HAL
open science

Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière

Ferdinand Ledee

▶ **To cite this version:**

Ferdinand Ledee. Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière. Autre. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLN045 . tel-01960754

HAL Id: tel-01960754

https://theses.hal.science/tel-01960754v1

Submitted on 19 Dec 2018

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.

université PARIS-SACLAY

NNT : 2018SACLN045

Thèse de doctorat

école normale supérieure paris–saclay

Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay

École doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat: physique et chimie de la matière et des matériaux

Thèse soutenue à Orsay, le 15 Novembre 2018, par

Ferdinand Lédée

Composition du Jury :

Rachel Méallet-Renault Professeure, Université Paris-Sud (ISMO)	Présidente
Nicolas Mercier Professeur, Université Angers (MOLTECH-Anjou)	Rapporteur
Peter Reiss Ingénieur, CEA (INAC-SyMMES-STEP)	Rapporteur
Emmanuel Lhuillier Chargé de Recherche, CNRS (INSP)	Examinateur
Philip Schulz Directeur de Recherche, CNRS (IPVF)	Examinateur
Thierry Trigaud Maître de Conférences, Université de Limoges (XLIM)	Examinateur
Emmanuelle Deleporte Professeure, ENS Paris-Saclay (LAC)	Directrice de thèse
Pierre Audebert Professeur, ENS Paris-Saclay (PPSM)	Co-Directeur de thèse
Gaëlle Allard-Trippé Ingénieure, CNRS (LAC)	Invitée

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie en particulier M. Nicolas Mercier et M. Peter Reiss d'avoir rapporté le manuscrit de thèse. Je remercie également M. Emmanuel Lhuillier, M. Philip Schulz et M. Thierry Trigaud d'avoir accepté d'être les examinateurs lors de la soutenance. Enfin, j'adresse des remerciements chaleureux à Mme. Rachel Méallet-Renault pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Merci à tous pour vos remarques et questions particulièrement pertinentes qui ont démontrées votre intérêt pour ce travail.

Je tiens ensuite à remercier grandement mes deux directeurs de thèse Emmanuelle Deleporte et Pierre Audebert. Merci de m'avoir accordé l'opportunité de travailler dans ce domaine hautement compétitif et intéressant que sont les pérovskites hybrides. Merci surtout d'avoir été toujours disponibles pour mes questions malgré vos agenda chargés, et de m'avoir transmis vos nombreuses connaissances. J'ai particulièrement apprécié de travailler dans vos équipes, ainsi que d'échanger avec vous au quotidien. Merci enfin Emmanuelle pour ton incroyable enthousiasme et Pierre d'avoir été un excellent compagnon de voyage !

Je voudrais également remercier les nombreuses personnes qui m'ont encadré au jour le jour. Je remercie chaleureusement Gaëlle Trippé-Allard d'avoir toujours été là pour m'aider, surtout dans les moments de panique impliquant des colonnes de chromatographie. Je remercie Damien Garrot pour son accompagnement du quotidien, sa pédagogie et toutes ces discussions passionnantes autour d'un plat réchauffé. Je remercie également Jean-Sébastien Lauret pour m'avoir appris à valoriser correctement mon travail ainsi que pour tous ses précieux conseils. Enfin, merci à Clémence Allain, Laurent Galmiche et Gilles Clavier d'avoir toujours été disponible et à l'écoute.

Je remercie la direction du Laboratoire Aimé Cotton de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir permis que ma thèse se déroule dans les meilleures conditions. Je remercie également les services administratifs du LAC et du PPSM pour leur disponibilité tout le long de la thèse.

Je remercie tous les doctorants passés ou actuels du LAC pour la super ambiance au laboratoire. Je remercie particulièrement tous les ex-doctorants et stagiaires de l'équipe qui ont participé grandement à ce travail de thèse, et bon courage aux futurs docteurs !

Je voudrais enfin remercier ma famille et mes amis qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse. Merci à mon père et à ma mère pour leur soutien sans faille, merci à tous mes frères et sœurs d'être venus de si loin pour me voir déblatérer des choses incompréhensibles. Merci à tous mes amis qui ont pu venir, et également à ceux qui ne pouvaient pas, vous êtes les meilleurs. Merci à Pierre mon consultant en chimie orga. Merci à Philippe et Nathalie de m'avoir donné le meilleur environnement de travail. Merci à Eric. Merci à Anne et Michel de m'avoir aidé pour le pot. Merci à Manon ma plus grande fan. Merci à tous ceux qui m'ont soutenu et qui m'ont aidé pendant la rédaction. Et merci à vous qui lirez ce manuscrit, j'espère que vous le trouverez intéressant.

Table des matières

Introduction **17**

I Les pérovskites hybrides halogénées : une percée dans le monde du photovoltaïque **21**
1 Les défis de la filière photovoltaïque 21
2 $CH_3NH_3PbI_3$: du colorant au semi-conducteur à haute performance 22
2.1 Les premières applications dans les cellules solaires à pigment photosensible 23
2.2 La découverte des propriétés semi-conductrices 24
2.3 $CH_3NH_3PbI_3$: un nouveau venu dans le photovoltaïque 25
2.4 Étude des propriétés intrinsèques dans les monocristaux 28
2.5 L'amélioration du matériau dans les couches minces 29
2.6 Les limites de $CH_3NH_3PbI_3$ 32
2.7 Instabilité de MAPI : les solutions envisagées 33
2.7.1 Couches minces monocristallines 33
2.7.2 Remplacement du cation organique 33
3 Les pérovskites hybrides 2D : un nouvel espoir 36
3.1 Structure cristalline des pérovskites hybrides 2D 36
3.1.1 Pérovskites 2D $(R{-}NH_3)_2PbX_4$ 36
3.1.2 Pérovskites 2D Ruddlesden-Popper $(R{-}NH_3)_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 38
3.2 Rappels sur les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs . 40
3.2.1 Structure de bandes d'un semi-conducteur 40
3.2.2 Excitons 41
3.3 Propriétés opto-électroniques des pérovskites 2D 42
3.3.1 Structure de bandes des pérovskites 2D 42
3.3.2 Confinement quantique 44
3.3.3 Effets excitoniques 45
3.3.4 Confinement diélectrique 46
3.3.5 Anisotropie des propriétés de transport 47
3.4 Les pérovskites 2D dans le photovoltaïque 47
3.4.1 Modulation du confinement 48
3.4.2 Des rendements photovoltaïques croissants 48
3.5 Propriétés intrinsèques et synthèse de monocristaux 51
3.5.1 Méthode par refroidissement lent 52

3.5.2 Méthode par évaporation lente 52
3.5.3 Méthode par diffusion interfaciale liquide-liquide 53
4 Objectifs de la thèse 54

II Synthèses standards et méthodes de caractérisation 57
1 Synthèse des précurseurs 57
1.1 Synthèse des sels de méthylammonium (MAX) 57
1.2 Synthèse des sels de phényléthylammonium (PEAX) 58
2 Synthèse des couches minces de pérovskite 59
2.1 Dissolution des précurseurs 59
2.2 Dépôts par spin-coating 60
3 Méthodes de caractérisation optiques 62
3.1 Spectroscopie UV/Visible 62
3.1.1 Mesures d'absorption optique 62
3.1.2 Mesures de réflectivité spéculaire 64
3.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL) 66
3.2.1 Principe de la photoluminescence 66
3.2.2 Montage de spectroscopie de PL 68
3.2.3 Montage de spectroscopie de PLE 69
3.2.4 Montage de micro-PL 70
3.2.5 PL résolue en temps 72
4 Méthodes de caractérisation structurales 73
4.1 Diffraction des rayons X 73
4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X 73
4.1.2 DRX de poudre 75
4.2 Profilométrie 77
4.3 Microscopie optique 77

III Synthèse de couches minces monocristallines de pérovskites hybrides halogénées 2D 79
1 Synthèse de cristaux de PEPI par diffusion de vapeur d'anti-solvant (Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization ou "AVC") 80
1.1 Introduction 80
1.1.1 Principe de la méthode AVC 80
1.1.2 Solvatomorphes de PbI_2 81
1.2 Choix du système solvant/anti-solvant pour la synthèse de pérovskites 2D 82
1.2.1 Choix du solvant 83
1.2.2 Choix de l'anti-solvant 85
1.2.3 Vitesse de cristallisation 87
1.2.4 Conclusion 88
1.3 Cristallogenèse de PEPI 89
1.3.1 Résultats de l'AVC en fonction du solvant 89
1.3.2 Caractérisation structurale des cristaux 91
1.3.3 Émission des cristaux 91

1.3.4 Cristallinité 92
1.4 Discussion 94
1.4.1 Complexes $(PbI_n)^{2-n}$ dans les solutions de précurseurs . . 95
1.4.2 Conséquences sur la cristallisation de PEPI 96
1.4.3 Conclusion 98
1.5 Couches minces polycristallines de PEPI 99
2 Synthèse de couches minces monocristallines de PEPI par diffusion de vapeur d'anti-solvant confinée à 2 dimensions (Anti-solvent Vapor Capped Crystallization ou "AVCC") 103
2.1 Principe de la méthode AVCC 103
2.2 Caractérisation des cristaux AVCC 105
2.2.1 Caractérisations structurales 105
2.2.2 Emission 107
2.3 Morphologie des cristaux AVCC 107
2.3.1 Rapport d'aspect 107
2.3.2 Qualité de la surface 108
2.3.3 Conclusion 110
2.4 AVCC pour la synthèse de couches minces monocristallines 111
2.4.1 Contrôle de l'épaisseur 111
2.4.2 Variabilité des substrats 113
2.4.3 Limites de la méthode AVCC 114
3 Synthèse de cristaux de la pérovskite 2D n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ 115
3.1 Introduction 116
3.1.1 Mélanges de phases 116
3.1.2 Hétérostructures dans les pérovskites RP 117
3.2 Synthèse de cristaux de pérovskites RP par diffusion de vapeur d'anti-solvant 119
3.2.1 Essai en proportions stœchiométriques 120
3.2.2 Synthèse de cristaux de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure par AVCC 121
3.2.3 Synthèse de cristaux de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure par AVC 124
3.3 Couches minces monocristallines de pérovskites n=2 127
3.4 Discussion 127
3.5 Conclusion 129

IV Fonctionnalisation de pérovskites 2D n=1 par un fluorophore 131
1 Introduction 131
1.1 Fonctionnalisation des pérovskites 2D 131
1.2 Transferts d'énergie dans les systèmes pérovskite-luminophore 134
1.2.1 Rappels sur les transferts d'énergie 134
1.2.2 Transferts d'énergie dans la littérature 135
1.3 Conclusion 137
2 Synthèse d'un système pérovskite-tétrazine 138

2.1 Présentation des tétrazines 138
2.2 Synthèse des sels d'ammonium halogénés de tétrazine 140
2.2.1 Synthèse de l'amine protégée EtO−Tz−OEt−NHBoc 141
2.2.2 Déprotection et synthèse des sels d'ammonium de tétrazine EtO−Tz−OEt−NH_3X 144
2.2.3 Conclusion 148
2.3 Synthèse de la Pérovskite 2D chlorée Tz_2PbCl_4 148
2.3.1 Couches minces 148
2.3.2 Monocristaux 151
2.4 Synthèse de la Pérovskite 2D mixte $Tz_2PbCl_2Br_2$ 154
3 Etude des transferts d'énergie dans les systèmes pérovskite-tétrazine 156
3.1 Sens hypothétique des transferts d'énergie 156
3.2 Pérovskite chlorée Tz_2PbCl_4 158
3.2.1 Structure électronique du système pérovskite-tétrazine dans Tz_2PbCl_4 158
3.2.2 Spectres d'émission (PL) 160
3.2.3 Déclins de fluorescence 161
3.2.4 Spectre d'excitation (PLE) 163
3.3 Pérovskite mixte $Tz_2PbCl_2Br_2$ 166
3.3.1 Structure électronique du système 166
3.3.2 Spectres d'émission (PL) 166
3.3.3 Spectres d'excitation (PLE) 167
3.4 Conclusion 168

Conclusion and perspectives **171**

Travaux publiés **173**

Annexes **177**
A Spectres RMN 177
B Spectres de masse 183

Table des figures

I.1 Structures cristallines de (a) la pérovskite $CaTiO_3$ et (b) la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ projetées le long de la direction [110]. Bleu : Ti, Rouge : O, Vert : Ca, Gris : Pb, Violet : I, Blanc : C, Orange : N. 22
I.2 Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pigment photosensible [1] 23
I.3 Schéma de la structure d'une cellule solaire à pérovskite en hétérostructure planaire de type "NIP". 25
I.4 Charte des rendements photovoltaïques de différentes filières technologiques de cellules solaires [2]. 26
I.5 Coefficients d'absorption de plusieurs matériaux utilisés dans le photovoltaïque. [3] 26
I.6 Vue en coupe d'une cellule tandem silicium-pérovskite présentant un rendement de conversion photovoltaïque de 24 % [4]. La pérovskite absorbe la partie ultra-violet (UV) et visible (Vis) du spectre solaire tandis que le silicium absorbe la partie infra-rouge (IR). 28
I.7 (a) Illustration du principe de la méthode de cristallisation ITC. (b-c) Photographies de solutions de pérovskite chauffées en fonction du temps. (b) Solution de $CH_3NH_3PbI_3$ (c) Solution de $CH_3NH_3PbBr_3$ [5]. 29
I.8 Images MEB de films minces de MAPI obtenus (a) par dépôt simple (b) par dépôt séquentiel. [6] 30
I.9 (a) Protographie sous microscope d'un film mince de MAPI possédant des grains millimétriques [7] (b) Photographie grand champ d'un monocristal fin de MAPI obtenu par ITC [8]. 31
I.10 (a) Photographie d'un film mince de MAPI stocké pendant 4 jours dans le noir (b) Photographie d'un film mince de MAPI stocké pendant 4 jours à la lumière. [9] 33
I.11 Schéma de la structure cristalline des pérovskites 3D de formule ABX_3. Ici B = M = métal. 34
I.12 Evolution du facteur de tolérance de Goldschmidt t pour une pérovskite de formule générale $APbI_3$ en fonction du cation A. Les cercles pleins représentent les pérovskites cristallisant de manière stable sous la forme 3D ABX_3 à température ambiante. Les cercles vides représentent les pérovskites cristallisant sous la forme 1D "δ" à température ambiante. [10] 35

