phase tétragonale, minoritaires, mais étant donné que les excitons en phase tétragonale sont à plus basse énergie que les excitons de la phase orthorhombique, il y a transfert d'énergie rapide des excitons de la phase orthorhombique vers les excitons de la phase tétragonale, qu'on voit ainsi très bien en PL.

H.H. Fang et al rapportent dans leur monocristal de MAPI l'existence de 3 pics de PL [[FangAFM2015](#)] : leur interprétation est que le pic de plus haute énergie correspond à un exciton libre, les 2 autres pics à plus basse énergie correspondent à des excitons liés. Les auteurs éliminent l'hypothèse de la coexistence de deux phases à basse température grâce à des mesures de diffraction X. La nature des défauts sur lesquels les excitons peuvent être piégés n'est pas élucidée : leur échantillon étant un monocristal, ils ne peuvent pas invoquer la présence de joints de grain, les auteurs pensent alors que les défauts sont vraisemblablement plutôt localisés sur la surface du cristal.

R.L Milot et al [[MilotAFM2015](#)], sur des couches de MAPI spin-coatées sur substrat de quartz, trouvent 2 pics de PL à basse température, qu'ils interprètent comme des pics excitoniques. Ils interprètent le pic à plus basse énergie comme provenant d'une localisation des excitons sur des impuretés ionisées, à partir de mesures de PL résolues en temps et de mesures de la photoconductivité par pompe-sonde Tera-Hertz.

W. Kong et al [[KongPCCP2015](#)] trouvent 2 pics de PL à basse température, leurs expériences de PL résolue en temps et de diffraction X les conduisent à associer ces 2 pics à une transition d'excitons libres et à une transition de paires donneur-accepteur.

Etant donné que nous observons une transition de phase très raide sur nos spectres d'absorption, sans trace de coexistence de deux phases différentes lors de la transition ni hystérésis, et que nos spectres de photoluminescence sont d'aussi bonne qualité que ceux obtenus sur le monocristal par H.H Fang et al., l'hypothèse la plus vraisemblable est d'assigner les pics de PL à basse température à des excitons libres et liés. Pour valider cette hypothèse, nous allons effectuer deux expériences supplémentaires à basse température : de la PL en fonction de la puissance incidente et de la PL résolue en temps.

2.3.2 PL à basse température en fonction de l'intensité incidente

La **Figure 4.32** présente les spectres de PL de MAPI à 50 K en fonction de l'intensité incidente, l'excitation vient d'un laser Ti :Sa, la longueur d'onde d'excitation est 400 nm, la durée du pulse est 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz.

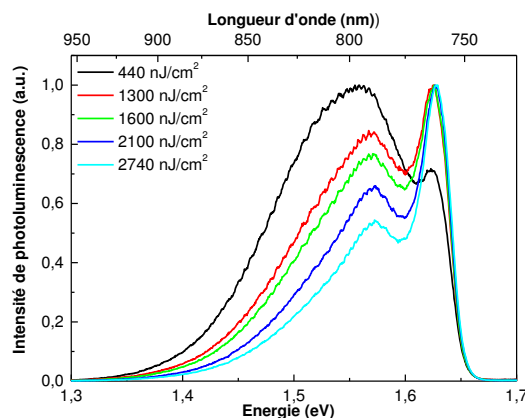


Figure 4.32 : Spectres de PL de MAPI à 50K en fonction de l'intensité incidente.

On observe une saturation des pics de PL à basse énergie (P_1 et P_2) quand l'intensité incidente augmente, ce qui donne un argument pour dire que P_1 et P_2 sont des pics d'excitons liés sur des défauts alors que P_3 est pic d'exciton libre. En effet, la densité de défauts étant très inférieure à la densité d'états intrinsèque, la photoluminescence extrinsèque sature bien avant la photoluminescence intrinsèque.

Cependant, cette expérience ne suffit pas à conclure, car dans les travaux de C. Wehrenfennig et al [WehrenfennigALPMaterials2014], une saturation du pic de PL de basse énergie a été vue aussi alors que ce pic a été attribué de façon convaincante à de la PL intrinsèque de petites inclusions tétraogonales dans un cristal orthorhombique. La saturation a pu être observée car le volume de ces inclusions tétraogonales est très petit par rapport au volume du cristal orthorhombique. Donc des expériences complémentaires sont nécessaires, notamment la PL résolue en temps.

2.3.3. PL à basse température résolue en temps

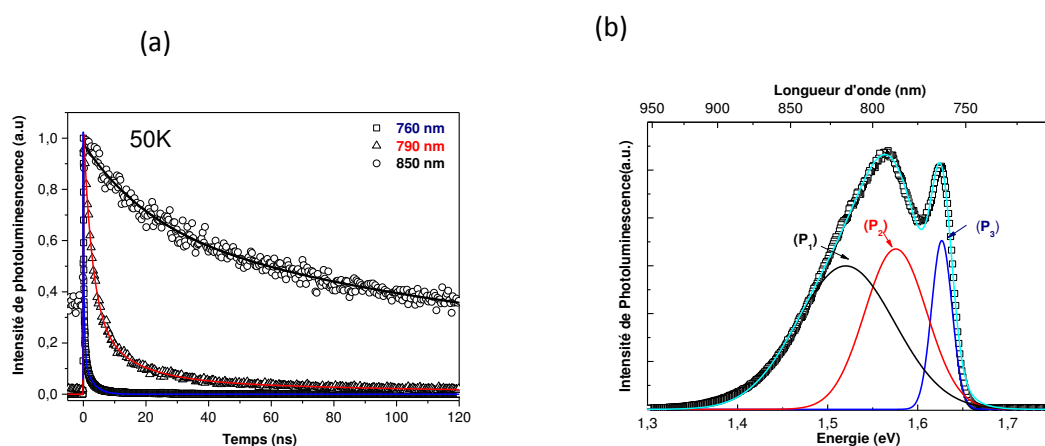


Figure 4.33 : (a) Décroissance normalisée de la PL à 50K de MAPI, excitation à 400 nm (3.1 eV), intensité d'excitation : 440 nJ.cm^{-2} , la détection est placée sur P₃ à 760 nm (bleu), P₂ à 790 nm (rouge) et P₁ à 850 nm (noir). Les lignes continues sont les fits, obtenus en utilisant une somme d'exponentielles. (b) PL continue à 50K, énergie excitation : 3.815 eV (laser continu HeCd), puissance incidente : $15 \text{ } \mu\text{W}$, et fit avec 3 pics gaussiens P₁, P₂, P₃.

La **Figure 4.33 (a)** montre l'évolution en temps de la PL à 50 K après une excitation à 400 nm, la détection étant placée sur les 3 longueurs d'onde correspondant aux pics P₁, P₂, P₃. On voit que les 3 pics de PL sont caractérisés par des temps de vie différents. (**Tableau 4.2**)

Détection	τ_1	τ_2	τ_3
P ₁ (850 nm)	$22 \pm 1 \text{ ns}$	$210 \pm 10 \text{ ns}$	-
P ₂ (790 nm)	$2.88 \pm 0.03 \text{ ns}$	$13.0 \pm 0.4 \text{ ns}$	$97 \pm 4 \text{ ns}$
P ₃ (760 nm)	$< 75 \text{ ps}$	$300 \pm 1 \text{ ps}$	$2.65 \pm 0.01 \text{ ns}$

Tableau 4.2 : Temps de vie des différents pics P₁, P₂ et P₃ 50K. Les décroissances normalisées de la PL sont ajustées par une somme d'exponentielles.

Le pic à plus haute énergie P₃ présente une composante très rapide qui ne peut pas être résolue avec notre dispositif expérimental qui possède une résolution temporelle de 100 ps, et deux composantes plus lentes de l'ordre de 200-300 ps et quelques ns (1.46 - 2.65 ns). P₂ présente des dynamiques qui sont un ordre de grandeur plus lentes que P₃, et P₁ montre des temps de décroissance encore plus grands (22 ns et 210 ns).

Cette grande différence de dynamique entre P₃ et P₁, P₂ est tout à fait cohérente avec une identification des pics P₁ et P₂ à des excitons liés. Dans l'article de C. Wehrenfenning et al [WehrenfenningAPLM2014], les 2 pics de PL, associés à de la luminescence intrinsèque d'excitons tétragonal et orthorhombique, présentaient des temps de vie du même ordre de grandeur. Ici, les très longs temps de vie de P₁ et P₂, comparés au temps de vie de P₃, militent en faveur d'une localisation des excitons sur des pièges, des défauts, des impuretés.

H.H.Fang et al [FangAFM2015] interprètent leurs données en terme d'excitons libres et excitons liés, il est donc naturel de penser à comparer nos résultats expérimentaux aux leurs. Nos données expérimentales ne peuvent cependant pas se comparer directement à celles de H.H.Fang et al [FangAFM2015] car ces auteurs ont étudié la dynamique en intégrant la PL sur l'ensemble du spectre, donc ils ne séparent pas la dynamique des différents pics de PL observés, notamment les pics de plus basse énergie, contrairement à nous. De plus, la puissance d'excitation est supérieure à 1400 nJ.cm^{-2} (donc plus élevée que la nôtre). Néanmoins, nous pensons que nos résultats vont dans le même sens. En effet, H.H. Fang et al mentionnent, en baissant la température, l'apparition d'une composante rapide liée au pic haute énergie et un temps long pour la partie basse énergie de la PL (l'ajustement de la PL intégrée donne : $t_1 = 375 \text{ ns}$ (80%) et $t_2 = 5367 \text{ ns}$ (20%)).

Nous associons donc les pics P_1 et P_2 à des excitons liés. La nature des pièges est difficile à préciser, mais récemment, [ShaoNatCom2014] Y. Shao et al ont montré que les pièges sont localisés, pour les films minces, sur les sites de joints de grains.

2.4. PL autour de la température de la transition de phase

2.4.1 Photoluminescence continue

Le pic P_1 se déplace vers les hautes énergies (**Figure 4.29**) en s'élargissant. Son intensité augmente (**Figure 4.31**) quand la température augmente, elle atteint un maximum vers 50K et s'affaiblit ensuite. P_1 disparaît au-dessus de 130K, son intensité diminue de façon raide à la transition.