I.13 Schéma explicatif de la formation de la pérovskite 2D de formule $(BA)_2PbI_4$. [11] 37
I.14 Structures cristallines de (a) $((C_6H_5)-CH_2-NH_3)_2PbI_4$ (b) $((C_6H_5)-C_3H_6-NH_3)_3Pb_2I_7$ et (c) $((C_6H_5)-C_4H_8-NH_3)_3Pb_2I_7$. [12] 38
I.15 Schéma explicatif de la formation de la pérovskite RP de formule $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$. [13] 39
I.16 Schéma représentant différentes phases Ruddlesden-Popper des pérovskites hybrides à base de phényléthylammonium et méthylammonium de formule $(PEA)_2PbI_4$ (n=1), $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n=2), $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ (n=3), et enfin la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$ (n = ∞). 39
I.17 Structure de bande d'un semi-conducteur (a) à gap direct (b) à gap indirect. 40
I.18 Schéma représentant les excitons (a) de Wannier-Mott et (b) de Frenkel [14] 42
I.19 Coefficients d'absorption théoriques dans le cas (a) d'un semi-conducteur 3D [14] et (b) d'un semi-conducteur 2D [15]. La ligne pointillée représente le coefficient d'absorption attendu en l'absence de tout effet excitonique. Les transitions 1s et 2s correspondent aux niveaux excitoniques les plus bas en énergie dans le modèle hydrogénoïde. 42
I.20 Structure de bande de $(4\,F-PEA)_2PbI_4$ (a) sans couplage spin-orbite (b) avec couplage spin-orbite [16]. 43
I.21 Poudres de pérovskites $(PEA)_2PbI_xBr_{4-x}$ avec, de gauche à droite, x = 4,3,2,1 et 0. 44
I.22 Représentation schématique de la structure en multi-puits quantique de type I auto-organisée des pérovskite 2D. 45
I.23 Variation de la couleur d'une série de cristaux de pérovskites RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec (a) n=1 (b) n=2 et (c) n=3. 45
I.24 Spectres d'absorbance (ligne noir) et de fluorescence (ligne verte) d'une couche mince de 100 nm de $(PEA)_2PbI_4$. Excitation à 325 nm. 46
I.25 (a) Anisotropie de transport des porteurs de charge dans une pérovskite 2D (ici $(PEA)_2PbI_4$). (b) Schéma représentant un transistor à effet de champ incorporant une pérovskite 2D de formule $(PEA)_2SnI_4$. L'orientation parallèle au substrat des plans inorganiques de la pérovskite n=1 permet le transport des charges de la source vers le drain. [17] 47
I.26 (a) Spectres d'absorbance [18] et (b) Énergie de liaison de l'exciton E_b [19] de cristaux de pérovskites RP de formule $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec n croissant de 1 à 5. 48
I.27 (a) Energie de formation calculée via une méthode ab initio et (b) Rendements de conversion photovoltaïque de la série de pérovskite RP $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ en fonction du nombre n [20]. 49
I.28 Schéma représentant une couche mince de pérovskite RP n=4 avec (a) une orientation aléatoire des grains (b) une orientation verticale des grains [21]. 50
I.29 Evolution des rendements de conversion photovoltaïque avec le temps d'une celulle incorporant une pérovskite 3D MAPI (bleu) et d'une cellule incorporant une pérovskite 2D n=4 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ (rouge). [22] 51

I.30 (a) Principe de la synthèse de cristaux de pérovskite RP par évaporation lente (b) Photographie de pérovskites RP n = 1, 2 et 3 millimétriques. [23]. 53
I.31 Principe de la méthode de synthèse de monocristaux de pérovskites 2D par diffusion interfaciale liquide-liquide. [24] 54

II.1 Schéma du principe de déposition par spin-coating 61
II.2 Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie d'absorption UV/Visible. 63
II.3 Spectre d'absorbance d'une couche mince de 400 nm d'épaisseur de la pérovskite hybride $(PEA)_2PbI_4$. 63
II.4 (a) Diagramme de Perrin-Jablonski présentant les procédés d'absorption de photons dans le cas d'une molécule. (b) Spectre d'absorbance d'une couche mince de dialcoxytétrazine. 64
II.5 Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie de réflectivité spéculaire. 65
II.6 Exemple de spectre de réflectivité spéculaire d'une couche mince de 400 nm d'épaisseur de la pérovskite hybride $(PEA)_2PbI_4$. 65
II.7 (a) Schéma présentant le principe de la photoluminescence dans un semi-conducteur. (b) Spectre d'émission (vert) et d'absorbance (noir) d'une couche mince de la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$. Excitation 325 nm. 66
II.8 Diagramme de Perrin-Jablonski représentant les différents mécanismes de luminescence moléculaire. Les flèches pleines représentent des mécanismes d'absorption ou d'émission de photons. Les flèches en pointillés représentent des mécanismes non-radiatifs. 67
II.9 Montage expérimental de spectroscopie de PL utilisé au LAC. Excitation en source laser continue He-Cd à 325 nm. 68
II.10 Principe de la spectroscopie de PLE dans le cas d'un semi-conducteur. . . . 69
II.11 Principe de la spectroscopie de PLE dans le cas d'une molécule. 70
II.12 Schéma du spectrofluoromètre commercial FLUOROLOG utilisé au PPSM. 71
II.13 Montage expérimental de microscopie de PL confocale utilisée au LAC. . . . 71
II.14 Montage expérimental de spectroscopie de PL résolue en temps utilisé au PPSM. 73
II.15 Principe de la diffraction des rayons X par un solide cristallin 74
II.16 Principe de la diffraction des rayons X sur poudre avec une mesure en mode "θ - 2θ". 75
II.17 Principe du chargement de la poudre (a) par le dessus (b) par le côté. . . . 76

III.1 (a) Schéma de la méthode par diffusion de vapeur d'anti-solvant (AVC) [25]. (b) Photographie obtenue au LAC montrant la synthèse de cristaux de MAPI par AVC. Protocole adapté de Leblanc *et al.* [26]. 80
III.2 Structures cristallographiques des solvatomorphes (a) $(MA)_2(DMSO)_2Pb_3I_8$ [27] et (b) $(MA)_3(DMF)PbI_5$ [28]. (c) Image d'un cristal de solvatomorphe probable de $(MAI)-PbI_2-GBL$. 82

III.3 Structures chimiques du DMSO (diméthylsulfoxyde), du DMF (N,N-diméthylformamide) et du GBL (gamma-butyrolactone) avec mise en valeur de leur fonction base de Lewis donneuse d'électrons. 84
III.4 Photographie montrant le résultat de la précipitation d'une goutte de solution de PEPI dans le GBL ajoutée à divers anti-solvants de polarité croissante. De droite à gauche : éther diéthylique (Et_2O), dichlorométhane (DCM), tétrahydrofurane (THF), l'acétate d'éthyle (AcEt), 1,4-dioxane, éthanol (EtOH). 86
III.5 (a) Schéma présentant la réduction du flux d'anti-solvant avec une aiguille (b) Photographie sous microscope d'un cristal de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ avec le DCM comme anti-solvant. (c) Photographie sous microscope d'un cristal de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ avec le DCE comme anti-solvant. Les deux images sont à la même échelle. 88
III.6 (a) Résultat de la méthode AVC d'une solution de PEPI dans le DMF concentrée à 1 $mol.L^{-1}$. (b) Résultat de la méthode AVC d'une solution de PEPI dans le GBL concentrée à 1 $mol.L^{-1}$. 90
III.7 (a) Diffractogramme de poudre d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (GBL/DCM) (courbe noire) et diffractogramme de poudre simulé de PEPI (courbe rouge) (b) Structure cristalline de PEPI adaptée de Calabrese *et al.* [29] 92
III.8 Spectres de photoluminescence d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (GBL/DCM) (ligne verte) et d'une couche mince de PEPI de référence (ligne noire). Excitation à 325 nm. 93
III.9 Photographies de cristaux de PEPI obtenus par AVC (GBL/DCM) sous différents grossissements. 93
III.10 (a) Structure cristalline résolue par J. Marrot de l'ILV-UVSQ d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (GBL/DCM). (b) Photographie d'un éclat de cristal micrométrique de PEPI. 94
III.11 Spectres d'absorbance de solutions de PEPI dans le DMF (courbe noire), dans le GBL (courbe violette) et dans un mélange des deux solvants. Les solutions sont concentrées à 1.10^{-3} $mol.L^{-1}$. 95
III.12 Proposition de mécanisme de formation des oligomères (a) $([PbI_3]^-)_x$ et (c) $([PbI_4]^{2-})_x$ à partir des complexes majoritairement présents dans la solution de précurseurs. (b) Structure du solvatomorphe 1D $[MAI-PbI_2-DMF]$ [30], (d) Structure de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbI_4$. 98
III.13 Spectres d'absorbance (ligne pleine) et de photoluminescence (ligne pointillée) de couches minces de PEPI-GBL (noir) et PEPI-DMF (rouge). Excitation de la photoluminescence à 325 nm. 100
III.14 Photographies sous microscope (a) et (c) d'une couche mince de PEPI-DMF d'environ 300 nm d'épaisseur ; (b) et (d) d'une couche mince de PEPI-GBL d'environ 400 nm d'épaisseur. Les photographies (c) et (d) ont été prises avec un microscope électronique à balayage (MEB). La photographie (a) a été pris avec l'aide d'un filtre à contraste interférentiel (CID) afin de mieux distinguer les structures micrométriques. 101

III.15 Photoluminescence résolue en temps de couches minces de PEPI-DMF (bleu) et PEPI-GBL (rouge) et d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (noir). Couches minces : excitation 400 nm, puissance 48 μW, taux de répétition 25 MHz. Cristal : excitation 400 nm, taux de répétition 80 MhZ. Longueur d'onde de détection 524 nm. (échelle logarithmique) 102
III.16 Schéma du principe de la méthode de synthèse de couches minces monocristallines de PEPI par diffusion de vapeur d'anti-solvant confinée à 2 dimensions (AVCC). 103
III.17 Photographies (a) grand champ et (b) sous microscope de cristaux de PEPI synthétisés par AVCC. La taille du substrat de quartz est de 25 x 25 mm^2. 104
III.18 Diagrammes de DRX en mode $\theta - 2\theta$ de cristaux obtenus par AVCC (ligne rouge), par AVC (ligne verte) et d'une couche mince de référence de PEPI (ligne noire) 106
III.19 Photographies sous microscope de cristaux de PEPI obtenus par AVCC. (a) éclairage en réflexion (epi) (b) éclairage en transmission (dia). 106
III.20 Spectres de photoluminescence de cristaux obtenus par AVCC (rouge), par AVC (vert) et d'une couche mince de référence de PEPI (noir). Excitation 405 nm. 107
III.21 Photographies sous microscope (a) d'un cristal de PEPI-AVCC et (b) d'un cristal de PEPI-AVC. 108
III.22 Spectre de réflectivité spéculaire d'un cristal de PEPI-AVCC. Angle de détection 8°. 109
III.23 Epaisseur e d'un cristal de PEPI-AVCC calculée en fonction de la longueur d'onde réfléchie. 110
III.24 Epaisseurs de différents cristaux de PEPI-AVCC mesurées par profilométrie en fonction de la pression exercée sur les substrats. 111
III.25 Photographie sous microscope d'un cristal de PEPI-AVCC d'environ 150 nm d'épaisseur. Substrat en silicium. 112
III.26 Photographies sous microscope de cristaux de PEPI-AVCC (a) sur ITO (b) sur ITO-PEDOT (c) sur MoO_3. 113
III.27 Photographie de cristaux de PEPI-AVCC synthétisés à partir d'une solution saturée de PEPI dans le GBL. 115
III.28 Photographies sous microscope de cristaux de pérovskites RP présentant des hétérostructures de plusieurs phases de nombre n différent. 118
III.29 Schéma représentant l'organisation possible des phases RP $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ de différents nombres n. [31] 118
III.30 Diagramme énergétique représentant la position hypothétique des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) de phases RP de différents n formant des hétérostructures (a) de type I et (b) de type II. 119
III.31 Photographies sous microscope d'un cristal AVCC issu d'une solution de pérovskite n=2 de composition stœchiométrique (2 :1 :2) (PEA :MA :Pb). . 120
III.32 Photographies sous microscope de cristaux AVCC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb). 121