Entre 90 K et 120 K, les pics P_2 et P_3 suivent à peu près le front du gap optique vu en absorption. Mais juste avant la transition, ils se déplacent légèrement vers les basses énergies (alors que le front du gap optique continue à se déplacer vers les hautes énergies). A la transition, on voit un saut abrupt de P_2 de 1.578 eV à 1.562 eV, alors que P_3 a disparu (P_3 disparaît à 165 K, juste avant la transition).

Dans la région de température juste avant la transition, entre 130K et 170K, la largeur de P_2 diminue (**Figure 4.30**) (mais ce n'est pas abrupt comme ce qui se passe sur la position de P_2) et devient pratiquement égale à celle du pic P_3 . Après la transition, cette largeur ré-augmente doucement. Juste avant la transition, l'intensité de P_2 augmente, et à la transition, elle diminue fortement.

Ces comportements du pic P_2 ne sont pas encore bien compris. Le rétrécissement du pic P_2 juste avant la transition de phase entre 130 K et 170 K pourrait être relié à un phénomène pré-transitionnel observé en calorimétrie dans MAPI par N. Onoda-Yamamuro et al [OnodaJPCS1990, OnodaJPCS1992] Le saut abrupt de la position énergétique du pic P_2 à la transition (de 1.578 eV à 1.562 eV quand la température augmente) pourrait être relié aux propriétés excitoniques qui se modifient lors de la transition : à la transition, il y a libération du mouvement des cations, entraînant un changement de phase et une modification de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, ce qui se traduit en modification de la constante diélectrique. J. Even et al [EvenJPCC2015] ont notamment montré que les effets excitoniques diminuent fortement quand la température augmente à cause du mouvement des

cations qui vient écranter l'interaction coulombienne. Ce résultat est très récent et des développements théoriques concernant le mouvement de ces cations dans MAPI commencent à apparaître depuis peu : cette question est encore en débat à l'heure actuelle.

2.5. Bilan

Nous avons étudié les propriétés optiques d'une couche mince de MAPI en fonction de la température et nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus dans la littérature sur des couches minces et des monocristaux. A basse température, nous observons trois pics d'émission : le pic à plus haute énergie est attribué à un exciton libre, les 2 pics à plus basse énergie sont attribués à des excitons liés sur des défauts. A température ambiante, nos résultats sont compatibles avec une émission bande à bande. Nous avons également discuté les propriétés optiques autour de la transition de phase : des comportements complexes sont observés qui pourront certainement être expliqués plus en profondeur quand les effets de la libération des mouvements de cations sur les effets excitoniques seront mieux compris par les théoriciens.

3. Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé aux propriétés optiques de MAPI. Nous avons utilisé la photoluminescence pour caractériser le vieillissement de couches de MAPI en fonction de divers paramètres et pour mieux comprendre les propriétés excitoniques. La PL à basse température s'avère un outil très efficace dans ces 2 études car, comme dans les semiconducteurs inorganiques, une température basse permet de s'affranchir des effets de l'interaction électron-phonon. On peut ainsi observer la luminescence de PbI_2 , inexistante à température ambiante, et se focaliser sur les propriétés excitoniques de MAPI.

Plusieurs fois dans ce manuscrit, nous avons traité les pérovskites hybrides comme des semiconducteurs standards. Cependant, l'étude des effets de la température sur les propriétés excitoniques de MAPI est encore en progrès et il vient juste d'être compris que les vibrations et rotations de la partie organique jouent un rôle très important dans l'écrantage de l'interaction coulombienne et donc dans les propriétés excitoniques : c'est une situation tout à fait originale, qui se distingue de celle des semiconducteurs inorganiques classiques. Pour cette raison, J. Even et notre équipe pensent que les pérovskites hybrides peuvent être considérées comme une nouvelle classe de semiconducteurs.

Conclusion générale

Le travail de recherche de cette thèse s'est porté sur deux sous-famille de pérovskites hybrides : les pérovskites 2D et les pérovskites 3D. Les propriétés d'émission, ainsi que la grande flexibilité sur le plan chimique ou dans la mise en forme, ont été exploitées pour mieux comprendre les comportements de ces matériaux et les optimiser en vue d'applications diverses. Des résultats de cette thèse ont été publiés dans des revues internationales à comité de lecture.

Le travail sur la sous-famille des pérovskites 2D est basé sur leur flexibilité chimique. Le travail sur la partie halogène nous a permis de moduler le gap optique, un modèle d'alliage semiconducteur inorganique a été adapté pour décrire les propriétés excitoniques de ces pérovskites mixtes. Nous avons ainsi pu confirmer le modèle de Wannier pour l'exciton dans les pérovskites 2D, apportant un argument supplémentaire pour dire que ces pérovskites hybrides peuvent être traitées avec les mêmes outils que ceux utilisés pour traiter les semiconducteurs standards.

Le travail sur la partie organique a permis d'augmenter l'absorption et d'activer la photoluminescence de la pérovskite 2D en incorporant un fluorophore bien choisi dans la structure. Cette étude a permis de définir un cahier des charges des propriétés du fluorophore à incorporer pour réussir cette activation. Cette fonctionnalisation des pérovskites 2D ouvre la voie à des optimisations du matériau dans les domaines aussi bien du photovoltaïque que des dispositifs émetteurs de lumière. Nous avons également travaillé sur la mise en forme des pérovskites et proposé une méthode originale de réalisation de nanoparticules à partir de dendrimères, ce qui pourra être utile dans un contexte d'utilisation des pérovskites hybrides comme marqueurs lumineux.

Le travail sur la sous-famille des pérovskites 3D s'est concentré sur une pérovskite bien précise : MAPI, utilisée dans les cellules solaires. La connaissance des propriétés optiques, structurales et de transport est une clé majeure pour augmenter le rendement et la stabilité de ces cellules.

Nous avons décrit une méthode de caractérisation du vieillissement des couches minces de MAPI par photoluminescence à basse température. Cette technique est très efficace pour

détecter les traces mêmes minimes du PbI_2 produit lors de la dégradation de MAPI. A l'aide de cette technique, nous avons analysé l'influence de plusieurs facteurs sur la dégradation des couches minces de MAPI.

L'étude optique des couches minces de MAPI nous a permis de comparer nos résultats avec ceux obtenus sur des cristaux et couches minces de MAPI dans la littérature. De cette confrontation et de l'analyse détaillée des signaux de photoluminescence en fonction de la température, du temps et de la puissance du laser incident, nous avons mis en évidence la présence d'excitons libres et d'excitons piégés et nous avons commenté ces propriétés excitoniques en-deçà et au-delà de la transition de phase tétragonale/orthorhombique.

Ce travail a permis d'ouvrir beaucoup d'horizons de travail, en particulier pour les pérovskites 3D. Des cristaux millimétriques de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été obtenus récemment dans l'équipe. Ces cristaux luminescent très fortement dans le vert et semblent montrer de l'Emission Spontanée Amplifiée, ce qui pourrait propulser ces matériaux vers des applications lasers très intéressantes. De plus à partir de ces cristaux de pérovskites 3D, la possibilité d'obtention de couches très minces, par exfoliation par exemple, pourra être explorée. Enfin, le travail sur les dendrimères de pérovskites doit absolument être continué, car cette mise en forme pourra ouvrir la voie à de nouvelles applications pour les pérovskites hybrides.

REFERENCES

- [AbadJOC2005] S. Abad, M. Kluciar, A. M. Mirando and U. Pischel. *Proton-induced fluorescence switching in novel naphthalimide-dansylamide dyads*. J. Org. Chem. **70**,10565-10568 (2005).
- [AbdelbakiThèse] K. Abdel Baki. *Ultrafast Spectroscopy of 2D Hybrid Perovskites*. Defense 5 décembre 2014, ENS Cachan.
- [AharonJMCA2015] S. Aharon, A. Dymshits, A. Rotem and L. Etgar. *Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar*. J. Mater. Chem. **A3**, 9171-9178 (2015).
- [AharonJPCC2014] S. Aharon, B.E. Cohen and L. Etgar. *Hybrid lead halide iodide and lead halide bromide in efficient hole conductor free perovskite solar cell*. J. Phys. Chem. **C118**,17160-17165 (2014).
- [AharonPCCP2014] S. Aharon, S. Gamliel, B.E. Cohen and L. Etgar. *Depletion region effect of highly efficient hole conductor free (CH₃CH₂NH₃)PbI₃ perovskite solar cells*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**,10512-10518 (2014).
- [AllanJMC1991] N.L. Allan, M.J. Dayer, D.T. Kulp, W.C. Mackrodt. *Atomistic lattice simulation of the ternary fluorides AMF₃ (A=Li-Cs, M=Mg-Ba)*. J. Mater. Chem. **1**, 1035-1039 (1991)
- [AndronovJCC2000] A. Andronov, J.M.J. Fréchet. *Light-harvesting dendrimers*. J. Chem. Comm. **18**, 1701-1710 (2000).
- [AudebertCM2009] P. Audebert, G. Clavier, V. Alain-rizzo, E. Deleporte, S. Zhang, J. S. Lauret and G. Lanty. *Synthesis of New Perovskite Luminescent Nanoparticles in the Visible Range*. Chem. Mater. **21**, 210–214 (2009).
- [BaikieJMC2013] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. K.Schreyer, F.Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel and T. J. White. *Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications*. J. Mater.Chem. A **1**, 5628-5641 (2013).
- [BaoAPL1996] Z. Bao, A. Dodabalapur and A.J. Lovinger. *Soluble and processable regioregular poly(3hexylthiophene) for thin film field effect transistor applications with high mobility*. Appl. Phys. Lett. **69**, 4108 (1996).
- [BarrosJPPAC1993] T.C. Barros, G. R. Molinari, P. Berci Filho, V. G. Toscano, and M.J. Politi. *Photophysical Properties of N-Alkynaphthalimides and Analogs*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **76**, 55–60 (1993).
- [BarrosJPPAC1997] T.C. Barros, S. Brochsztain, V.G. Toscano, P. Berci Filho and M.J. Politi. *Photophysical Characterization of a 1,4,5,8-Naphthalenediimide Derivative*. J. Photochem. Photobiol A: Chem. **111**, 97–104 (1997).
- [BassCC2014] K.K. Bass, R.E. McAnally, S. Zhou, P.I. Djurovich, M.E. Thompson and B.C. Melot. *Influence of moisture on the preparation, crystal structure, and photophysical properties of organohalide perovskites*. Chem. Commun. **50**, 15819-15822 (2014).
- [Bastard1991] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Wiley-Interscience, ISBN 978-0-470-21708-5 (1991).
- [BenGhozlenAC1981] M. H. Ben Ghozlen, A. Daoud and J. W. Bats, *Dimethyammonium hexachlorostannate(IV)*. Acta. Crystallogr. Sect. B **37**, 115 (1981).

- [BernalJPCC2014] C. Bernal and K. Yang. *First-principles hybrid functional study of the organic-inorganic perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$* . J. Phys. Chem. C **118**, 24383–24388 (2014).
- [BiAMI2014] D. Bi, A. M. El-Zohry, A. Hagfeldt and G. Boschloo. *Improved Morphology Control Using a Modified Two-Step Method for Efficient Perovskite Solar Cells*. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 18751–18757 (2014).
- [BorrielloPRB2008] I. Borriello, G. Cantele and D. Ninno. *Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides*. Phys. Rev. **B77**, 235214 (2008).
- [BraunCPL1999] M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel and H.C. Wolf. *Pyrene as emitting chromophore in organic-inorganic lead halide-based layered perovskites with different halides*. Chem. Phys. Lett, **307**, 373-378 (1999).
- [BrehierAPL2006] A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, and E. Deleporte. *Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors*. Appl. Phys. Lett. **89**, 171110-171113 (2006).
- [BrivioAPLM2013] F. Brivio, A.B. Walker and A. Walsh, *Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles*. Appl. Phys. Lett. Mat. **1**, 042111-1-042111-5 (2013).
- [BurschkaNat2013] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel. *Sequential deposition as a route to high performance perovskite sensitized solar cell*. Nature **499**, 316–319 (2013).
- [CacialliAPL1998] F. Cacialli, R.H. Friend, C.M. Bouch  , P. Le Barny, H. Facoetti, F. Soyer, and P. Robin. *Naphthalimide side-chain polymers for organic light-emitting diodes: Band-offset engineering and role of polymer thickness*. J. Appl. Phys. **83**, 2343–2356 (1998).
- [CalabreseJACS1991] N. Calabrese, L. Jones, R.L. Harlow, N. Herron, D.L. Thorn, and Y. Wang, *Preparation and Characterization of Layered Lead Halide Compounds*. J. Amer. Chem. Soc. **113**, 2328 (1991).
- [CalloniJPCC2015] A. Calloni, A. Abate, G. Bussetti, G. Berti, R. Yivlialin, F. Ciccacci, and L. Duo. *Stability of Organic Cations in Solution-Processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites: Formation of Modified Surface Layers*. J. Phys. Chem. C **119**, 21329-21335 (2015).
- [ChandlerCR1993] C.D. Chandler, C. Roger and M.J. Hampden-Smith. *Chemical Aspects of Solution routes to perovskites phase mixed metal oxides from meta-organic precursors*. Chem. Rev. **93**, 1205 (1993).
- [ChangJKPS2004] Y.H. Chang and C.H. Park. *First principles study of the structural and the electronic properties of the lead halide based inorganic-organic perovskites $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ and CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)*. J. Korean Phys. Soc. **44**, 889-893 (2004).
- [ChiarellaPRB2008] F. Chiarella, A. Zappettini, F. Licci, I. Borriello, G. Cantele, D. Ninno, A. Cassinese and R. Vaglio, *Combined experimental and theoretical investigation of optical, structural, and electronic properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ thin films. ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)*. Phys. Rev. **B77**, 0451294 (2008).
- [ChinNatCom2015] X.Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno and C. Soci. *Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor*. Nat Commun. **6**, 7383 (2015).
- [ChoiNE2014] H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, and J.Y. Kim. *Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells*. Nano Energy **7**, 80-85 (2014).

- [ChondroudisCM1999] K. Chondroudis and D. B. Mitzi. *Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quarterthiophene dye within lead halide perovskite layers*. Chemistry of Materials **11**, 3028–3030 (1999).
- [ChondroudisCM1990] K. Chondroudis. and D.B. Mitzi. *Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers*. Chem. Mat. **11**, 3028–3030 (1990).
- [ChristiansJACS2014] J. A. Christians, R. C. M. Fung and P. V. Kamat. *An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskites solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide*. J. Am. Chem. Soc. **136**, 758–764 (2014).
- [CohenAPLM2014] B.E. Cohen, S. Gamliel and L. Etgar. *Parameters influencing the deposition of methyammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskites solar cells*. APL Mater. **2**, 081502 (2014).
- [ColellaCM2013] S. Colella E. Mosconi, P. Fedeli, A Listorti, F. Gazza, F Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo and G. Calestani. *MAPbI_{3-x}Cl_x mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The role of chloride as dopant on the transport and structural properties*. Chem. Mater. **25**, 4613–4618 (2013).
- [CondelesJMS2008] J.F. Condeles, R. A. Ando and M. Mulato. *Optical and structural properties of PbI₂ thin films*. J. Mater.Sci. **43**, 525–529 (2008).
- [D’InnocenzoNatCom2014] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M.J.P. Alcocer, A.R.S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee and A. Petrozza. *Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites*. Nat. Commun. **5**, 3586 (2014).
- [DeBastianiAPLM2014] M. De Bastiani, V. D’Innocenzo, S.D. Stranks, H.J. Snaith and A. Petrozza. *Role of the crystallization substrate on the photoluminescence properties of organo- lead mixed halides perovskites*. APL Mater. **2**, 081509–6 (2014).
- [NewKome2001] G.R. NewKome. C. N. Moorefield and F. Vogtle. *Dendrimers and dendrons concepts, syntheses applications*. Wiley-VCH. Weinhein Germany (2001).
- [deQuillettesSc2015] D.W. de Quillettes, S.M. Vorpahl, S.D Stranks, H. Nagaoka, G.E. Eperon, M.E. Ziffer, H.J. Snaith and D.S. Ginger. *Impact of Microstructure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells*. Science **348**, 683–686 (2015).
- [DeschlerJPCL2014] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L.E. Klintberg, D.D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S.D. Stranks, H.J. Snaith, M. Atatüre, R.T. Phillips and R.H. Friend. *High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors*. J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1421–1426 (2014).
- [DevadossJACS1996] C. Devadoss, P. Bharathi and J.S. Moore. *Energy transfer in dendritic macromolecules: Molecular size effects and the role of an energy gradient*. J. Am. Chem. Soc. **118**, 9635–9644 (1996).
- [DohnerJACS2014] E. R. Dohner, E. T. Hoke and H. T. Karunadasa. *Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters*. J. Am. Chem. Soc. **136**, 1718–1721 (2014).
- [DongAM2015] R. Dong, Y. Fang, J. Chae, J. Dai, Z. Xiao, Q. Dong, Y. Yuan, A. Centrone, X.C. Zeng and J. Huang. *High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites*. Adv. Mater. **7**, 1912–1918 (2015).
- [DongSc2015] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao and J. Huang. *Electron hole diffusion lengths > 175µm in solution-grown single crystals*. Science **347**, 967–970 (2015).

- [*DouNat2014*] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W. H. Chang, G. Li and Y. Yang. *Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity*. Nat. Commun. **5**, 5404 (2014).
- [*DvorakPRL2013*] M. Dvorak, S.H. Wei and Z. Wu. *Origin of the variation of exciton binding energy in semiconductors*. Phys. Rev. Lett. **110**, 016402 (2013).
- [*ElleuchPSS1996*] H. Elleuch, M. Kamoun, A. Daoud, and T. Jouni. *Structural differential scanning calorimetric and spectroscopic studies of the new two-dimensional compounds (C₄H₉NH₃)SnI₆*. Phys. Stat. Sol. **157**, 3 (1996).
- [*EmaPRL2008*] K. Ema, M. Inomata, Y. Kato, H. Kunugita and M. Era. *Nearly perfect triplet-triplet energy transfer from Wannier excitons to naphthalene in organic-inorganic hybrid quantum-well materials*. Phys. Rev. Lett. **100**, 257401- 257404 (2008).
- [*EperonEES2014*] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz and H.J. Snaith. *Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells*. Energy. Environ. Sci. **7**, 982-988 (2014).
- [*EperonsNano2015*] G.E. Eperon, S.N. Habisreutinger, T. Leijtens, B.J. Bruijns, J.J. van Franker, D.W. deQuilettes, S. Pathak, R.J. Sutton, G. Grancini, D.S. Ginger, R.A.J. Janssen, A. Petrozza, and H.J. Snaith. *The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication*. ACS Nano **9**, 9380-9393 (2015).
- [*EraAPL1994*] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito. *Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄*. Appl. Phys. Lett. **65**, 676–678 (1994).
- [*EraCAP2005*] M. Era, T. Kobayashi and M. Noto. *PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattices having hole-transporting carbazole chromophore in organic layer*. Curr. Appl. Phys. **5**, 67-70 (2005).
- [*EraCL1997*] M. Era, K. Maeda, T. Tsutsui. *PbBr-based layered perovskite containing chromophore-linked ammonium molecule as an organic layer*. Chem. Lett **26**, 1235-1236 (1997).
- [*EraCPL1998*] M. Era, K. Maeda and T. Tsutsui. *Enhanced phosphorescence from naphthalene-chromophore incorporated into lead bromide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure*. Chem. Phys. Lett. **296**, 417-420 (1998).
- [*EraElsevier2001*] M. Era, T. Ano and M. Noto. *Electroluminescent Device using PbBr-based Layered Perovskite having Self-Organized Organic-Inorganic Quantum-Well Structure*. Novel Methods to study Interfacial Layers, Ed. D. Mobius and R. Miller, Elsevier Science B.V., 166-173. (2001).
- [*EraMCLC2001*] M. Era and A. Shimizu. *Incorporation of bulky chromophore into PPbBr-based layered perovskite organic/inorganic superlattice by mixing of chromophore-linked ammonium and alkyl ammonium molecules*. Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **371**, 199-202 (2001).
- [*EraOE2013*] M. Era, T. Kobayashi, K. Sakaguchi, E. Tsukamoto and Y. Oishi. *Electric conduction of PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice having carbazole chromophore-linked ammonium molecule as an organic layer*. Org. Electron **14**, 1313-1317 (2013).
- [*EraTSF1998*] M. Era, K. Maeda and T. Tsutsui. *Self-organization approach to organic/inorganic quantum-well based on metal halide-based layer perovskite*. Thin Solid Films **331**, 285-290 (1998).
- [*EraTSF2011*] M. Era, K. Miyake, Y. Yoshida and K. Yase. *Orientation of azobenzene chromophore incorporated into metal halide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure*. Thin Solid Films **393**, 24-27 (2011).