III.33 Diffractogramme RX en mode $\theta-2\theta$ de cristaux AVCC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb) (courbe noire). Les courbes rouge et orange sont simulées à partir des données cristallographiques des pérovskite n=2 et n=1 respectivement obtenues par Jerôme Marrot. Les indexations correspondent respectivement aux phases n=2 en rouge et n=1 en orange. 122
III.34 Cartes de micro-PL de cristaux AVCC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb). Longueurs d'onde de détection : (a) 525 nm (b) 575 nm (c) 621 nm (d) 655 nm. Ces longueurs d'onde correspondent aux maxima d'emission excitonique des phases de nombre n=1, n=2, n=3 et n=4 respectivement. L'échelle d'intensité de PL et la longueur d'onde d'excitation (405 nm) sont les mêmes pour toutes les cartes. 124
III.35 (a) Spectres d'émission de PL en plusieurs points ("spots") de la carte de micro-PL présentée en (b). Longueur d'onde d'excitation 405 nm, fréquence de répétition du laser 5 MHz, puissance d'excitation 115-230 nW. 125
III.36 Photographies de cristaux AVC de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n=2) avec le DCE comme anti-solvant 125
III.37 Diffractogrammes RX de poudre de cristaux AVC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb) avec anti-solvant = DCM (courbe bleu), anti-solvant = DCE (courbe noire). Les indexations correspondent à la phase n=2. Les étoiles oranges correspondent à la phase n=1. 126
III.38 Couches minces monocristallines de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n=2) obtenues par AVCC à partir d'une solution de composition 2 :0,75 :1,6 et avec le DCM comme anti-solvant. (a) Pression exercée d'un kilogramme. (b) Pression maximale dans un étau. 127
III.39 Mécanisme hypothétique expliquant la formation d'hétérostructures de pérovskites RP lors d'une synthèse par AVC/AVCC. Les flèches sont représentées de manière à être proportionnelles aux flux de matière ayant lieu dans la solution à chaque instant de la cristallisation. 129

IV.1 (a) Photostabilité de différentes pérovskites 2D à base de $PbBr_2$ incorporant des dérivés fluorés du phényléthylammonium [32] (b) Structures moléculaires des dérivés fluorés du phényléthylammonium. 132
IV.2 (a) Structure cristallographique de la pérovskite $[Cu(O_2C-(CH_2)_3-NH_3)_2]PbBr_4$ [33] (b) Structure cristallographique de la pérovskite $[(CH_3)_3NCH_2CH_2NH_3]SnI_4$ mettant en avant les intéractions I-I entre les feuillets inorganiques [34] (c) Schéma du réseau hypothétique de d-MAPI $Pb_{0,83}I_{2,83}$ consistant en une interconnection des feuillets inorganiques d'un réseau n=2 Pb_2I_7 par des octaèdres supplémentaires PbI_6 [26]. 133
IV.3 Schémas présentant (a) le mécanisme de transfert d'énergie de Dexter. (b) le mécanisme de transfert d'énergie de Förster. 135

IV.4 (a) Diagramme énergétique de Jablonski présentant les transitions énergétiques du donneur D et de l'accepteur A pendant un mécanisme de Förster (FRET) (b) Recouvrement spectral entre les spectres d'émission et d'absorption des donneur et accepteur. 136
IV.5 Schéma présentant le mécanisme de transfert d'électron photo-induit. 136
IV.6 Photographies de couches minces prises sous une lampe UV (360 nm). De gauche à droite : $(PEA)_2PbBr_4$, Bromure de 2,3-naphtalimide-éthylammonium (NAAB), $(PEA)_2PbBr_4$ dopé NAAB 10% [35]. 137
IV.7 Isomères de la molécule de tétrazine $C_2H_2NH_4$. 138
IV.8 Représentation de la position des orbitales frontières d'une s-tetrazine substituée par des hétéroatomes [36]. S_0 correspond à l'état fondamental, S_1 et S_2 aux premier et deuxième états excités respectivement. 139
IV.9 Spectre d'absorbance (noir) et de fluorescence (orange) d'une tétrazine de type RO−Tz−OR en couche mince. Excitation 310 nm. 140
IV.10 Structure chimique du sel d'halogénure de 3-éthoxyammonium-6-éthoxy-s-tétrazine (molécule cible). 141
IV.11 Etapes de synthèse des sels d'ammonium halogénés de tétrazine EtO−Tz−OEt−NH_3X (composé 4) à partir de la 3,6-dichlorotétrazine (composé 1). 141
IV.12 Première voie de synthèse de l'amine protégée avec la méthode par synthèses successives. 142
IV.13 Deuxième voie de synthèse de l'amine protégée avec la méthode "one-pot". 143
IV.14 Réaction de déprotection du groupement Boc par un acide halogéné. 144
IV.15 Schéma du montage de déprotection de l'amine protégée par un groupement Boc en milieu non aqueux. 145
IV.16 Photographie du montage de déprotection de l'amine protégée par un groupement Boc en milieu non aqueux. 146
IV.17 Diffractogrammes en mode $\theta - 2\theta$ de la couche mince TzPbCl (ligne rouge), de la couche mince de TzCl (ligne noire) et d'une couche mince de $PbCl_2$ (ligne bleue). Source Cobalt $K_\alpha = 1.788\,965$ Å. 149
IV.18 Spectres d'absorbance de la couche mince chlorée TzPbCl (ligne rouge), de la couche mince TzCl (ligne noire) et d'une couche mince de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_4$ (ligne bleue). 150
IV.19 (a) Cristal de Tz_2PbCl_4 synthétisé par AVC. (b-c) Structure cristallographique de la pérovskite 2D incorporant une tétrazine Tz_2PbCl_4 projetée selon (b) [001] et (c) [011]. 151
IV.20 Structure cristallographique de la pérovskite 2D PEA_2PbCl_4 projetée selon (a) [011] et (b) [010] [24]. 152
IV.21 Distance entre deux cycles aromatiques de molécules de tétrazine dans la pérovskite Tz_2PbCl_4. 153
IV.22 Comparaison entre le diffractogramme en mode $\theta - 2\theta$ de la couche mince TzPbCl et le diffractogramme de poudre simulé de Tz_2PbCl_4. Source Cuivre $K_\alpha = 1.540\,56$ Å. 153

IV.23 Diffractogrammes en mode $\theta - 2\theta$ de la couche mince TzPbClBr (en rouge), de la couche mince de TzCl (en noir) et d'une couche mince de $PbBr_2$ (en bleu). Source Cuivre $K_\alpha = 1.540\,56$ Å. 155
IV.24 Spectres d'absorbance de la couche mince mixte TzPbClBr (ligne rouge), de la couche mince TzCl (ligne noire) et d'une couche mince de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_2Br_2$ (ligne bleu). 156
IV.25 Diagramme représentant les énergies de transition des parties organique et inorganique dans les systèmes (a) Tz_2PbCl_4 et (b) $Tz_2PbCl_2Br_2$. Les flèches pointillées représentent les mécanismes non-radiatifs et les transferts d'énergie hypothétiques entre les deux parties. 157
IV.26 Diagramme des niveaux énergétiques des deux parties de la pérovskite Tz_2PbCl_4. 159
IV.27 Spectres d'absorbance (lignes pointillées) et de photoluminescence (lignes pleines) de couches minces de Tz_2PbCl_4 (rouge) et de TzCl (noir). Excitation 310 nm. 161
IV.28 Déclins de fluorescence des couches minces Tz_2PbCl_4 (ligne rouge), TzCl (ligne noire) et d'une solution de TzCl concentrée à 10^{-4} $mol.L^{-1}$ dans le DMF (ligne bleue). Excitation 495 nm, détection 560 nm. (échelle logarithmique) 162
IV.29 (a) Spectres de luminescence des couches minces de Tz_2PbCl_4 (ligne rouge) et TzCl (ligne noire). Excitation 520 nm. Les couches minces possèdent la même densité optique au niveau de la bande S_1 de la tétrazine. (b) Spectres de réflexion diffuse absolue de Tz_2PbCl_4 et TzCl mesurés grâce à une sphère d'intégration. 163
IV.30 Spectres d'excitation (lignes pleines) de couches minces de Tz_2PbCl_4 (rouge) et de TzCl (noir). Spectre d'absorption (ligne pointillée) de la couche mince de Tz_2PbCl_4. Détection 560 nm. 164
IV.31 Diagramme des niveaux énergétiques des deux parties de la pérovskite $Tz_2PbCl_{42}Br_2$. 167
IV.32 Spectres d'absorbance (lignes pointillées) et de photoluminescence (lignes pleines) de couches minces de $Tz_2PbCl_2Br_2$ (rouge) et de TzCl (noir). Excitation 330 nm. 168
IV.33 Spectres d'excitation (lignes pleines) de couches minces de $Tz_2PbCl_2Br_2$ (rouge) et de TzCl (noir). Spectre d'absorption (lignée pointillée) de la couche mince de $Tz_2PbCl_2Br_2$. Détection 560 nm. 169
A1 Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3** (EtO−Tz−OEt−NHBoc) par la voie 1 (synthèses successives). 177
A2 Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3sym** (BocHN−EtO−Tz−OEt−NHBoc) par la voie 1 (synthèses successives). 178
A3 Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3** (EtO−Tz−OEt−NHBoc) par la voie 2 (synthèse "one-pot"). 179
A4 Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3sym** (BocHN−EtO−Tz−OEt−NHBoc) par la voie 1 (synthèse "one-pot"). 180
A5 Spectre RMN ^{1}H du **Composé 4** (EtO−Tz−OEt−NH_3Cl). 181

A6 Spectre RMN ^{13}C du **Composé 4** (EtO−Tz−OEt−NH_3Cl). 182
B1 Spectre de masse basse résolution du **Composé 4** (EtO−Tz−OEt−NH_3Cl). . 183
B2 Spectre de masse haute résolution du **Composé 4** (EtO−Tz−OEt−NH_3Cl). . 183

Liste des tableaux

III.1 Constante diélectrique, moment dipolaire et "donor number" (DN) de divers solvants utilisés pour la cristallisation des pérovskites [37–40]. $s(PbI_2) > 1M$ indique la faculté du solvant à solubiliser le PbI_2 seul en solution à des concentrations supérieures à 1 $mol.L^{-1}$. $s(PEPI) > 1M$ indique la faculté du solvant à solubiliser $(PEA)_2PbI_4$ à des concentrations supérieures à 1 $mol.L^{-1}$. 84

III.2 Température d'ébullition T_{vap}, constante diélectrique ϵ, indice de Polarité de Snyder P' [41], moment dipolaire μ et "donor number" (DN) de divers anti-solvants [37, 38, 40]. La dernière colonne indique la capacité de faire précipiter la pérovskite PEPI à partir d'une solution de précurseurs dans le GBL concentrée à 1 $mol.L^{-1}$. 86

IV.1 Conditions de dépôt des couches minces à base de $PbCl_2$. Accélération 500 $rpm.s^{-2}$ et température de recuit 80 °C pour toutes les couches minces. 149

IV.2 Conditions de dépôt des couches minces à base de $PbBr_2$. Accélération 500 $rpm.s^{-2}$ et température de recuit 80 °C pour toutes les couches minces. 154

Introduction

Au cours des dernières années, la production et la consommation d'énergie se sont placées au cœur de tous les débats économiques et politiques. Les excès de la révolution industrielle se ressentent, et une remise en question de notre comportement énergétique est nécessaire. Notamment, les rapports récents des scientifiques de la COP21 ont montré que l'objectif 0 émission de gaz à effet de serre était une condition *sine qua non* pour éviter que le réchauffement climatique ne s'emballe dans les prochaines décennies. Cet objectif ne peut être atteint qu'en utilisant des sources d'énergie possédant une faible empreinte carbone et, de préférence, respectueuses de l'environnement.

Le photovoltaïque a déjà fait ses preuves en tant que source d'énergie renouvelable. L'idée que le Soleil puisse subvenir aux besoins de l'humanité est pertinente sachant que la Terre reçoit en une heure autant d'énergie solaire que notre civilisation en consomme en une année [42]. Nous pouvons toutefois nous poser la question de sa mise en place à grande échelle dans une société toujours plus consommatrice d'électricité. La filière du photovoltaïque doit plus que jamais faire face à des défis de productivité et de prix.

La filière du silicium s'est bien developpée au cours du temps et est capable dès aujourd'hui d'approvisionner la société avec une grande quantité de panneaux solaires fiables et de haute efficacité. Certains pointent cependant du doigt l'empreinte carbone relativement élevée des cellules solaires au silicium due à leur procédé de fabrication coûteux en énergie, ainsi qu'à la difficulté de leur recyclage [43]. Ces inconvénients ont mené les scientifiques à développer des cellules solaires à base de tellurure de cadmium (CdTe) ou de chalcogénures $Cu(In, Ga)Se_2$). Leurs procédés à faible température permet de considérablement baisser la consommation d'énergie pendant la fabrication du module, réduisant ainsi les émissions de CO_2.

En complément à la problématique de la production d'énergie, le problème de la consommation d'électricité ne doit pas être perdu de vue. Beaucoup de scientifiques s'accordent à dire que notre production d'énergie actuelle ne sera pas suffisante pour une Terre occupée par 13 milliards d'êtres humains sans que notre consommation énergétique ne soit réduite. Ainsi, la recherche doit aussi se diriger vers la minimisation des pertes énergétiques importantes comme l'isolation, les transports ainsi que l'éclairage publique.

Ces améliorations doivent se faire de manière durable, ce qui implique qu'elles doivent

être disponibles au plus grand nombre. La demande énergétique des pays en voie de développement va croître de manière exponentielle dans la prochaine décennie et il est particulièrement important de pouvoir les approvisionner avec des technologies accessibles. Ainsi, les efforts des scientifiques se sont dirigés ces dernières années vers le développement de matériaux à hautes performances composés d'éléments abondants comme le graphite, le thiocyanate de cuivre CuSCN ou l'oxyde d'étain dopé fluor FTO qui permettent de s'affranchir de métaux coûteux ou de terres rares. Ces matériaux sont déjà utilisés dans des dispositifs opto-électroniques et ont montré leur efficacité [44, 45].

Les pérovskites hybrides halogénées s'inscrivent dans ce contexte de recherche. Ce sont une nouvelle classe de semi-conducteurs polyvalents se proposant d'allier hautes performances, bas coût et processabilité à basse température en vue d'applications variées comme le photovoltaïque ou l'émission de lumière. Lorsque la "Fièvre des pérovksites" a commencé en 2012 avec les premières cellules solaires à base de iodure de méthylammonium $CH_3NH_3PbI_3$, les propriétés opto-électroniques de ces matériaux étaient encore relativement peu connues. Depuis, les efforts des chercheurs ont payé et l'optimisation des dispositifs incorporant des pérovskites hybrides a mené à de nombreux records [2]. Néanmoins, il reste encore beaucoup à découvrir sur leurs propriétés intrinsèques, et des améliorations concernant leur stabilité sont nécessaires.

Depuis quelques années, des groupes de chercheurs se sont particulièrement intéressés à une catégorie particulière de pérovskites : les pérovskites hybrides à 2 dimensions (2D) de formule $(R{-}NH_3)_2PbX_4$ où R représente une chaîne organique et X un halogène. Ce type de pérovskites est bien plus stable et offre une meilleure flexibilité chimique que leurs cousines "3D" telles que $CH_3NH_3PbI_3$. Bien qu'elles soient essentiellement connues pour leurs propriétés optiques particulières dues à leur structure en multi-puits quantiques avantageuse pour les dispositifs émetteurs de lumière, les pérovskites hybrides 2D ont récemment fait leur entrée dans le photovoltaïque grâce à l'introduction des phases Ruddlesden-Popper (RP) de formule $(R{-}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. Ces nouvelles pérovskites sont prometteuses, mais les performances des dispositifs qui les incorporent sont encore limitées par la faible maîtrise des méthodes de synthèse des pérovskites 2D. En outre, la compréhension de leurs propriétés intrinsèques reste à approfondir, ce qui nécessite des études de monocristaux.

Dans ce cadre, nous avons développé de nouvelles méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskites hybrides 2D innovantes. Ces méthodes seront détaillées dans ce manuscrit, et les propriétés opto-électroniques des pérovskites synthétisées seront étudiées par des méthodes spectroscopiques.

Le chapitre I expose l'historique du succès des pérovskites hybrides, en débutant par la pérovskite hybride 3D $CH_3NH_3PbI_3$, puis en continuant avec les pérovskites 2D dont l'état de l'art sur les synthèses et les propriétés physiques est exposé. La rétrospective de la littérature sur $CH_3NH_3PbI_3$ permet de discerner les points à approfondir ou à améliorer pour les pérovskites hybrides 2D, notamment sur la connaissance de leurs propriétés intrinsèques.

Le chapitre II présente les méthodes de synthèse et de caractérisation standards utilisées pendant la thèse. Ces méthodes ont été généralement mises au point dans le cadre de thèses précédentes dans notre équipe. De plus, les principes généraux des techniques spectroscopiques ou de caractérisation structurale seront détaillés, ainsi que le fonctionnement des appareils et des équipements utilisés.

Le chapitre III est consacré à la mise au point de nouvelles méthodes de cristallisation de pérovskites 2D et RP. Tout d'abord, la méthode utilisée pour faire croître des monocristaux de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbI_4$, avec PEA = phényléthylammonium, est détaillée. Notamment, l'impact des conditions expérimentales sur la cristallisation de cette pérovskite est discuté. Dans un deuxième temps, nous présentons la méthode permettant de faire croître des couches minces monocristallines de pérovskite 2D. Enfin, nous détaillons la synthèse de monocristaux de la pérovskite RP $(PEA)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ de phase pure.

Enfin dans le chapitre IV nous proposons d'étudier des systèmes de pérovskite incorporant des molécules de s-tétrazine en tant que partie organique. Cette famille de luminophores possède une taille particulièrement réduite, ce qui permet de les incorporer facilement dans une structure pérovskite. Notre équipe du PPSM possède de plus un savoir-faire acquis depuis plusieurs années sur la synthèse et les propriétés physiques de ces luminophores. Les méthodes de synthèse des sels de tétrazine sont tout d'abord détaillées. La synthèse et la caractérisation spectrale et structurale des pérovskites incluant les molécules de luminophore sont ensuite décrites. Grâce à des méthodes spectroscopiques, nous étudions ensuite les propriétés opto-électroniques de ces nouvelles pérovskites, et plus particulièrement les éventuels transferts d'énergie qui peuvent avoir lieu en leur sein.

Chapitre I

Les pérovskites hybrides halogénées : une percée dans le monde du photovoltaïque

1 Les défis de la filière photovoltaïque

L'augmentation massive de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et les conséquences climatiques que cela induit exigent de trouver au plus vite une source d'énergie durable. Le photovoltaïque représente une piste prometteuse pour la génération d'énergie propre mais cette filière doit d'abord répondre à un cahier des charges exigeant avant de pouvoir être utilisée à grande échelle. L'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF) se fixe par exemple comme objectif d'atteindre un rendement de 30%, à moins de 30 c$/Wc (centimes par Watt-crête) d'ici 2030. Le département de l'énergie américain a de son côté lancé en 2011 le programme SunShot avec comme objectif des cellules solaires coûtant moins de 5 centimes par kW/h d'ici 2030. De plus, la plupart des partenaires exigent une durée de vie des dispositifs d'au moins 20 ans afin de diminuer les coûts de fonctionnement. Ces objectifs sont difficiles à atteindre mais sont nécessaires si l'on souhaite que la filière du photovoltaïque s'impose face aux autres sources d'énergie renouvelable.

Avec des premiers essais de cellules solaires réalisés en laboratoire dans le début des années 1980, le silicium a su s'imposer depuis maintenant 40 ans comme la technologie maîtresse du photovoltaïque. Malgré des rendements de conversion énergétique croissant faiblement depuis plusieurs années, la baisse du prix du silicium au fil des ans lui a permis de conserver sa place particulière auprès des industriels. Les meilleures cellules solaires à silicium affichent des rendements d'environ 26% et un coût d'environ 9 c$/kWh pour des dispositifs présentant un grand degré d'optimisation [46], ce qui ne suffit pas à respecter les objectifs fixés par les différents organismes.

Depuis plusieurs années, des nouveaux venus dans le domaine du photovoltaïque ont ouvert de nouvelles pistes. La deuxième génération de cellules solaires se proposent de résoudre un des inconvénients majeurs que présentait la première génération à base de silicium : remplacer la couche active massive et épaisse de plusieurs centaines de μm par de

nouveaux matériaux déposés en films minces d'environ 300 nm. On retrouve parmi ceux-ci le CIGS ($Cu(In, Ga)Se_2$) ou le CdTe qui forment ce qu'on appelle les technologies en couche mince. La réduction de l'épaisseur des cellules solaires permise par l'utilisation de ces matériaux induit une diminution de la quantité de matière utilisée par dispositif. Les technologies en couche mince permettent donc en théorie de diminuer le coût des dispositifs, à condition que les performances ne soient pas sacrifiées. Les pérovskites hybrides halogénées s'inscrivent dans ce contexte de recherche de nouveaux matériaux en couche mince toujours plus performants et bons marchés. Cette famille de semi-conducteurs émergeant présente de nombreuses qualités qui permettent de l'envisager comme une alternative crédible aux autres technologies en couche mince.

2 $CH_3NH_3PbI_3$: du colorant au semi-conducteur à haute performance

Les pérovskites forment l'une des plus vieilles familles de cristaux décrites par la cristallographie. C'est le minéralogiste allemand Gustav Rose qui en fait pour la première fois mention en 1839 en nommant ainsi le titanate de calcium $CaTiO_3$ en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Depuis, ce nom est utilisé pour tous les composés partageant la structure cristallographique du titanate de calcium et sa stœchiométrie ABX_3 (figure I.1 (a)). En 1978, le cristallographe allemand Dieter Weber de l'université de Stuttgart a eu l'idée d'inclure une molécule organique au sein de la structure pérovskite et a synthétisé pour la première fois la pérovskite hybride organique/inorganique halogénée $CH_3NH_3PbI_3$ (figure I.1 (b)) (notée MAPI dans la suite du manuscrit) [47].

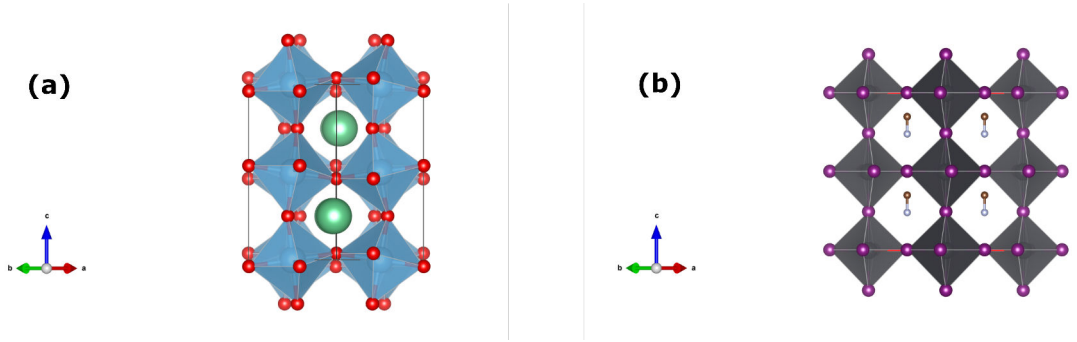


FIGURE I.1: Structures cristallines de (a) la pérovskite $CaTiO_3$ et (b) la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ projetées le long de la direction [110]. Bleu : Ti, Rouge : O, Vert : Ca, Gris : Pb, Violet : I, Blanc : C, Orange : N.

Le surprenant désordre dynamique de la molécule de méthylammonium $CH_3NH_3{}^+$ (notée MA) dans MAPI deviendra l'objet d'étude de quelques travaux par la suite [48], mais ce matériau restera pendant de nombreuses années une curiosité scientifique. Ce n'est qu'en 2009 que le groupe de T. Miyasaka de l'Université de Yokohama remettra cette pérovskite sur le devant de la scène en l'incorporant dans des cellules solaires à pigment photosensible [49].

2.1 Les premières applications dans les cellules solaires à pigment photosensible

Inventées par M. Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) au début des années 1990, les cellules solaires à pigment photosensible (également appelées cellules de Grätzel ou "Dye-Sensitized Solar Cells" DSSC) restent encore aujourd'hui un sujet de recherche très actif [50]. Leur concept a bousculé le monde du photovoltaïque, dominé à l'époque par les matériaux semi-conducteurs inorganiques et massifs, en proposant une cellule solaire souple, semi-transparente et s'inspirant du processus de photosynthèse naturelle. La grande révolution est le découplage de la fonction de génération des charges électriques, assurée ici par le colorant, et de la fonction de transport des charges, assurée par une électrode poreuse en dioxyde de titane TiO_2 et un électrolyte liquide.

Le schéma de la figure I.2 montre le fonctionnement d'une cellule solaire à pigment photosensible. Le colorant absorbe la lumière du soleil et excite un électron de l'état fondamental à un état excité. L'électron est ensuite transféré dans la bande de conduction du TiO_2 mésoporeux, ce qui a pour effet de séparer les charges photo-induites. La collecte des électrons se fait par conduction à travers la couche de TiO_2 mésoporeuse, puis de la couche de TiO_2 dense jusqu'à l'électrode en oxyde conducteur transparent (FTO ou ITO). Enfin la neutralité électrique est assurée par une réaction d'oxydo-réduction d'un électrolyte bien choisi (ici le couple oxydo-réducteur iodure/triiodure) qui permet ainsi de "fermer" le circuit.

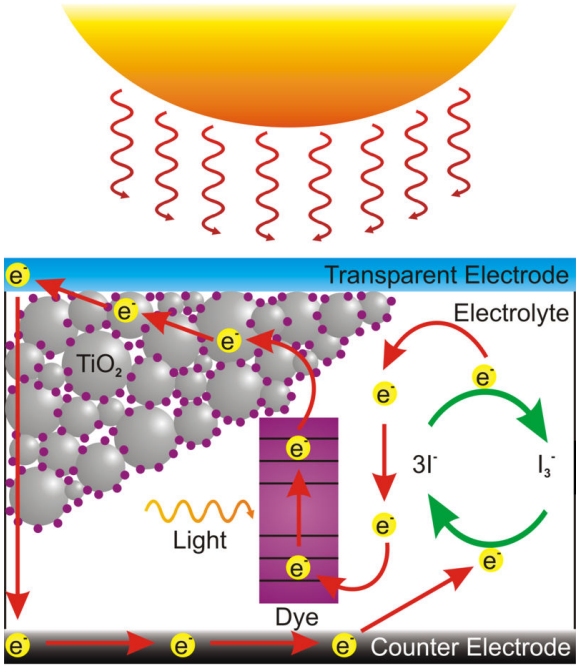


FIGURE I.2: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pigment photosensible [1] .