- [EvenCPC2014] J. Even, L. Pedesseau and C. Katan. *Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskite*. Chem. Phys. Chem. **15**, 3733-3741 (2014).
- [EvenJPCC2015] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J.S Lauret, D. Saponi and E. Deleporte. *Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors*. J. Phys. Chem. C **119**, 10161-10177 (2015).
- [EvenJPCC2014] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan. *Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites*. J. Phys. Chem. C **118**, 11566-11572 (2014).
- [EvenJPCL2013] J. Even, L. Pedesseau, J.M. Jancu, C. Katan. *Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications*. J. Phys. Chem. Lett. **4**, 2999-3005 (2013).
- [EvenPSS2014] J. Even, L. Pedesseau, J.M. Jancua and C. Katan. *DFT and $k p$ modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells*. Phys. Stat. Sol. RRL, **8**, 31-35 (2014).
- [EvenPRB2012] J. Even, L. Pedesseau, M.A. Dupertuis, J.M. Jancu and C. Katan. *Electronic model of self assembled hybrid organic/perovskites semiconductors: Reverse band edge electronic states ordering and spin-orbit coupling*. Phys. Rev. B **86**, 205301(2012).
- [FangAFM2015] H. H. Fang, R. Raissa, M. Abdu-Aguye, S. Adjokatse, G.R. Blake, J. Even and M. A. Loi. *Photophysics of Organic-Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Single Crystals*. Adv. Funct. Mater. **25** (16), 2378-2385 (2015).
- [Fox2001] M. Fox. *Optical properties of solids*. Oxford University Press (New York), 2001.
- [FréchetWiley2001] J.M.J. Fréchet and D.A. Tomalia. *Denrimères and other dendritic polymers*. eds Wiley (2001)
- [FriteaCPC2015] L. Fritea, P. Audebert, L. Galmiche, K. Gorgy, R. Villalonga, R. Sandulescu and S. Cosnier. *First Occurrence of Tetrazines in Aqueous Solution: Electrochemistry and Fluorescence*. Chem. Phys. Chem. (2015). Doi: 10.1002/cphc.201500544
- [FrostNL2014] J.M. Frost, K.T. Butler, F. Brivio, C.H. Hendon, M. van Schilfgaarde and A. Walsh. *Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells*. Nano Letters **14**, 2584-90 (2014).
- [Galasso1969] F.S. Galasso. *Structure, Properties and Preparations of Perovskites-type Compounds*. Pergamon Press Oxford, New York, p.4 (1969).
- [GaoAMI2015] H. Gao, C. Bao, F. Li, T. Yu, J. Yang, W. Zhu, X. Zhou, G. Fu and Z. Zou. *Nucleation and Crystal Growth of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites under Different Relative Humidity*. ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 9110-9117 (2015).
- [GaoEES2014] P. Gao, M. Grätzel and M.K. Nazeeruddin. *Organo halide lead perovskites for photovoltaic applications*. Energy Environ. Sci. **7**, 2448-2463 (2014).
- [GauthronOE2010] K. Gauthron, J.S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. Al Choueiry, S. J. Zhang, A. Bréhier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch and E. Deleporte. *Optical spectroscopy of two-dimensional layered $(C_6H_5C_2H_4-NH_3)_2PbI_4$ perovskite*. Opt. Express **18**, 5912-5919 (2010).
- [GebauerZAAC1999] T. Gebauer and G.Z. Schmidt. *Inorganic-organic hybrid structures LED's*. Z. Anorg. Allg. Chem **625**, 1124-1128 (1999).

- [GiacomoJPCL2013] G. Giacomo, J.I. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita. *Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis*. J. Phys. Chem. Lett. **4** (24), 4213–4216 (2013).
- [GiebinkPRB2011] N.C. Giebink, G.P. Wiederrecht, M.R. Wasielewski and S.R. Forrest. *Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cell*. Phys. Rev. B **83**, 195326-6 (2011).
- [GiorgiJPCL2013] V. Giorgi, J. I. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita. *Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis*. J. Phys. Chem. Lett. **4**, 4213-4216 (2013).
- [Goldsmith1926] V.M. Goldsmith, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen Skrifter. Norske. Viedenkaps.-Akad. Oslo, Mat. Nat. **2**, 117 (1926).
- [GrabchevJMC2000] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov and S. Guittonneau. *Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays*. J. Mater. Chem **10**, 1291-1296 (2000).
- [GranciniNatPhot2015] G. Grancini, A.R Srimath Kandada, J.M. Frost, A. J. Barker, M. De Bastiani, M. Gandini, S. Marras, G. Lanzani, A. Walsh and A. Petrozza. *Role of Microstructure in the Electron-hole Interaction of Hybrid Lead Halide Perovskites*. Nature Photonics **9**, 695-701 (2015).
- [GrätzelNat1991] M. Grätzel and B. O'Regan. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature **353**, 737-740 (1991).
- [Green1995] M.A. Green. *Silicon solar cells: Advanced principle practice*. Kensington, N.S.W. : Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995. ISBN : 0733409946.
- [GrossoJMC2011] D. Grosso. *How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation*. J. Mater.Chem. **21**,17033-17038 (2011).
- [HabisreutingerNL2014] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas and H. J. Snaith. *Carbon Nanotube/ Polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells*. Nano.Lett. **14**, 5561-5568 (2014).
- [HanJMCA2015] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J. M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia and Y. B. Cheng. *Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity*. J. Mater. Chem. A **3**, 8139–8147 (2015).
- [HanOL2012] Z. Han, H. S. Nguyen, F. Boitier, Y. Wei, K. Abdel-Baki, J.S. Lauret, J. Bloch, S. Bouchoule and E. Deleporte. *High-Q planar organic-inorganic Perovskite-based microcavity*. Opt. Lett. **37**, 5061-5063 (2012).
- [HaoNatPhot2014] F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R.P.H. Chang and M.G.Kanatidis. *Lead free solid state organic-inorganic halide perovskite solar cells*. Nature Photonics **8**, 489-494 (2014).
- [HattoriCPL1996] T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito. *Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound*. Chem. Phys. Lett. **254**,103–108 (1996).
- [HeoNatPho2013] J.H. Heo, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, C.S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, H.J. Kim, A. Sarkar, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel and S II. Seok. *Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors*. Nature Photonics **7**, 486-491(2013).

- [HirasawaPBPCM1994] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida and N. Miura. *Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$* . Physica B: Physics of Condensed Matter **201**, 427-430 (1994).
- [HongPRB1992] X. Hong, T. Ishihara and A.V. Nurmikko. *Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors*. Phys. Rev. B **45**, 6961–6964 (1992).
- [HongSSC1992] X. Hong, T. Ishihara and A.V. Nurmikko. *Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures*. Solid State Comm. **84**, 657–661 (1992).
- [HuNano2014] Y. Hu, N. Berdunov, C. A. Di, I. Nandhakumar, F. Zhang, X. Gao, D. Zhu and H. Sirringhaus. *Effect of molecular asymmetry on the charge transport physics of high mobility n-type molecular semiconductors investigated by scanning kelvin probe microscopy*. ACS. Nano **8**, 6778-6787 (2014).
- [HuaMacroMol2005] J. Hua, Z. Li, J.W. Lam, H. XU, J. Sun, Y. Dong, Y. Dong, A. Qin, W. Yuan, H. Chen, M. Wang and B.Z. Tang. *Induced chain alignment, efficient energy transfer and enhanced light emission in functional polyacetylene-perovskite hybrids*. Macromol **38**, 8127-8130 (2005).
- [HyeokNRL2012] I.J. Hyeok, J. Chung, S.J. Kim, and N.G. Park. *Synthesis, Structure, and Photovoltaic Property of a Nanocrystalline 2H Perovskite-Type Novel Sensitizer $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH})\text{PbI}_3$* . Nanoscale Res. Lett **7**(1), 353 (2012).
- [ImAPLM2014] J.H. Im, H.S. Kim, and N.G. Park. *Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* . APL Materials **2**, 081510 (2014).
- [ImNanosc2011] J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park, and N.G. Park. 2011. *6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell*. Nanoscale **3**, 4088-4093 (2011).
- [ImNatNano2014] J.H. Im, I.H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel and N.G. Park. *Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells*. Nature Nanotechnology **9**, 927-932 (2014).
- [IonkinOM2006] A.S. Ionkin, W.J. Marshall and B.M. Fish. *Synthesis and structural characterization of a series of novel polyaromatic ligands containing pyrene and related biscyclometalated iridium (III) complexes*. Organometallics **25**, 4170-4178 (2006).
- [IshiharaJL1994] T. Ishihara. *Optical properties of PbI_4 -based perovskite structures*. J. Lumin **60&61**, 269-274 (1994).
- [IshiharaPRB1990] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto. *Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$* . Phys. Rev. B **42**(17), 11099–11107 (1990).
- [IshiharaSS1992] T. Ishihara, X. Hong, J. Ding and A.V. Nurmikko. *Dielectric confinement effect for exciton and biexciton states in PbI_4 -based two dimensional semiconductor structures*. Surface Science **267**, 323–326 (1992).
- [ItoJPCC2014] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe and H. Nishino. *Effects of surface blocking layer of Sb_2S_3 on nanocrystalline TiO_2 for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells*. J. Phys. Chem. C **118**, 16995–17000 (2014).
- [KaganSc1999] C.R Kagan, D.B Mitzi and C.D. Dimitrapoulos. *Organic-inorganic Materials as semiconducting channels in thin-film Field-effect Transistors*. Science **286**, 945-947 (1999).