Tout comme la chlorophylle dans la feuille d'un arbre, le colorant de la cellule de Grätzel a comme fonction d'absorber le plus grand nombre de photons possible. Avec une absorbance couvrant la totalité du spectre visible et un coefficient d'absorption de l'ordre de $10^4 - 10^5$ cm^{-1}, la pérovskite hybride halogenée $CH_3NH_3PbI_3$ semble être un candidat idéal comme matériau absorbant dans une cellule de Grätzel. Les résultats ne se font pas attendre : la toute première cellule à pigment de pérovskite hybride faite par l'équipe de T. Miyasaka affiche un rendement de conversion photovoltaïque encourageant de 3,8% [49]. Ce chiffre est à comparer avec le rendement record obtenu avec une cellule de Grätzel pendant cette période, qui était d'environ 11% [51]. Quelques travaux prennent la suite de ce premier essai et les rendements des cellules à pigment pérovskite grimpent de 6,5% en 2011 [52] jusqu'à 9% en 2012 par l'équipe de N.G. Park de l'Université de Sungkyunkwan [53]. C'est à partir de cette date que les pérovskites vont faire leur véritable percée dans le monde du photovoltaïque.

2.2 La découverte des propriétés semi-conductrices

En 2012, une collaboration entre T. Miyasaka et H. Snaith de l'Université d'Oxford aboutit à la publication d'une cellule à pigment pérovskite avec un rendement de 10,9 % [54]. Dans ce travail, le groupe a observé que les performances des cellules à pigment pérovskite étaient améliorées quand cette dernière était déposée sur une couche isolante d'alumine Al_2O_3 mésoporeuse plutôt que sur du TiO_2 conducteur. Cette expérience a permis de montrer que la pérovskite était un bon conducteur d'électrons. L'équipe de H. Snaith ira plus loin et publie en 2013 une cellule solaire à pérovskite présentant un rendement de 15 % [55]. Cette publication marque une rupture avec les travaux précédents car la couche de pérovskite n'est plus déposée sous la forme de nanocristaux, mais sous la forme d'un film polycristallin épais de plusieurs centaines de nanomètres comme dans une cellule solaire en couche mince conventionnelle. Cela signifie que l'architecture de cellule solaire à colorant a été abandonnée au profit d'une architecture dite en "hétérostructure planaire". Contrairement aux cellules à pigment photosensible, la couche de pérovskite active assure dans ce type d'architecture à la fois la génération et le transport des charges.

La figure I.3 présente le schéma d'une cellule solaire en architecture planaire de type "NIP". Les radiations incidentes sont absorbées dans la couche active de pérovskite et forment une paire électron-trou (notés respectivement e^- et h^+). Le champ électrique interne créé par la différence de niveaux de Fermi des électrodes provoque la diffusion des électrons vers la couche conductrice d'électrons (contact de type n) et la diffusion des trous vers la couche conductrice de trous (contact de type p). Les charges sont ensuite collectées par les électrodes et un courant se crée. Le nom "NIP" provient ainsi de l'alternance des couches conductrices ("N" ou "P") entourant la couche active de pérovskite. Dans la structure "PIN", l'ordre de l'empilement des couches est simplement inversé (cathode en-dessous et anode au-dessus, le substrat étant situé en-dessous). Ce schéma montre que, peu importe l'ordre de l'empilement "NIP" ou "PIN", la couche active doit posséder des propriétés de semi-conducteur intrinsèque ("I") pour que la cellule solaire puisse fonctionner efficacement.

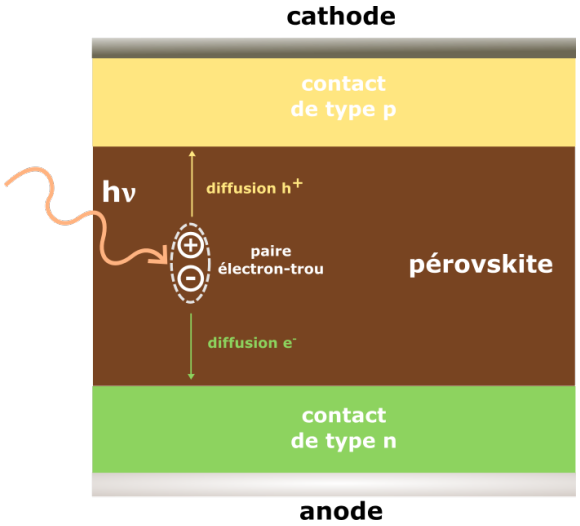


FIGURE I.3: Schéma de la structure d'une cellule solaire à pérovskite en hétérostructure planaire de type "NIP".

2.3 $CH_3NH_3PbI_3$: un nouveau venu dans le photovoltaïque

Les rendements importants des cellules solaires à pérovskite en architecture NIP ou PIN ont montré que MAPI était un semi-conducteur intrinsèque dont les propriétés opto-électroniques sont particulièrement bien adaptées au photovoltaïque. L'année 2012 représente en ce sens une rupture par rapport aux travaux précédents qui estimaient que la présence de TiO_2 était nécessaire pour assurer les fonctions de transport et de séparation des charges. Les rendements énergétiques des cellules solaires à base de MAPI n'ont eu de cesse d'augmenter par la suite.

La figure I.4 présente les rendements de conversion photovoltaïque de diverses technologies de cellules solaires homologuées par l'institut américain NREL (National Renewable Energy Laboratory). On peut remarquer sur ce graphique que les rendements des cellules solaires à pérovskite ont démontré une ascension fulgurante après 2013, jusqu'à un record confirmé par la NREL de 23,3 % en 2018 [2]. Ce dernier rendement obtenu après seulement 5 années de recherche place les pérovskites hybrides au niveau des autres technologies en couche mince comme le CIGS, et les rapproche des performances du silicium. L'explication de ces rendements impressionnants est à chercher du côté des propriétés opto-électroniques de MAPI.

Premièrement, MAPI possède un gap d'énergie situé à 1,6 eV (775 nm), ce qui lui permet de couvrir la totalité du spectre solaire visible et une partie du proche infra-rouge. De plus, MAPI est comme GaAs un semi-conducteur à gap direct, ce qui explique son coefficient d'absorption élevé de l'ordre de $10^4 - 10^5\ cm^{-1}$ (figure I.5). Le silicium, qui est de gap indirect, possède quant à lui un coefficient d'absorption plus faible de l'ordre de $10^3 - 10^4\ cm^{-1}$. Ceci permet à MAPI d'être utilisé en couche mince contrairement au silicium cristallin. En

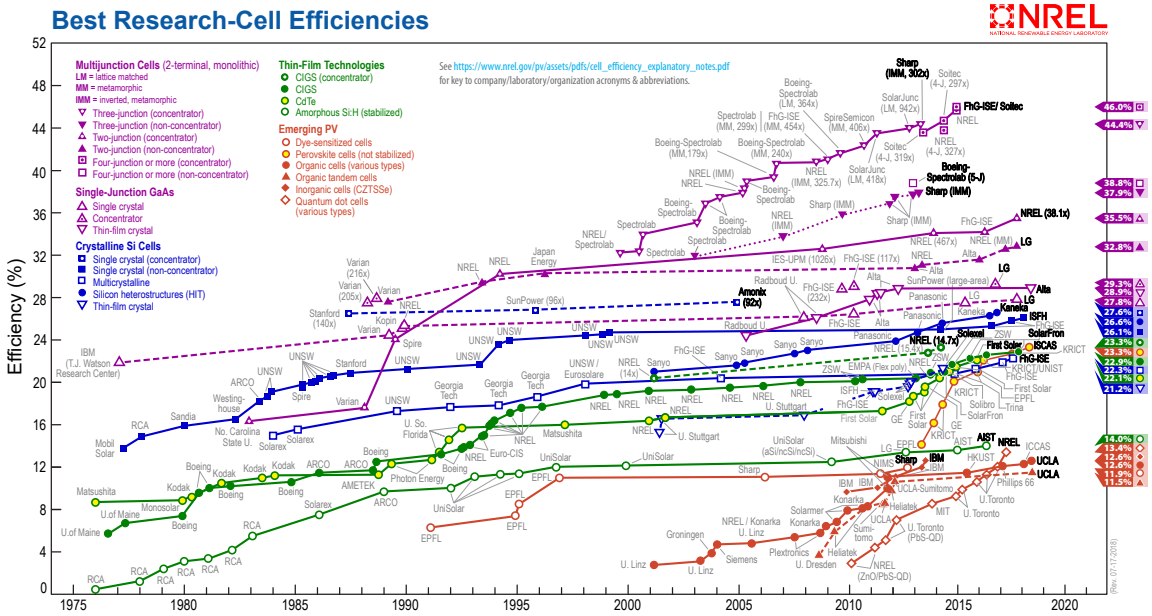


FIGURE I.4: Charte des rendements photovoltaïques de différentes filières technologiques de cellules solaires [2].

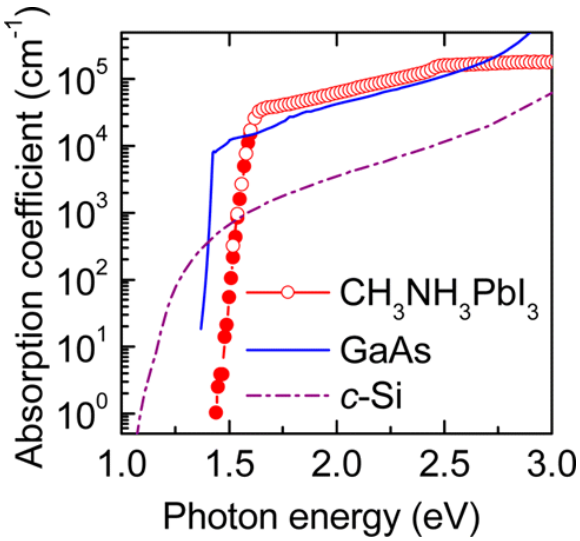


FIGURE I.5: Coefficients d'absorption de plusieurs matériaux utilisés dans le photovoltaïque. [3]

outre, MAPI fonctionne dans un régime de porteurs libres à température ambiante, ce qui facilite la collecte des charges par les électrodes [56, 57].

MAPI possède aussi de très bonnes propriétés de transport. La longueur de diffusion L_D est une grandeur physique permettant de quantifier la capacité d'un matériau semi-conducteur à transporter des charges électriques. Concrètement, L_D donne une estimation de la distance moyenne qu'une charge peut parcourir dans le matériau avant de se recombiner. La longueur de diffusion des charges dans les couches minces de MAPI a ainsi pu être estimée à environ 1 μm [58]. Cette valeur est inférieure à la longueur de diffusion des charges dans le silicium (100 μm [59]) mais est tout de même suffisante pour que la majorité des charges puisse être transportées à travers toute l'épaisseur de la couche active (environ 300 nm) et collectées par les électrodes.

MAPI possède enfin un avantage non négligeable par rapport aux autres matériaux utilisés en couche mince comme le CdTe ou le CIGS : les éléments qu'il contient sont abondants et bon marchés. De plus, contrairement au silicium qui nécessite des très hautes températures lors de sa fabrication, cette pérovskite peut être déposée en couche mince via des procédés à basse température dits de "chimie douce" comme le spin-coating. Ceci permet de réduire considérablement les coûts de production, et une étude récente prédit déjà un coût des cellules solaires à pérovskite compris entre 3,5 et 4,9 c$/kWh, alors que la technologie n'est pas encore arrivée à un niveau de maturité industrielle [46].

Pour finir, les pérovskites hybrides étant compatibles avec une architecture planaire, elles se sont révélées être prometteuses pour une utilisation dans des cellules solaires en architecture "tandem". Ce type de cellules consiste en un empilement de deux semi-conducteurs de gap différents et permet d'augmenter le rendement de conversion photovoltaïque total en collectant une plus grande partie du spectre solaire. Le couple formé par la pérovskite de formule $CH_3NH_3PbBr_3$ et le silicium est notamment prometteur. Cette composition de cellule tandem permet de profiter de l'absorption dans l'infra-rouge offerte par le faible gap du silicium situé à 1,1 eV (environ 1130 nm) et du bas coût de la pérovskite qui absorbe plus efficacement que le silicium dans les domaines visible et UV. Des rendements intéressants de l'ordre de 24% ont d'ores et déjà été atteints et promettent un bon avenir pour l'incorporation des pérovskites dans les cellules tandem (figure I.6) [4].

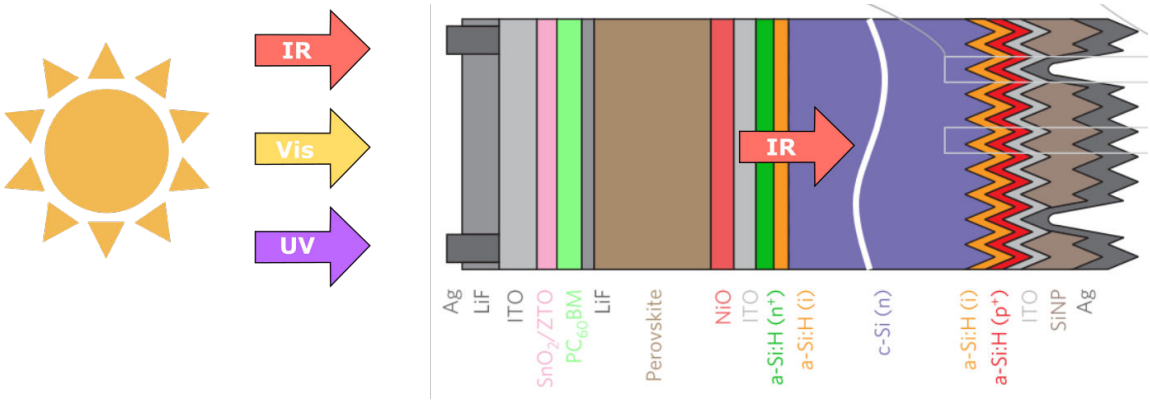


FIGURE I.6: Vue en coupe d'une cellule tandem silicium-pérovskite présentant un rendement de conversion photovoltaïque de 24 % [4]. La pérovskite absorbe la partie ultra-violet (UV) et visible (Vis) du spectre solaire tandis que le silicium absorbe la partie infra-rouge (IR).

2.4 Étude des propriétés intrinsèques dans les monocristaux

Simultanément à l'augmentation des rendements des cellules solaires, de nouvelles méthodes de synthèse de monocristaux de grande qualité ont été développées afin d'étudier les propriétés intrinsèques des pérovskites hybrides. Parmi ces méthodes de synthèse, une a particulièrement attiré l'attention : la cristallisation par solubilité inverse (nommée ITC pour "Inverse Temperature Crystallization"). L'équipe de O. Bakr de l'Université de Science et Technologie King Abdullah (KAUST) a observé que les solutions de MAPI dans le gamma-butyrolactone (GBL) présentaient un comportement de solubilité inverse à la normale avec la température. En chauffant à environ 100 °C une solution de MAPI à 1 $mol.L^{-1}$, le groupe a observé l'apparition de monocristaux à la vitesse impressionante de 1 mm^2 par heure (figure I.7) [5]. Le résultat est le même pour la pérovskite bromée $CH_3NH_3PbBr_3$ dans le N,N-diméthylformamide (DMF). Grâce à cette méthode, les chercheurs du KAUST ont pu obtenir des cristaux centimétriques de haute qualité en seulement quelques heures. Il est intéressant de remarquer que malgré des vitesses de cristallisation de plusieurs ordres de grandeur plus grandes que celles utilisées dans les synthèses de monocristaux purement inorganiques, il est possible de faire grandir rapidement des cristaux de pérovskite présentant à la fois une grande taille et une haute qualité. Ceci représente un des grands avantages des pérovskites hybrides qui permettent de combiner les performances des semi-conducteurs inorganiques avec la facilité de synthèse des cristaux moléculaires.

La maîtrise des méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskites hybrides ont permis de mettre en évidence les propriétés opto-électroniques exceptionnelles de ces dernières. Le groupe de G. Kanatzidis de la Northwestern University (Etats-Unis) a été un des pionniers en la matière en synthétisant en 2013 de nombreux monocristaux de pérovskites hybrides halogénées, depuis $CH_3NH_3PbI_3$ jusqu'à la pérovskite à base d'étain $CH_3NH_3SnI_3$. Grâce à des mesures par effet Hall, les auteurs ont rapporté une mobilité des électrons dans MAPI de l'ordre de 66 $cm^2/(V.s)$ [30]. Q. Dong *et al.* rapporteront plus tard une mobilité

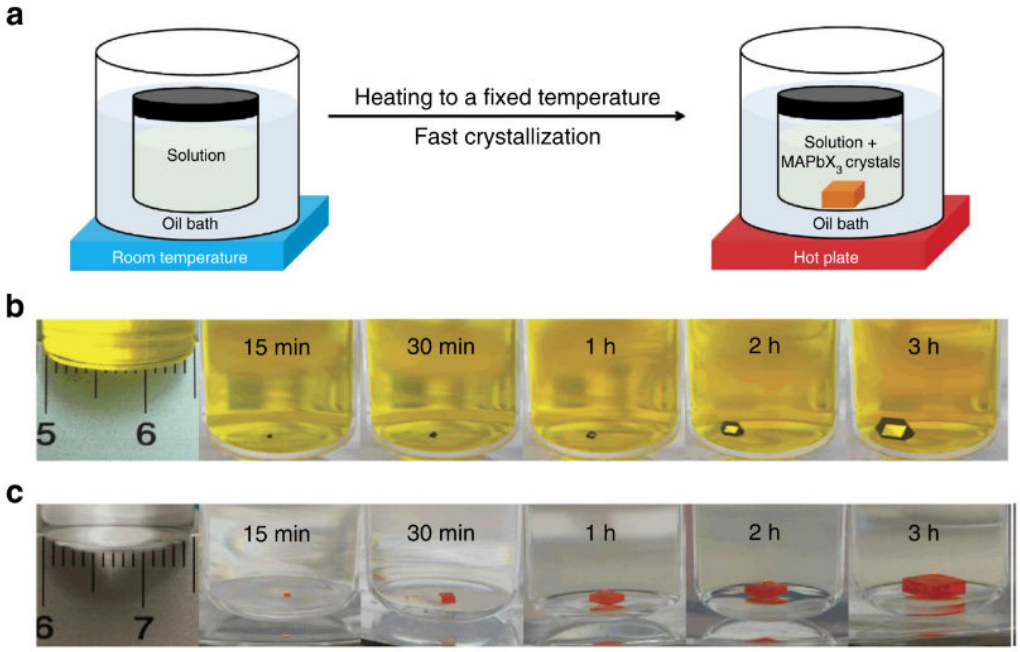


FIGURE I.7: (a) Illustration du principe de la méthode de cristallisation ITC. (b-c) Photographies de solutions de pérovskite chauffées en fonction du temps. (b) Solution de $CH_3NH_3PbI_3$ (c) Solution de $CH_3NH_3PbBr_3$ [5].

des trous de 105 $cm^2/(V.s)$, démontrant ainsi les propriétés de conduction ampibolaire de MAPI [60]. De manière générale, de nombreuses méthodes de synthèse différentes permettront à partir de 2015 de confirmer les bonnes propriétés de transport de MAPI [5,60–62]. Quelle que soit la méthode utilisée pour la synthèse de monocristaux de MAPI, des longueurs de diffusion de l'ordre de 100 μm et des densités de défauts de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} ont été rapportées grâce à des mesures de courbes I-V. Les valeurs de ces grandeurs physiques sont comparables à celles du silicium de haute qualité utilisé dans les cellules solaires [59], ce qui témoigne des très bonnes performances des cristaux de pérovskite hybride.

2.5 L'amélioration du matériau dans les couches minces

En parallèle de ces études sur les propriétés fondamentales du matériau, de nombreuses équipes se sont appliquées à améliorer la qualité des couches minces de pérovskite. En effet, lors des premiers essais en 2013, les couches minces de MAPI présentaient de nombreux trous ("pin-holes"), de nombreux défauts et une morphologie hétérogène (figure I.8 (a)). Sans être exhaustif, on peut citer ici certaines des techniques qui ont permis d'améliorer les performances des cellules à pérovskite via l'amélioration de la morphologie des couches. Ainsi, l'équipe de M. Grätzel a synthétisé en 2013 des films minces de MAPI avec la méthode dite de déposition séquentielle ("two-step deposition method" ou "sequential

deposition method"), rapportée pour la première fois par l'équipe de D. Mitzi en 1998 [63].

Dans cette technique, l'iodure de plomb PbI_2 est déposé dans un premier temps sur un substrat par spin-coating. Le PbI_2 possèdant une structure cristalline en feuillets, il a tendance à se déposer de manière uniforme sur le substrat et à former un film compact après un premier recuit [64]. Le PbI_2 est ensuite converti en MAPI en étant plongé pendant quelques secondes dans une solution d'iodure de méthylammonium CH_3NH_3I dans l'isopropanol (IPA) à température ambiante [65]. Après rinçage à l'IPA, cette technique permet d'obtenir des films denses, sans "pin-holes" et avec un taux de recouvrement proche de 100% (figure I.8 (b)), ce qui se traduit par des rendements élevés atteignant 18% [66]. La rapidité avec laquelle le méthylammonium diffuse dans le PbI_2 et le convertit en MAPI est aussi un résultat remarquable. En effet, on s'attend à ce que la formation de liaisons [I-Pb-I] entre les feuillets de PbI_2 pour former un réseau 3D d'octaèdres PbI_6 demande un apport d'énergie. Pourtant la simple diffusion du cation méthylammonium dans le PbI_2 suffit à apporter la force motrice nécessaire à la cristallisation de MAPI. Cela démontre encore une fois la facilité de formation exceptionnelle des pérovskites hybrides.

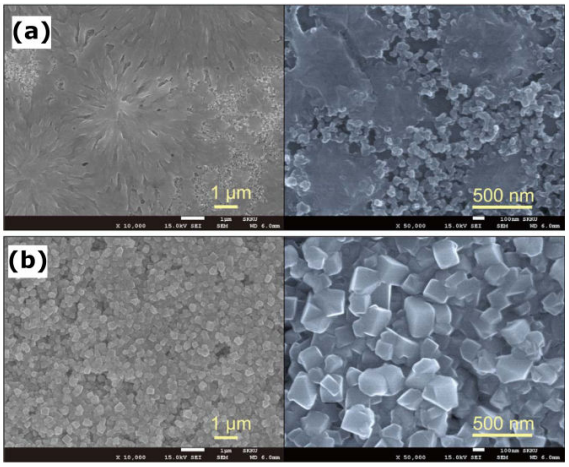


FIGURE I.8: Images MEB de films minces de MAPI obtenus (a) par dépôt simple (b) par dépôt séquentiel. [6]

Cependant, les couches minces de MAPI synthétisées par ces techniques restent polycristallines. Or, de nombreuses études ont pu montrer que les films polycristallins possédaient des propriétés physiques, notamment les propriétés de transport, qui dépendent des défauts présents dans le matériau. Dans le cadre de la thèse de H. Diab, notre équipe a par exemple montré qu'à basse température l'émission correspondant à l'exciton libre peut être observée dans les monocristaux de MAPI, alors que cette signature est absente dans les films polycristallins dont l'émission est dominée par les défauts [67]. La nature exacte des défauts présents dans les couches minces de pérovskite hybride reste globalement débattue dans la littérature [68]. Certains groupes soupçonnent les joints de grains d'être à l'origine de nombreuses pertes non-radiatives liées aux défauts [7, 69]. Dans cette optique, des équipes

ont tenté de diminuer le nombre de joints de grains en augmentant la taille des domaines cristallins de MAPI [7, 70, 71]. En particulier, Nie *et al.* ont obtenu des films polycristallins de MAPI avec des grains millimétriques grâce à une technique dite de "hot-casting" qui consiste à chauffer le substrat au préalable du spin-coating (figure I.9(a)) [7]. Cho *et al.* sont parvenus à obtenir des grains de MAPI de plusieurs dizaines de micromètres et possédant une seule orientation cristalline en dissolvant les précurseurs de pérovskite dans un liquide ionique [71]. Dans ce dernier cas, la densité de défaut rapportée ($\approx 10^{14}$ cm^{-3}) est trois ordres de grandeur plus faible que celle des films polycristallins conventionnels ($\approx 10^{17}$ cm^{-3}). Cette valeur reste cependant bien loin de la densité de défauts des monocristaux ($\approx 10^{10}$ cm^{-3}).

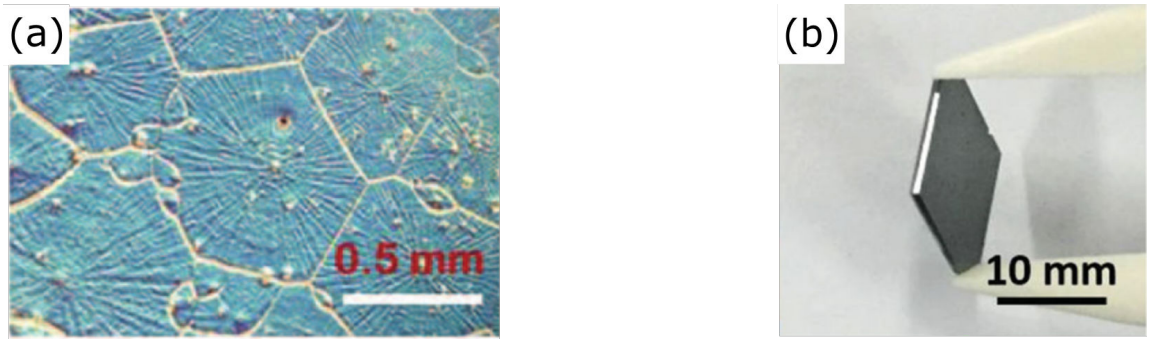


FIGURE I.9: (a) Protographie sous microscope d'un film mince de MAPI possédant des grains millimétriques [7] (b) Photographie grand champ d'un monocristal fin de MAPI obtenu par ITC [8].