- [KaramanchevaDP1998] I. Karamancheva, A. Tadjer, T. Philipova, G. Madjarova, C. Ivonova and T. Grozeva. *Calculated and experimental spectra of some 1,8-naphthalimide derivatives*. Dyes. Pigm **36**, 273-285 (1998).
- [KatsuhikoJJAP2014] N. Katsuhiko, N. Kawano, M. Koshimizu and K. Asai. *Resonance effects of Wannier-Frenkel excitons in luminescence properties of layered perovskite compounds $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbCl_xBr_{4-x}$* . Jpn. J. Appl. Phys **53**, 02BC21 (2014).
- [KawaJCM1998] M. Kawa and J.M. Fréche. *Self-assembled lanthanide –cored denrimer complexes: enhancement of the luminescence properties of lanthanide ions through site-isolation and antenna effects*. J. Chem. Mater. **10**, 286-296 (1998).
- [KawamuraJPSJ2002] Y. Kawamura, H. Mashiyama and K. Hasebe. *Structural Study on Cubic-Tetragonal Transition of $CH_3NH_3PbI_3$* . J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1694-1697 (2002).
- [KawanoJPCC2014] N. Kawano, N. Koshimizu, Y.Sun, N. Yahaba, Y. Fujimoto, T. Yanagida and K. Asai. *Effects of organic moieties on luminescence properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds*. J. Phys. Chem. C **118**, 9101-9101 (2014).
- [KawanoJPCC2012] N. Kawano, M. Koshimizu, K. Asai. *The effect of Wannier and Frenkel exciton resonance on the luminescence properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds*. J. Phys. Chem. C **116**, 22992–22995 (2012).
- [KimAM2015] Y.H. Kim, H. Cho, J.H. Heo, T.S. Kim, N. Myoung, C.L. Lee, S.H. Im and T.W. Lee. *Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes*. Adv. Mater. **27**, 1248-1254 (2015).
- [KimNanosc2014] H.B. Kim, H. Choi, J. Jaeki, S. Kim, B. Walker, S. Song and J.Y. Kim. *Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells*. Nanoscale **6**, 6679-6683 (2014).
- [KimSR2012] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Gratzel and N.G. Park. *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%*. Sci. Rep. **2**, 591-598 (2012).
- [KitawawaMRSSP1999] N. Kitawawa, T.Yamamoto, Y. Watanabe and Y. Nakamura. *Stability of self-assembled organic-inorganic layered perovskite*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **576**, 165-170 (1999).
- [KitazawaJMS2002] N. Kitazawa, Y. Watanabe and Y. Nakamura. *Optical properties of $CH_3NH_3PbX_3$ ($X=halogen$) and their mixed-halide crystals*. J. Mater. Sci. **37**, 3585–3587 (2002).
- [KitazawaJJAP1996] N. Kitazawa. *Compositional modulation of two-dimensional layered perovskite $(RNH_3)_2Pb(Cl;Br;I)_4$ and its optical properties*. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 6202–6207 (1996).
- [KitazawaJJAP1997] N. Kitazawa. *Optical absorption and photoluminescence properties of $Pb(I; Br)$ based two-dimensional layered perovskite*. Jpn. J. Appl. Phys. **36** (4A), 2272–2276 (1997).
- [KitazawaMSEB1997] N. Kitazawa. *Excitons in two-dimensional layered perovskite compounds: $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb(Br,I)_4$ and $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb(Cl,Br)_4$* . Mater. Sci. Eng. B **49**, 233–238 (1997).
- [KitazawaSCT2005] N. Kitazawa and Y. Watanabe. *Optical properties of self-assembled nano-hybrid materials*. Surf. Coat. Technol. **198**, 9–13 (2005).

- [KnopCJC1990] O. Knop, R.E. Wasylishen, M.A. White, T.S. Cameron, and M.J. Van Oort. *Alkylammonium lead halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites: cuboctahedral halides cages with isotopic cation reorientation.* Can. J. Chem. **68**, 412 (1990).
- [KoechOL2010] P.K. Koech, E. Polikarpov, J.E. Rainbolt, L. Cosimbescu, J.S. Swensen, A.L. Von Ruden, and A. B. Padmaperuma. *Synthesis and application of pyridine-based ambipolar hosts: Control of charge balance in organic light-emitting devices by chemical structure modification.* Organic Letters **12**, 5534–5537 (2010).
- [KohJPCC2013] T.M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, P.P. Boix and T. Baikie. *Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells.* J. Phys. Chem. C **118**, 16458–16462 (2014).
- [KojimaESC2006] A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka and Y. Shirai. *Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (2)* 210th ECS Meeting, Cancun, Mexico, October Abstract #397., 397397 (2006).
- [KojimaJACS2009] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka. *Organometal halide perovskites as Visible-light Sensitizers for Photovoltaic Cells.* J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050–6051 (2009).
- [KondoPSS.1996] S. Kondo, H. Maruyama and T. Saito. *Effects of Chemical Disorder on Localized States in Amorphous $\text{PbCl}_{2(1-x)}\text{Br}_{2x}$ Studied by UV Absorption Measurements.* Phys. Stat. Sol. (a) **158**, 529 (1996).
- [KongPCCP2015] W. Kong, Z. Ye, Z. Qi, B. Zhang, M. Wang, A. Rahimi-Iman and H. Wu. *Characterization of an Abnormal Photoluminescence Behavior upon Crystal-Phase Transition of Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.* Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 16405-16411 (2015).
- [KorostelinSSC1989] Y.V. Korostelin, P.V. Shapkin, L.G. Suslina, A.G. Areshkin, L.S. Markov and D.L. Fedorov. *Localized exciton luminescence in $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ solid solution.* Solid State Commun. **69**, 789–791 (1989).
- [KoutselasJPCC2011] I. Koutselas, P. Bampoulis, E. Maratou, T. Evagelinou, G. Pagona, and G.C. Papavassiliou. *Some unconventional organic-inorganic hybrid low-dimensional semiconductors and related light-emitting devices.* J. Phys. Chem C **115**(17), 8475–8483 (2011).
- [KoustselasJPCM1996] I.B. Koustselas, L. Ducasse and G.C. Papavassiliou. *Electronic properties of three- and low dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units.* J Phys Cond. Matter. **8**, 1217-1227(1996).
- [LabanEES2013] W.A. Laban and L. Etgar. *Depleted hole conductor free lead halide iodide heterojunction solar cells.* Energy Environ. Sci. **6**, 3249-3253 (2013).
- [Lakowitz1999] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Springer, (1999).
- [LantyPRB2011] G. Lanty, S. Zhang, J.S. Lauret, E. Deleporte, P. Audebert, S. Bouchoule, X. Lafosse, J. Zuniga Perez, F. Sémond D. Lagarde, F. Médard and J. Leymarie. *Hybrid cavity polaritons in a ZnO perovskite microcavity.* Phys. Rev. B **84**, 195449 (2011).
- [LantyNJP2008] G. Lanty, A. Bréhier, R. Parashkov, J.S. Lauret, and E. Deleporte. *Strong exciton photon coupling at room temperature in microcavities containing two-dimensional layered perovskite compounds.* New J. Phys. **10**, 065007-065018 (2008).
- [LeeSc2012] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith. *Efficient hybrid solar cell based on meso-superstructured organometal Halide perovskite.* Science **338**, 643-647, (2012).

- [LeguyCM2015] A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo and P. R. F. Barnes. *Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells*. Chem. Mater. **27**, 3397–3407 (2015).
- [LeijtensNatCom2013] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee and H.J. Snaith. *Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO_2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells*. Nat. Commun. **4**, 2885 (2013).
- [LewisJACS1917] G.N. Lewis and T.B. Barton. *The potential of the lead electrode*. J. Am. Chem. Soc. **39**, 1906–1912 (1917).
- [LeydenJMCA2014] M.R. Leyden, L.K. Ono, S.R. Raga, Y. Kato, S. Wang and Y. Qi. *High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition*. J. Mater. Chem. A **2**, 18742–18745 (2014).
- [LiAC2008] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao and Z. Guo. *Formability of ABX_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) halide perovskite*. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. **64**, 702–707 (2008).
- [LiCM2006] Y.Y. Li, C.K. Lin, G.L. Zheng, Z.Y. Cheng, H. You, W.D. Wang and J. Lin. *Novel $\langle 110 \rangle$ -oriented organic-inorganic perovskite compound stabilized by *N*-(2-Aminopropyl)imidazole with improved optical properties*. Chem. Mater. **18**, 3463–3469 (2006).
- [LiJMCA2014] W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li and Y. Qiu. *Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination*. J. Mater. Chem. A **2**, 13587–13592 (2014).
- [LiuNat2013] M. Liu, M.B. Johnston and H. J. Snaith. *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature **501**, 395–399 (2013).
- [LinNatPhot2015] Q. Lin, A. Armin, R.C.R. Nagiri, P.L. Burn and P. Meredith. *Electro-optics of perovskite solar cells*. Nature Photonics **9**, 106–112 (2015).
- [LiSSS2007] Y. Li, G. Zheng, C. Lin and J. Lin. *Synthesis, Structure and Optical Properties of Different Dimensional Organic-Inorganic Perovskites*. Solid State Sciences **9**, 855–61 (2007).
- [LiuAM2015] Y. Liu, Z. Yang, D. Cui, X. Ren, J. Sun, X. Liu, J. Zhang, Q. Wei, H. Fan, F. Yu, X. Zhang, C. Zhao and S. Liu. *Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Crystals: Growth and Characterization*. Adv. Mater **27**, 5176–5183 (2015).
- [LiuDT2015] Z. Liu, M. Zhang, X. Xu, L. Bu, W. Zhang, W. Li, Z. Zhao, M. Wang, Y.-B. Cheng and H. He. *p-type mesoscopic NiO as an active interfacial layer for carbon counter electrode based perovskite solar cells*. Dalton Trans. **44**, 3967–3973 (2015).
- [Madan1987] S.P.R.D. Madan. *Modern. Inorganic. Chemistry*. S. Chand Edition 207–212 (1987).
- [MartiJL1996] E. Marti, R. Weigand and A. Padro. *Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in *N*-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers*. J. Lumin **68**, 157–164 (1996).
- [MatsubayachiTetra2010] K. Matsubayashi, H. Shiratori and Y. Kubo. *Effect of Addition of Trifluoroacetic Acid on the Photophysical Properties and Photoreactions of Aromatic Imides*. Tetrahedron **66**, 9191–9296 (2010).
- [MatsumotoJPCC2015] F. Matsumoto, S.M. Vorpahl, J.Q. Banks, E. Sengupta and D.S. Ginger. *Photodecomposition and Morphology Evolution of Organometal Halide Perovskite Solar Cells*. J. Phys. Chem. C **119**, 20810–20816 (2015).

- [MbayePRB1984] A.A. Mbaye, F. Raymond and C. Vérié. *Spatially extended quasiparticles in disordered alloys*. Phys. Rev. B **30**, 909–916 (1984).
- [MbayeSSC1984] A.A. Mbaye, F. Raymond and C. Vérié. *Free exciton optical absorption in direct gap semiconductor alloys*. Solid State Commun. **50**, 459–461 (1984).
- [MeiSc2014] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel and H. Han. *A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability*. Science **345**, 295–298 (2014).
- [MenendezPRB2014] E. Menendez-Proupin, P. Palacios, P. Wahnón and J.C. Conesa. *Self-consistent relativistic band structure of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite*. Phys. Rev. B **90**, 045207 (2014).
- [MilotAFM2015] R L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston and L.M. Herz. *Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films*. Adv. Funct. Mater. **25**, 6218–6227 (2015).
- [Miomandre2014] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert and R. Meallet-Renault. *Electrochimie des concepts aux applications*. 3eme édition Dunod 26–28 (2014)
- [MisraJPCL2015] R.K. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky, I. Visoly-Fisher, L. Etgar and E.A. Katz. *Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight*. J. Phys. Chem. Lett. **6**, 326–330 (2015).
- [MitziIBM2001] D.B. Mitzi, K. Chondroudis, and C.R. Kagan. *Organic – Inorganic Electronics*. IBM J. Res. Dev. **45**, 29–45 (2001).
- [MitziProgr1999] D.B Mitzi. *Synthesis, structure and properties of organic– inorganic perovskites and related materials*. Progress in Inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York, Vol. 48, Chapter 1, 1–122 (1999).
- [MitziBAPS1993] D.B. Mitzi. *(Phenethylammonium) $_2\text{Cs}_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1$ to 3): A New Class of Conducting Layered Organic/Inorganic Perovskites*. Bull. Amer. Phys. Soc. **38**, 116 (1993).
- [MitziCM2002] D.B. Mitzi, D.R. Medeiros and P.W. De Haven. *Low temperature melt processing of organic-inorganic hybrid films*. Chem.Mater. **14**, 2839–2841 (2002).
- [MitziCM1996] D.B. Mitzi. *Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{MI}_4$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)*. Chem. Mater. **8**, 791–800 (1996)
- [MitziCM2001] D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos and L.L. Kosbar. *Structurally Tailored Organic-Inorganic Perovskites: Optical Properties and Solution-Processed Channel Materials for Thin-Film Transistors*. Chem. Mater. **13**, 3728–40 (2001).
- [MitziCM2001] D.B. Mitzi. *Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials*. Chem, Mater. **13**, 3283–3298 (2001).
- [MitziIC1998] D. B Mitzi, K. Liang, and S. Wang. *Synthesis and characterization of $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_2\text{ASnI}_5$ with $A = \text{iodoformamidinium or formamidinium}$: The chemistry of cyanamide and Tin(II) iodide in concentrated aqueous hydriodic acid solution*. Inorg Chem. **37**, 321–327 (1998).
- [MitziIC1999] D.B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R. Kagan. *Design, structure, and optical properties of organic-inorganic perovskites containing an oligothiophene chromophore*. Inorg. Chem. **38**, 6246–6256 (1999).
- [MitziIC2002] D.B. Mitzi, D.R. Medeiros and P.R.L. Malenfant. *Intercalated Organic-Inorganic Perovskites Stabilized by Fluoroaryl-Aryl Interactions*. Inorg. Chem **41**, 2134–45 (2002).

- [MitziJCSDT2001] D.B. Mitzi. *Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1**, 1–12 (2001).
- [MitziJSSC1995] D.B. Mitzi, C.A. Field, Z. Schlesinger and R.B. Laibowitz. *Transport, optical and magnetic properties of the conducting halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$* . J. Solid State Chem. **114**, 159–163 (1995).
- [MitziNat1994] D.B. Mitzi, C.A. Feild, W.T.A. Harrison, and A.M. Guloy. *Conducting Tin Halides with a Layered Organic- Based Perovskite Structure*. Nature **369**, 467 (1994).
- [MitziSc1995] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild C.A. Chess and A.M. Guloy . *Conducting layered organic-inorganic halides containing <110> oriented perovskites sheets*. Science **267**, 1473–1476 (1995).
- [MiyataNatPhys2015] A. Miyata, A. Mitoglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith and R J. Nicholas. *Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites*. Nature Physics **11**, 582–588 (2015).
- [MorimotoJP2010] K. Morimoto and K. Matsuishi. *Pressure dependence of phosphorescence through energy transfer from inorganic quantum well to naphthalene chromophore in $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$* . J. of Physics, Conf series, **215**, 12044 (2010).
- [MosconiJPCC2013] E. Mosconi, A. Amat, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and F. De Angelis. *First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications*. J. Phys. Chem. C **117**, 13902–13913 (2013).
- [MuljarovPRB1995] A. Muljarov, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius and T. Ishihara. *Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices : PbI - based perovskite compounds*. Phys. Rev. B **51**, 14370–14378 (1995).
- [NaganeCC2014] S. Nagane, U. Bansode, O. Game, S. Chhatre and S. Ogale. *$\text{MAPbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ molecular ion substituted hybrid perovskite*. Chem. Commun. **50**, 9741–9744 (2014).
- [Neu1986] G. Neu, R. Carles and C. Verie. *Ordering in pseudobinary alloys observed by Raman* Proceedings of the 7th International Conference on the Ternary and Multinary Compounds, Snowmass, Colorado, September 10–12 (1986).
- [NieSc2015] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.C. Blancon, A.J. Neukirch, G. Gupta, J.J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M.A. Alam, H.L. Wang and A.D. Mohite. *High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains*. Science **347**, 522–525 (2015).
- [NiuJMCA2014] G.D. Niu, W.Z. Li, F.Q. Meng, L.D. Wang, H.P. Dong and Y. Qiu. *Study on the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and the Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All-Solid-State Hybrid*. J. Mater. Chem. A, **2**, 705–710 (2014).
- [NiuJMCA2015] G. Niu, X. Guo and L. Wang. *Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells*. J. Mater. Chem. A **3**, 8970–8980 (2015).
- [NoelEES2014] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herza and H.J. Snaith. *Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications*. Energy Environ. Sci. **7**, 3061–3068 (2014).
- [NohNanoLett2013] J.H. Noh, S.H. Im; J.H. Heo, T.N. Mandal and S.I. Seok. *Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells*. Nano lette, **13**, 1764–1769 (2013).

- [OgaJACS2014] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase and S. Seki. *Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: high local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps*. J. Am. Chem. Soc. **136**, 13818-13825 (2014).
- [OgomiJPCL2014] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, T. Ma and S. Hayase. *MASn_xPb_{1-x}I₃ Perovskites solar cells covering up to 1060 nm*. J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1004-1011 (2014).
- [OnodaJPCS1990] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga. *Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II)*. J. Phys. Chem. Solids **51**, 1383-1395 (1990).
- [OnodaJPCS1992] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga. *Dielectric Study of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I)*. J. Phys. Chem. Solids **53**, 935-939 (1992).
- [OzdemirDP2010] S. Ozdemir, C. Varlikli, I. Oner, K. Ocakoglu, and S. Icli. *The synthesis of 1,8-naphthalimide groups containing imidazolium salts/ionic liquids using I⁻, PF₆⁻, TFSI⁻ anions and their photophysical, electrochemical and thermal properties*. Dyes. Pigm **86**, 206-216 (2010).
- [PangCM2014] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu and G. Cui. *NH₂CH=NH₂PbI₃: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells*. Chem. Mater. **26**, 1485-1491 (2014).
- [PapavassiliouJL2014] G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, G. Pagona, N. Karousi and M.S. Vidali. *Room temperature enhanced blue-green, yellow-orange and red phosphorescence from some compounds of the type (CH₃NH₃)_{n-1}(1-naphthylmethyl ammonium)₂Pb_n(Cl_xBr_{1-x})_{3n+1} (with n = 1, 2 and 0 < x < 1) and related observations from similar compounds*. J. Lumin, **149**, 287-291 (2014).
- [PapavassiliouZN1999] G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, C.P. Raptopoulou and A. Terzis. *Preparation and characterization of (C₆H₅CH₂NH₃)₂PbI₄, [(C₆H₅CH₂SC(NH₂)₂)₃PbI₅ and (C₁₀H₇CH₂NH₃)PbI₃ organic-inorganic hybrid compounds*. Z. Naturforsch. **54b**, 1405-1409 (1999).
- [PapavassiliouAMOE1999] G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis and I.B. Koutselas. *Some new organic-inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units: structural, optical and related properties*. Adv. Mater. Opt. Electron. **9**, 265-271 (1999).
- [PapavassiliouPSSC1997] G.C. Papavassiliou. *Three- and Low-Dimensional Inorganic Semiconductors*. Progress in Solid State Chemistry **25**(3-4), 125-270 (1997).
- [PapavassiliouSM1995] G.C. Papavassiliou and I.B. Koutselas. *Structural, optical and related properties of some natural 3-dimensional and lower-dimensional semiconductor systems*. Synth. Met. **71**, 1713-1714 (1995).
- [PapavassiliouSM2001] G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis and I.B. Koutselas. *Excitonic bands in the spectra of some organic-inorganic hybrid compounds based on metal halide units*. Synth. Met. **121**, 1339-1340 (2001).
- [PapavassiliouSSC1994] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis and M.H. Whangbo. *Structural and electronic properties of the natural quantum-well system (C₆H₅CH₂CH₂NH₃)₂SnI₄*. Solid State Comm. **91**, 695-698 (1994).
- [ParashkovProgr2007] R. Parashkov, A. Bréhier, A. Georgiev, S. Bouchoule, X. Lafosse, J.S. Lauret, C.T. Nguyen, M. Leroux and E. Deleporte. *Preparation and characterization of perovskite type semiconducting thin films*. Progress in Advanced Materials Research; Voler, N. H., Ed.; NovaScience Publishers: New York; Chapter 4, pp 119-137 (2007).