D'autres groupes ont alors essayé de se rapprocher encore plus des propriétés des monocristaux en synthétisant des couches minces monocristallines. L'équipe du KAUST y est parvenue en induisant une anisotropie de croissance à deux dimensions lors de la cristallisation de $CH_3NH_3PbBr_3$ via des bulles de cavitation [72] ou bien en faisant croître des cristaux à la surface de la solution de précurseurs [73]. D'autres groupes ont forcé la pérovskite à croître entre deux substrats, ce qui leur a permis d'obtenir des cristaux larges et très fins de $CH_3NH_3PbBr_3$ [74, 75], voir des véritables "wafer" monocristallins de $CH_3NH_3PbI_3$ obtenus par ITC (figure I.9(b)) [8].

Même si des résultats intéressants commencent à apparaître, le nombre de travaux traitant de couches minces monocristallines de pérovskites reste encore limité. De plus, les rapports d'aspect, définis comme le rapport entre une des longueurs et l'épaisseur du cristal, ne sont pas encore adaptés à des applications dans des dispositifs. Une couche active d'environ 300 nm d'épaisseur dans un dispositif de 1 cm de côté représente en effet un rapport d'aspect de 3.10^4. Or, à notre connaissance, le meilleur essai réalisé jusqu'à présent donne un rapport d'aspect de $1,5.10^3$ pour un film monocristallin de $CH_3NH_3PbBr_3$ obtenu par ITC [76]. Ces premiers résultats restent cependant encourageant car les densités de défauts des couches minces monocristallines rapportées sont du même ordre de grandeur

que celles des monocristaux. Cela a permis d'obtenir des rendements élevés dans les cellules solaires incorporant des couches minces monocristallines. Ainsi, Chen *et al.* ont rapporté un premier essai de cellule solaire faite avec une couche mince de MAPI monocristalline affichant un rendement proche de 18% [77]. Il est intéressant de constater que dans cet essai, le rendement de la cellule est élevée même si la couche active est épaisse de 10 μm. Cela n'est rendu possible que grâce à la très grande qualité de la couche monocristalline qui permet des longueurs de diffusion de l'ordre de la centaine de μm.

2.6 Les limites de $CH_3NH_3PbI_3$

Malgré des performances augmentant de manière explosive avec le temps, les cellules solaires à base de MAPI présentent tout de même des inconvénients, dont le plus important est leur faible durée de vie. En effet, MAPI se dégrade rapidement sous l'effet de l'oxygène, de la lumière et de l'humidité en produisant de l'iodure de plomb PbI_2. Les principaux mécanismes de dégradation de MAPI peuvent être résumés par les équations bilans suivantes :

$$2\,CH_3NH_3PbI_3 + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,PbI_2 + I_2 + 2\,CH_3NH_2\uparrow + 2\,H_2O \tag{I.1}$$

$$4\,CH_3NH_3PbI_3 + 2\,H_2O \rightleftharpoons (CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2\,H_2O + 3\,PbI_2 \longrightarrow 4\,CH_3NH_3I + 4\,PbI_2 + 2\,H_2O \tag{I.2}$$

La réaction I.1 passe par une espèce intermédiaire de superoxyde $O_2{}^-$ créée par les électrons photo-générés par la pérovskite. Le superoxyde, radical très réactif, déprotone ensuite les molécules de méthylammonium en méthylamine gazeuse, ce qui va induire une dégradation irréversible de la pérovskite en iodure de plomb [78]. La réaction I.2 passe par les espèces intermédiaires mono- et di-hydratées $CH_3NH_3PbI_3 \cdot H_2O$ et $(CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2\,H_2O$. Si le passage de la pérovskite à la phase mono-hydratée peut se faire de manière réversible, il a été montré que la phase di-hydratée se décompose de manière irréversible en iodure de plomb [79]. On voit ici que l'eau agit comme un catalyseur pour la dégradation de MAPI car elle est restituée à la fin de la réaction de dégradation.

Si le problème de la sensibilité à l'humidité peut être contourné en encapsulant la cellule solaire avec un matériau hydrophobe comme le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), la décomposition par le dioxygène est un véritable problème car il est difficile d'empêcher la diffusion de O_2 à travers le dispositif. De plus, le principal sous-produit de dégradation, l'iodure de plomb PbI_2, est connu pour être un polluant toxique pour les organismes vivants [80, 81]. L'instabilité intrinsèque de MAPI représente donc un défi majeur à relever pour son développement dans le photovoltaïque.

2.7 Instabilité de MAPI : les solutions envisagées

2.7.1 Couches minces monocristallines

Plusieurs solutions sont cependant envisagées pour remédier à l'instabilité de MAPI. L'une d'entre elles peut être l'incorporation des couches minces monocristallines de pérovskite décrites dans la partie 2.5. En effet, Leguy *et al.* supposent que la diffusion des molécules d'eau dans la couche de pérovskite se produit au niveau des joints de grains, et donc que la dégradation de cette dernière est favorisée par le caractère polycristallin des couches minces [79]. Les couches minces monocristallines, exempts de joints de grains, devraient donc se dégrader moins facilement. Dans le cadre de la thèse de K. Jemli, notre équipe a comparé la luminescence à basse température d'une couche mince polycristalline et d'un monocristal de MAPI. Après plusieurs jours de dégradation à l'air, la couche mince est devenue entièrement jaune (couleur du PbI_2, figure I.10(b)) alors qu'une étude de photoluminescence ne permet d'observer qu'un très faible signal correspondant à PbI_2 dans les monocristaux même après plusieurs mois de vieillissement [9]. Cependant, les dispositifs incorporant des couches minces monocristallines ont été réalisés en laboratoire sur des surfaces réduites ($\approx 1\ cm^2$), et les procédés utilisés paraissent encore peu adaptés à une passage à une échelle commerciale (≈ 10 ou $100\ cm^2$).

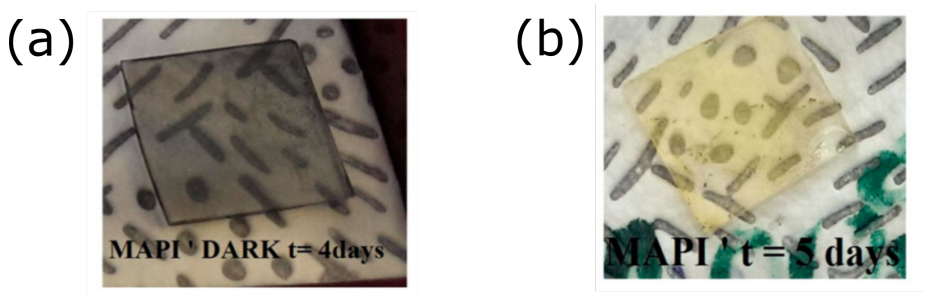


FIGURE I.10: (a) Photographie d'un film mince de MAPI stocké pendant 4 jours dans le noir (b) Photographie d'un film mince de MAPI stocké pendant 4 jours à la lumière. [9]

2.7.2 Remplacement du cation organique

Une autre solution peut provenir du remplacement du méthylammonium par d'autres cations plus stables. En effet, la rotation importante du méthylammonium (MA^+) au sein de la structure pérovskite l'empêche de former des liaisons hydrogènes stables avec les atomes d'iode du réseau inorganique. Cette grande mobilité du cation MA^+ est un des facteurs pouvant expliquer la sensiblité de la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ à l'humidité. Le remplacement du cation MA^+ par d'autres cations moins mobiles devrait donc, en théorie, augmenter la stabilité de la pérovskite en créant des interactions hydrogènes plus fortes. C'est notamment le cas pour les pérovksites à base de formamidinium $HC(NH_2)_2{}^+$ et de guanidinium $C(NH_2)_3{}^+$ [82, 83].

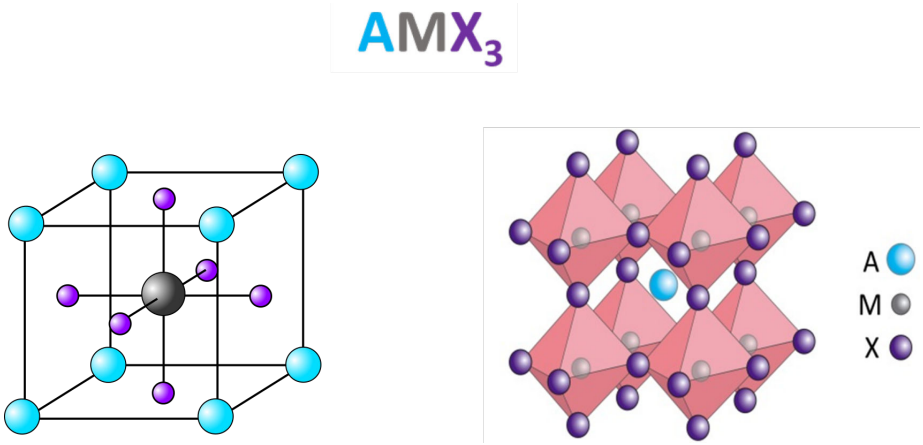


FIGURE I.11: Schéma de la structure cristalline des pérovskites 3D de formule ABX_3. Ici B = M = métal.

Cependant, la synthèse de ces pérovskites pose problème car elles sont intrinsèquement instables à température ambiante. En effet, la cristallisation dans la structure pérovskite "3D" de formule ABX_3 impose des restrictions sur la taille des atomes composant le matériau. La structure ABX_3 peut être représentée par un cation monovalent A situé au centre d'une cage formée par 8 octaèdres BX_6 (figure I.11). Si le cation A est trop gros pour rentrer dans la cage, c'est-à-dire si son rayon atomique r_A est trop grand, ou si la cage d'octaèdres BX_6 est trop petite, c'est-à-dire si les rayons r_B et r_X sont trop petits, la structure pérovskite ne pourra pas être assurée. Cette limite sur la taille des cations A et B et de l'anion X est traduite par la relation suivante :

$$r_A + r_X = t.\sqrt{2}(r_B + r_X) \tag{I.3}$$

Où t représente le facteur de Goldschmidt [84]. Expérimentalement, on remarque que la structure pérovskite ABX_3 est assurée pour des facteurs de tolérance compris entre environ 0,8 et 1 (figure I.12). Au delà, la structure pérovskite est déformée et le matériau cristallise dans une phase jaune "δ" non photo-active. Dans le cas d'une cage composée d'atomes de Pb et de I, seul le méthylammonium MA^+ permet de former une pérovskite stable à température ambiante. Bien que respectant en théorie le facteur de Goldschmidt, le formamidinium (FA^+) et le césium (Cs^+) forment des pérovskites 3D très instables à température ambiante qui se dégradent rapidement en phase δ [10, 85].

Des équipes ont pu passer outre ce problème en modulant le facteur de Goldschmidt grâce à des mélanges de cations de tailles différentes. Ainsi, en formant une solution solide d'un "petit" cation Cs^+ ou Rb^+ avec un "grand" cation FA^+, il est possible d'obtenir des pérovskites ABX_3 stables à température ambiante [86]. En particulier, les pérovkites de formule $Cs_x(MA_{0,17}FA_{0,83})_{100-x}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ (appelées pérovskites 3D triple cations) incorporant trois cations différents ont démontré des performances exceptionnelles dans des

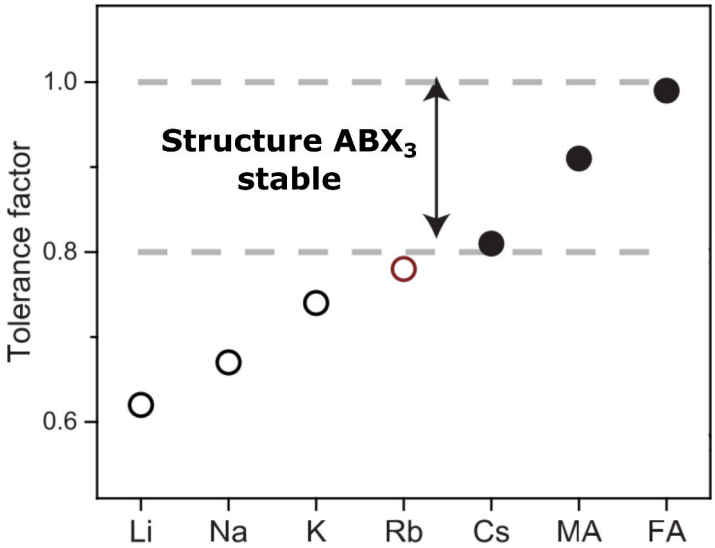


FIGURE I.12: Evolution du facteur de tolérance de Goldschmidt t pour une pérovskite de formule générale $APbI_3$ en fonction du cation A. Les cercles pleins représentent les pérovskites cristallisant de manière stable sous la forme 3D ABX_3 à température ambiante. Les cercles vides représentent les pérovskites cristallisant sous la forme 1D "δ" à température ambiante. [10]

cellules solaires ainsi qu'une augmentation de stabilité notable vis-à-vis de l'humidité [87]. Ce type de pérovskites hybrides sont celles incorporées dans les cellules solaires affichant les meilleurs rendements à ce jour.

Cependant, malgré l'augmentation de stabilité offerte par l'utilisation de solutions solides de cations, les durées de vie des dispositifs incorporant des pérovskites hybrides 3D restent limitées à quelques milliers d'heures (c'est-à-dire quelques mois). Cette durée de vie est donc encore bien en-dessous de l'objectif de 20 ans de fonctionnement fixé par l'industrie. Ces pérovskites restent néanmoins prometteuses pour des applications dans des dispositifs moins exposés à un environnement hostile comme les diodes électroluminescentes (LEDs) [88], les lasers [89], ou les photodétecteurs [90].