- [ParkMT2015] N. G. Park. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today* (Oxford, U. K.) **18**(2), 65-72 (2015).
- [PathakNano2015] S.K. Pathak, A. Sepe, A. Sadhanala, F. Deschler, A. Haghighirad, N. Sakai, K. C. Goedel, S.D. Stranks, N. Noel, M. Price, S. Huttner, N.A. Hawkins, R.H. Friend, U. Steiner and H.J. Snaith. *Atmospheric Influence upon Crystallization and Electronic Disorder and Its Impact on the Photophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells*. *ACS Nano* **9**, 2311-2320 (2015).
- [PathakAFM2014] S.K. Pathak, A. Abate, P. Ruckdeschel, B. Roose, K.C. Gödel, Y. Vaynzof, A. Santhala, S.I. Watanabe, D.J. Hollman, N. Noel, A. Sepe, U. Wiesner, R. Friend, H.J. Snaith and U. Steiner. *Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO₂*. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6046–6055 (2014).
- [PedesseauOQE2013] L. Pedesseau, J. J. Alain, E. Deleporte, C. Katan, and J. Even. *Electronic properties of 2D and 3D hybrid organic / inorganic perovskites for optoelectronic and photovoltaic applications*. *Opt. Quant. Electron.* **46**(10), 1225-1232 (2014).
- [PelletACI2014] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.Y. Yang, M.K. Nazeeruddin, J. Maier and M. Grätzel. *Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar- Light Harvesting*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3151-3157 (2014).
- [PhilippeCM2015] B. Philippe, B.W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E.M.J. Johansson and H. Rensmo. *Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures. A Photoelectron Spectroscopy Investigation*. *Chem. Mater.* **27**, 1720–1731 (2015).
- [PoglitschJCP1987] A. Poglitsch and D. Weber. *Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy*. *J. Chem. Phys.* **87**, 6373-6378 (1987).
- [PonsecaJACS2014] C.S. Ponseca, T.J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, A. Stepanov, J.-P. Wolf and V. Sundström. *Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: Ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination*. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5189-5192 (2014).
- [PradeeshAPL2013] K. Pradeesh, K.N. Rao and G.V. Prakash. *Synthesis, structural, thermal and optical studies of inorganic-organic hybrid semiconductors, R-PbI₄*. *J. Appl. Phys* **113**, 083523-083532 (2013).
- [ProtesescuNL2015] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh and M.V. Kovalenko. *Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*. *Nano Lett* **15**, 3692-3696 (2015).
- [QuartiEES2015] C. Quarti, E. Mosconi, J.M. Ball, V. D’Innocenzo, C. Tao, S. Pathak, H.J. Snaith, A. Petrozza and F. De Angelis. *Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells*. *Energy Environ. Sci.* DOI: 10.1039/c5ee02925b (2015).
- [RagaCCM2015] S.R. Raga, M.C. Jung, M.V. Lee, M.R. Leyden, Y. Kato, and Y. Qi. *Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar. Cells*. *Chem. Mater.* **27**, 1597–1603 (2015).
- [RiniNat2007] M. Rini, R. Tobey, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. W. Shoenlein, A. Cavalleri. *Control of the Electronic Phase of a Manganite by Mode-Selective Vibrational Excitation*. *Nature* **449**, 72–74 (2007).

- [SakaiJL2010] K.I. Sakai, M. Takemura and Y. Kawabe. *Lead chloride-based layered perovskite incorporated with an excited state intramolecular proton transfer dye*. J. Lumin. **130**, 2505-2507 (2010).
- [ShanmugamCM2006] S. Shanmugam, A. Gabashvili, D.S. Jacob, J.C. Yu and A. Gedanken. *Synthesis and characterization of TiO₂ @ C core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities*. Chem. Mater. **18**, 2275-2282 (2006).
- [ShanonAC1976] R.D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallog A **32**, 751-767 (1976).
- [ShaoNatCom2014] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan and J. Huang. *Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells*. Nat. Commun. **5**, 5784 (2014).
- [ShiAPI2014] J. Shi, Y. Luo, H. Wei, J. Luo, J. Dong, S. Lv, J. Xiao, Y. Xu, L. Zhu, X. Xu, H. Wu, D. Li and Q. Meng. *Modified two-step deposition method for high efficiency TiO₂/(CH₃CH₂NH)PbI₃ heterojunction solar cells*. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 9711-9718 (2014).
- [ShiAPL2014] J. Shi, J. Dong, S. Lv, Y. Xu, L. Zhu, J. Xiao, X. Xu, H. Wu, D. Li, Y. Luo and Q. Meng. *Hole-conductor (free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property*. Appl. Phys. Lett. **104**, 06390-06394 (2014).
- [ShiJPCC2015] Y. Shi, Y. Xing, Y. Li, Q. Dong, K. Wang, Y. Du, X. Bai, S. Wang, Z. Chen, and T. Ma. *CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x in Planar or Mesoporous Perovskite Solar Cells: Comprehensive Insight into the Dependence of Performance on Architecture*. J. Phys. Chem. C **119**, 15868–15873 (2015).
- [ShiSc2015] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alzrousu, A. Buin, Y. Chen, A. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E. H. Sargent and O.M. Bakr. *Low Trap-State Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals*. Science **347**, 519-522 (2015).
- [ShoonmanCPL2015] J. Schoonman. *Organic–inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem*. Chem. Phys. Lett **619**, 193-195 (2015).
- [SmithACI2014] I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, and H.I. Karunadasa. *A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability*. Angew. Chem. Int. Ed. **53**, 11232–11235 (2014).
- [SongNanoEn2015] T.B. Songa, Q. Chena, H. Zhoua, S. Luoa, Y. (Michael) Yanga, J. You, Y. Yanga. *Unraveling film transformations and device performance of planar perovskite solar cells*. Nano. Energy **12**, 494-500 (2015).
- [SourisseauCM2007] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher and J.Y. Buzare, C. Legein. *Reduced band gap hybrid perovskites resulting from combined hydrogen and halogen bonding at the organic-inorganic interface*. Chem. Mater. **19**, 600–607 (2007).
- [SourisseauIC2007] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, J.Y. Buzare and C. Legein. *Hybrid perovskite resulting from the solid-state reaction between the organic cations and perovskite layers of alpha 1-(Br-(CH₂)₂-NH₃)₂PbI₄*. Inorg. Chem. **46**, 6148–6154 (2007).
- [StoumposIC2013] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis. *Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties*. Inorg. Chem. **52**, 9019-9038 (2013).

- [StranksSc2013] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza and H.J. Snaith. *Electron-hole diffusion lengths exceeding 1micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber*. Science **342**, 341-344 (2013).
- [SunEES2014] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T.C. Sum and Y.M. Lam. *The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells*. Energy Envirom. Sci. **7**, 399-407 (2014).
- [Swensen,JPE2011] J.S. Swensen, J.E. Rainbolt, L. Wang, P.K. Koech, E. Polikarpov, A.B. Padmaperuma and D. J. Gaspar. *Blue phosphorescent organic light-emitting devices utilizing cesium-carbonate-doped 2,4,6-tris(2',4'-difluoro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1,3,5-triazine*. J. Photon. Energy **1**,011008 (2011).
- [TabuchiJPCS2000] Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure. *Preparation and characterization of natural lower dimensional layered perovskite type compounds*. J. Phys. Chem. Solids **61**, 837-845 (2000).
- [TanakaPE2005] K. Tanaka, R. Ozawa, T. Umebayashi, K. Asai, K. Ema and T. Kondo. *One-dimensional exactions in inorganic-organic self-organized quantum-wire crystals [NH₂C(I)=NH₂]₃PbI₃ and [CH₃SC(=NH₂)NH₂]₃PbI₃*. Physica E **25**, 378 (2005).
- [TanakaSSC2002] K. Tanaka, F. Sano, T. Takahashi, T. Kondo, R. Ito and K. Ema. *Two-dimensional Wannier excitons in a layered-perovskite-type crystal (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄*. Solid State Comm. **122**, 249-252 (2002).
- [TanakaSSC2003] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida and N. Miura. *Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals CH₃NH₃PbBr₃, CH₃NH₃PbI₃*. Solid State Commun. **127**, 619-623 (2003).
- [TanNatNano2014] Z.K. Tan, R.S. Moghaddam, M.L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L.M. Pazos, D. Credg-ington, F. Hanusch, T. Bein, H.J. Snaith and R.H. Friend. *Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite*. Nat. Nanotechnol. **9**, 687-692 (2014).
- [Tomalia.PJ1985] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald , M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith. *New class of polymers starburst-denritic macromolecules*. Polym. J. **17**, 117-132 (1985).
- [UmariScR2014] P. Umari, E. Mosconi, and F. De Angelis. *Relativistic GW Calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications*. Scientific Reports **4**, 4467 (2014).
- [UmebayashiPRB2003] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo and A. Nakao. *Electronic structures of lead iodide based low dimensional crystals*. Phys. Rev. B **67**, 155405 (2003).
- [VanDerPauwPhilips1957] L.J. Van Der Pauw. *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Repts **13**, 1 (1957).
- [VincentCJC1987] B.R. Vincent, K.N. Robertson, T.S. Cameron, and O. Knop. *Alkylammonium lead halides. Part I Isolated PbI₆⁴⁻ ions in (CH₃NH₃)₄PbI₆·2H₂O*. Can. J. Chem. **65**, 1042 (1987).
- [WangAMA2015] I.H. Wang, I. Jeong, J. Lee, M.J. Ko, and K. Yong. *Enhancing stability of perovskite solar cells to moisture by the facile hydrophobic passivation*. ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 17330-17336 (2015).
- [WeberNaturfosh1978] D. Weber. *CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-system mit kubischer perowskitstruktur*. Naturforsch. **33b**, 1443-1445 (1978).

- [WehrenfennigAPLM2014] C. Wehrenfennig, M. Liu, H.J. Snaith, M.B. Johnston and L.M. Herz. *Charge Carrier Recombination Channels in the Low-Temperature Phase of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Thin Films*. APL Materials **2**, 081513-10 (2014).
- [WeiJPDAP2013] Y. Wei, P. Audebert, L. Galmiche, J.S. Lauret and E. Deleporte. *Synthesis, optical properties and photostabilities of novel fluorinated organic-inorganic hybrid $(RNH_3)_2PbX_4$ semiconductors*. J. Phys. D Appl. Phys. **46**, 135105–135114 (2013).
- [WeiOE2012] Y. Wei, J.S. Lauret, L. Galmiche, P. Audebert and E. Deleporte. *Strong exciton-photon coupling in microcavities containing new fluorophenylamine based perovskite compounds*. Opt. Express **20**, 10399 (2012).
- [WeiMat2014] Y. Wei, P. Audebert, L. Galmiche, S. Lauret and E. Deleporte. *Photostability of 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites*. Materials **7**, 4789-4802 (2014).
- [WeissmanJCP1942] S.I. Weissman. *Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium*. J. Chem. Phys. **10**, 214-217 (1942).
- [WilliamsNano2014] S.T. Williams, F. Zuo, C.C. Chueh, C.Y. Liao, P.W. Liang and A.K.Y. Jen. *Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin film*. ACS Nano **8**, 10640–10654 (2014).
- [WintgensJCSFT1994] V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter and T. Bérces. *Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides. Part I.—N—H and N-methyl-substituted naphthalimides*. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **90**, 411-421 (1994).
- [WlatersNano2015] G. Wlaters, B.R. Sutherland, S. Hoogland, D. Shi, R. Comin, D.P. Sellan, O.M. Bakr and E.H. Sargent. *Two-photon absorption in organometallic bromide perovskite*. ACS Nano **9**, 9340-9346 (2015).
- [Worrall2004] D.R. Worrall and S.L. Williams. *Diffuse-Reflectance Laser Flash Photolysis*. Encyclopedia of Modern Optics Volume **1**, R. D. Guenther, D. G. Steel and L. Bayvel (Eds), Elsevier, Oxford, pp. 31–38 (2004).
- [WoznyCM2015] S. Wozny, M. Yang, A.M. Nardes, C.C. Mercado, S. Ferrere; M.O. Reese, W. Zhou and K. Zhu. *Controlled Humidity Study on the Formation of Higher Efficiency Formamidinium Lead Triiodide-Based Solar Cells*. Chem. Mater. **27**, 4814-4820 (2015).
- [WuEES2014] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng and L. Han. *Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition*. Energy Environ. Sci. **7**, 2934–2938 (2014).
- [XiaCC2014] H.R. Xia, J. Li, W.T. Sun and L.M. Peng. *Organohalide lead perovskite based photodetectors with much enhanced performance*. Chem. Commun. **50**, 13695-13697 (2014).
- [XingSc2013] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lin, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. Ch. Sum. *Long range balanced electron and hole transport lengths in organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$* . Science **342**, 344-347 (2013).
- [XingNatMat2014] G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T.C. Sum. *Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskite for lasing*. Nat. Mater. **13**, 476-480 (2014).
- [XuAPI2014] Y. Xu, J. Shi, S. Lv, L. Zhu, J. Dong, H. Wu, Y. Xiao, Y. Luo, S. Wang, D. Li, X. Li and Q. Meng. *Simple way to engineer metal-semiconductor interface for enhanced performance of perovskite organic lead iodide solar cells*. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 5651-5656 (2014).

- [YamadaAPEX2014] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya and Y. Kanemitsu. *Near-bande-edge optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on meso-porous TiO_2 electrodes*. Appl. Phys. Express **7**, 032302/1-032302/4 (2014).
- [YamadaIEEE2015] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya and Y. Kanemitsu. *Photoelectronic responses in solution-processed perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells studied by photoluminescence and photoabsorption spectroscopy*. IEEE J. Photovoltaics **5**, 401-405 (2015).
- [YamadaJACS2014] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya and Y. Kanemitsu. *Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Solar Cell Applications*. J. Am. Chem. Soc. **136**(33), 11610–11613 (2014).
- [YamadaIEEE2015] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya and Y. Kanemitsu. *Photoelectronic responses in solution-processed perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells studied by photoluminescence and photoabsorption spectroscopy*. IEEE J. Photovoltaics. **5**, 401405 (2015).
- [YangNano2015] J. Yang, B.D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, and T.L. Kelly. *Origin of the Thermal Instability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films Deposited on ZnO* . Chem. Mater. **27**, 4229–4236 (2015).
- [YaoCC2015] K. Yao, X. Wang, F. Li and L. Zhoua. *Mixed perovskite based on methyl-ammonium and polymeric-ammonium for stable and reproducible solar cells*. Chem. Commun. **51**, 15430-15433 (2015).
- [YouNano2015] J. You, Z. Hong, Y. (Michael) Yang, Q. Chen, M. Cai, T. B. Song, C.C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou and Y. Yang. *Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility*. ACS. Nano **8**, 1674–1680 (2015).
- [YouAPL2015] J. You, Y. (Michael) Yang, Z. Hong, T.B. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W.H. Chang, G. Li and Y. Yang. *Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells*. Appl. Phys. Lett **105**, 183902 (2015).
- [YuCS2011] X. Yu, B. Lei, D. Kuang and C. Su. *Highly efficient CdTe/CdS sensitized solar cells fabricated by a one-step linker assisted chemical bath deposition*. Chem. Sci. **2**, 1396-1400 (2011).
- [ZhangAM2009] S. Zhang, G. Lanty, J.S. Lauret, E. Deleporte, P. Audebert and L. Galmiche, *Synthesis and Optical Properties of novel organic-inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors*. Acta Materiala **57**, 3301-3309 (2009).
- [ZhangAMI2014] F. Zhang, X. Yang, H. Wang, M. Cheng, J. Zhao and L. Sun. *Structure engineering of hole-conductor free perovskite-based solar ccells with low-temperature-processed commercial carbon paste as cathode*. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 16140-16146 (2014).
- [ZhangJMC2011] S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, J. S. Lauret, L. Galmiche and E. Deleporte. *Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid UV $(\text{R-NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ semiconductors*. J. Mater. Chem. **21**, 466-474 (2011).
- [ZhangMat2010] S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, A. Al Choueiry, G. Lanty, A. Bréhier, L. Galmiche, G. Clavier, C. Boissière, J.S. Lauret and E. Deleporte. *Preparations and characterizations of luminescent two dimensional organic-inorganic perovskite semiconductors*. Materials **3**, 3385-3406 (2010).

- [ZhangNanoLett2013] W. Zhang, M. Saliba, S.D. Stranks, Y. Sun, X. Shi, U. Wiesner and H.J. Snaith. *Enhancement of Perovskite-Based Solar Cells Employing Core–Shell Metal Nanoparticles*. Nano Lett. **13**, 4505–4510 (2013).
- [ZhaoCC2015] Y. X. Zhao and K. Zhu. *Optical Bleaching of Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ through Room-Temperature Phase Transformation Induced by Ammonia*. Chem. Commun. **50**, 1605- 1607 (2015).
- [ZhaoJL2010] Y. Zhao, Y. Chang, S. Liu, Z. Wu, W. Jiang, S. Wang, X. Fang, Y. Li, J. Wang. *Photoluminescence study of tetra-dendron dendrimers derived from ethylenediamine cores and di-dendrons dendrimers derived from mono-boc-protected ethylenediamine cores*. J. Lumin **130**, 576-581 (2010).
- [ZhaoJPCCC2014] Y. Zhao and K. Zhu. *CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: Structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskites solar cells*. J. Phys. Chem. C **118**, 9412–9418 (2014).
- [ZhongJACS2003] X. Zhong, M. Han, Z. Dong, T.J. White and W. Knoll. *Composition Tunable Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with High Luminescence and Stability*. J. Amer. Chem. Soc. **125**(28), 8589–8594 (2003).
- [ZhouSc2014] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang. *Interface engineering of highly efficient perovskites solar cells*. Science. **345**, 542-546 (2014).
- [ZhouJPCL2014] H.W. Zhou, Y.T. Shi, Q.S. Dong, H. Zhang, Y.J. Xing, K. Wang, Y. Du and T.L. Ma. *Hole-Conductor-Free, Metal-Electrode-Free TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Heterojunction Solar Cells Based on a Low-Temperature Carbon Electrode*. J. Phys. Chem. Lett. **5**, 3241-3246 (2014).

ARTICLES PUBLIES PAR K. JEMLI au 15

décembre 2015

- G. Lanty, **K. Jemli**, Y. Wei, J. Leymarie, J. Even, J.-S. Lauret and E. Deleporte. *Room temperature optically tunability and inhomogeneous broadening in 2D-layered organic-inorganic perovskite pseudobinary alloys*, J. Phys Chem. Lett. 5, 3958-3963 (2014).

<http://dx.doi.org/10.1021/jz502086e>

- **K. Jemli**, Pierre Audebert, L. Galmiche, G. Trippé-Allard, Damien Garrot, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *Two-dimensional perovskite activation with an organic luminophore*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (39), 21763–21769 (2015).

- K. Abdel-Baki, F. Boitier, H. Diab, G. Lanty, **K. Jemli**, F. Lédée, D. Garrot, E. Deleporte and J.-S. Lauret. *Exciton dynamics and non-linearities in 2D-hybrid organic perovskites*, en révision à Journal of Applied Physics.

<http://arxiv.org/abs/1511.00851>

Titre : Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage

Mots clés : Pérovskites hybrides, photonique, photovoltaïque, ingénierie moléculaire, exciton, photoluminescence

Résumé : Cette thèse s'inscrit dans la conjoncture actuelle de la recherche et du développement de matériaux pour les énergies renouvelables et dispositifs optoélectroniques à bas coût. Parmi ces matériaux, les pérovskites hybrides ont récemment révolutionné les applications photovoltaïques. La connaissance de leurs propriétés optiques, structurales et de transport est une clé majeure pour optimiser le matériau, et obtenir ainsi l'augmentation des rendements et la stabilité des cellules solaires à base de pérovskite.

Nous avons développé des nouveaux matériaux de pérovskites 2D et 3D et étudié leurs propriétés optiques dans le but de les intégrer dans des dispositifs photoniques et photovoltaïques. Le travail d'ingénierie moléculaire sur ces matériaux a permis de moduler leur gap optique, d'extraire des informations sur leurs propriétés excitoniques et d'activer fortement leur photoluminescence. De nouvelles mises en forme de ces matériaux ont également été explorées.

Title : Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage

Keywords : Hybrid perovskites, Photonics, Photovoltaics, molecular engineering, exciton, photoluminescence

Abstract : This thesis falls within the research and development of materials for renewable energy and low cost optoelectronic devices. Among these materials, hybrid perovskites have recently revolutionized the photovoltaic applications. The knowledge of their optical, structural and transport properties is a major key to optimize the material and obtain an increasing of the hybrid perovskite solar cells yield and stability.

We have developed new 2D and 3D hybrid perovskite materials and studied their optical properties in order to integrate them in photonic and photovoltaic devices. The molecular engineering work on these materials allowed to modulate their optical gap, to extract information about the excitonic properties as well as a great activation of their photoluminescence. New layouts samples were exploited.