En conclusion, il reste de nombreux progrès à faire afin d'augmenter la stabilité des dispositifs à base de pérovskites hybrides. Une piste d'amélioration peut provenir de la maîtrise des procédés d'encapsulation qui permettraient d'empêcher la diffusion des composés néfastes aux pérovskites hybrides dans le dispositif. Une nouvelle piste a toutefois émergé très récemment et pourrait provenir d'une autre sous-famille de pérovskites hybrides : les pérovskites dites "à 2-dimensions".

3 Les pérovskites hybrides 2D : un nouvel espoir

L'ensemble des pérovskites dites "à 2-dimensions" ou "2D" forment une sous-famille des pérovskites hybrides halogénées. Alors que les pérovskites hybrides 3D telles que $CH_3NH_3PbI_3$ étaient tombées dans l'oubli, leurs homologues 2D ont su, dès les années 1980, intéresser la communauté scientifique grâce à leurs propriétés magnétiques, optiques et électroniques originales [91–95]. La particularité de ces pérovskites provient de leur structure en feuillets 2D présentant une alternance de couches inorganiques et organiques. Cette organisation en feuillets permet d'obtenir une grande diversité de structures différentes, ce qui a motivé la réalisation de nombreuses études cristallographiques [11, 96, 97]. Les pérovskites hybrides 2D sont de plus potentiellement intéressantes pour des applications dans des domaines variés comme les lasers [98], les LEDs [99, 100], les transistors à effet de champ [17], ou les dispositifs incorporant des microcavités à polaritons [101].

Après avoir présenté leur structure cristalline et leurs propriétés physiques, nous verrons comment ces pérovskites ont fait très récemment leur entrée dans le monde du photovoltaïque. Outre leurs performances, cette famille de pérovskite est particulièrement intéressante pour leur stabilité accrue par rapport à leurs homologues 3D. De plus, nous verrons que, contrairement aux pérovskites 3D, les pérovskites hybrides 2D offrent une possibilité de fonctionnalisation de la partie organique qui permet de moduler et/ou d'améliorer leurs propriétés.

3.1 Structure cristalline des pérovskites hybrides 2D

3.1.1 Pérovskites 2D $(R{-}NH_3)_2PbX_4$

Les pérovskites 2D présentées dans ce manuscrit sont de formule $(R{-}NH_3)_2PbX_4$ avec R un groupe alkyl portant une fonction ammonium terminale NH_3, M un métal divalent et X un halogène. Les cations organiques $R{-}NH_3{}^+$ les plus utilisés dans la littérature sont le butylammonium $C_4H_9NH_3{}^+$ (noté BA dans la suite du manuscrit) et le phényléthylammonium $C_6H_5C_2H_4NH_3{}^+$ (noté PEA dans la suite du manuscrit).

Nous illustrons ci-dessous la manière dont la structure cristallographique de la pérovskite 2D $(BA)_2PbI_4$ peut être obtenue à partir de la pérovskite 3D $MAPbI_3$. La struture cristalline de $MAPbI_3$ est représentée à gauche sur la figure I.13. On imagine un découpage entre deux couches d'octaèdres PbI_6 selon des plans parallèles au plan (001) et dans la direction <100>. On obtient alors un réseau inorganique 2D de feuillets d'octèdres liés par quatre de leurs sommets et de formule $PbI_4{}^{2-}$. Entre ces feuillets s'intercale une double couche de molécules de BA afin d'assurer la neutralité électrique. Le composé de formule $(BA)_2PbI_4$ est ainsi obtenu (figure I.13). Il est possible d'obtenir d'autres types de pérovskites 2D présentant des découpages de la structure 3D selon d'autres plans cristallographiques. Des pérovskites 2D présentant un découpage selon <110> et <111> ont ainsi été synthétisées [97, 102]. Dans le cadre de cette thèse, seules les pérovskites 2D de type <100> seront

étudiées.

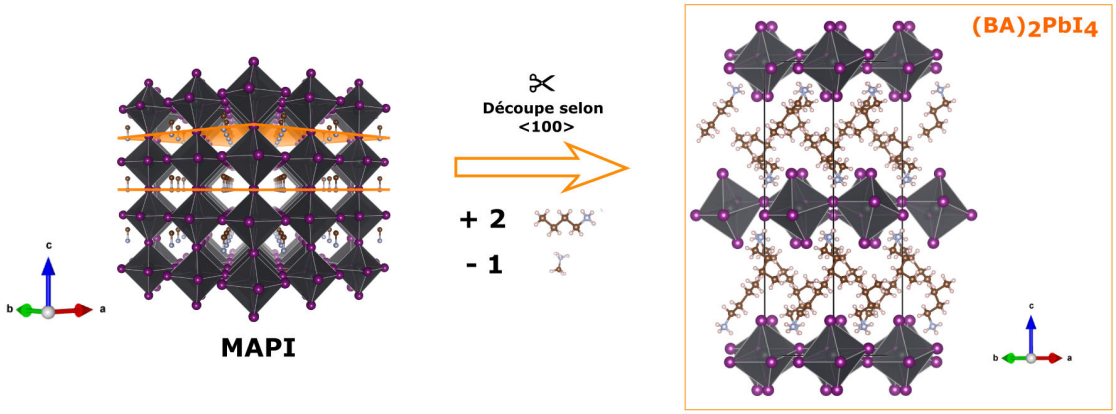


FIGURE I.13: Schéma explicatif de la formation de la pérovskite 2D de formule $(BA)_2PbI_4$. [11]

Les pérovskites hybrides 2D présentent une plus grande flexibilité de structure chimique que les pérovskites 3D car elles ne nécessitent pas de respecter le facteur de Goldschmidt pour le cation organique $R-NH_3^+$. Billing *et al.* ont par exemple synthétisé une série de pérovskites 2D incorporant des chaînes alkyles linéaires ($C_mH_{2m+1}-NH_3$) avec m = 4,5,6,12,14,16 et 18 [11,103]. De plus, notre équipe a pu montrer que la structure pérovskite 2D était assurée pour un grand nombre de chaînes alkyles non linéaires et portant une ou plusieurs insaturations [104]. Enfin, il est à noter que des molécules possédant des fonctions biammoniums terminales peuvent former des pérovskites 2D. La formule est dans ce cas modifiée en $(NH_3-R-NH_3)MX_4$ [105]. Ces pérovskites ont notamment montré des possibilités d'application pour l'émission de lumière blanche [106].

Il existe cependant des limites quant à la diversité de cations organiques pouvant former une structure pérovskite 2D. Tout d'abord, la section de la molécule projetée selon son grand axe doit être approximativement inférieure à la surface d'un carré de côté X−Pb−X [102]. Ceci est nécessaire afin d'assurer une densité de charge équivalente entre les feuillets organique et inorganique. De plus, des cations organiques trop volumineux peuvent induire des gênes stériques déformant la structure pérovskite 2D. Kamminga *et al.* ont par exemple synthétisé une série de pérovskites 2D à base d'iodure de plomb et de molécules aromatiques de formule $(C_6H_5)-R-NH_3^+$ avec R une chaîne alkyle C_mH_{2m}, m compris entre 1 et 4. Pour $m>2$, les feuillets inorganiques sont déformés et passent d'une structure à 4 sommets communs d'octaèdres PbI_6 (figure I.14 (a)) à une structure à faces communes (figure I.14 (b) et (c)). Dans ces structure à faces communes, la stœchiométrie change de $(R-NH_3)_2PbI_4$ à $(R-NH_3)_3Pb_2I_7$, et les propriétés opto-électroniques sont grandement modifiées [12].

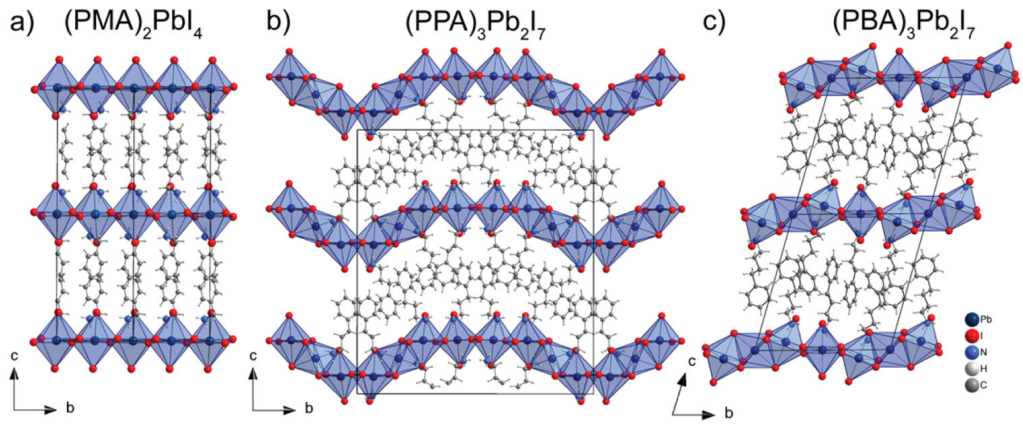


FIGURE I.14: Structures cristallines de (a) $((C_6H_5)-CH_2-NH_3)_2PbI_4$ (b) $((C_6H_5)-C_3H_6-NH_3)_3Pb_2I_7$ et (c) $((C_6H_5)-C_4H_8-NH_3)_3Pb_2I_7$. [12]

3.1.2 Pérovskites 2D Ruddlesden-Popper $(R-NH_3)_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$

Les pérovskites 2D de formule $(R-NH_3)_2PbX_4$ représentent en réalité un cas particulier de l'ensemble de pérovskites 2D de formule générale $(R-NH_3)_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ où $R-NH_3$ est un "grand" cation organique tel que PEA ou BA, A est un "petit" cation organique tel que MA ou FA, M un métal divalent et X un halogène. Cet ensemble de phases pérovskites porte le nom de phases Ruddlesden-Popper (abrégées RP dans la suite du manuscrit), en référence à S.N. Ruddlesden et P. Popper qui en ont décrit la structure pour la première fois en 1957 avec le composé $Sr_3Ti_2O_7$ [107].

Nous illustrons ci-dessous la formation d'une pérovskite RP de formule $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ à partir de la pérovskite 3D $MAPbI_3$. Il est possible d'imaginer un découpage où un double feuillet d'octaèdre est isolé de la structure 3D. Le réseau 2D obtenu est composé de doubles feuillets d'octaèdres liés par cinq de leurs sommets. Le réseau inorganique est dans ce cas de formule $(MA)Pb_2I_7{}^{2-}$. Entre ces doubles feuillets s'intercale une double couche de molécules de BA afin d'assurer la neutralité électrique. Le composé de formule $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ est ainsi obtenu (figure I.15).

Il est ainsi possible d'imaginer un découpage de la structure 3D avec des feuillets de plus en plus épais et former par le même processus de nombreuses autres pérovskites RP. La figure I.16 présente les structures d'une série de pérovskites RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. Le nombre n caractéristique de chaque phase RP correspond à la fois au nombre de feuillets d'octaèdres de la partie inorganique et à la stœchiométrie du plomb. De plus, il est possible d'écrire la formule générale de cet ensemble de phases RP sous la forme $(PEA)_2PbI_4 \cdot$ (n-1) $(MAPbI_3)$. Cette deuxième nomenclature permet de voir les différentes phases comme un mélange de deux cas limites : la phase 2D "pure" $(PEA)_2PbI_4$ présentant un feuillet simple d'octaèdre lorsque n=1, et la phase 3D "pure" $MAPbI_3$ lorsque n tend vers l'infini. Dans la suite du manuscrit, les pérovskites 2D de type

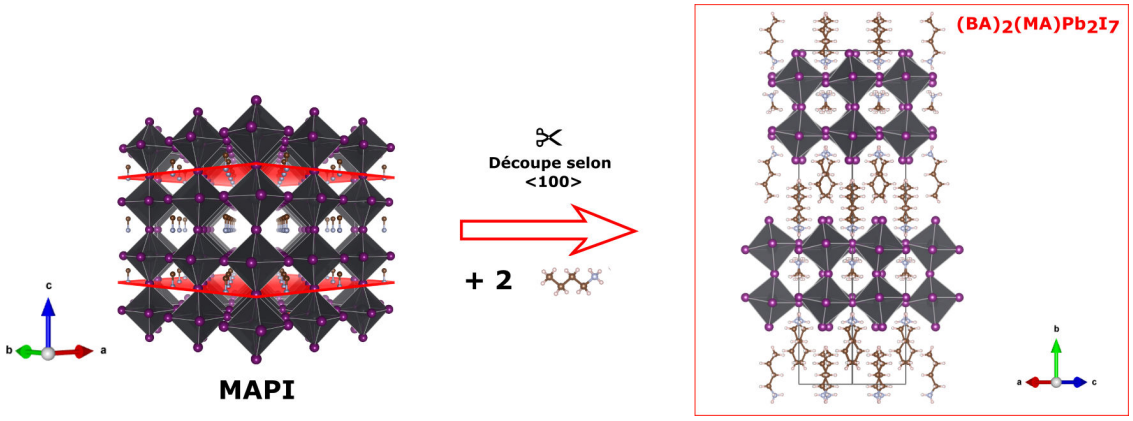


FIGURE I.15: Schéma explicatif de la formation de la pérovskite RP de formule $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$. [13]

$(R{-}NH_3)_2PbX_4$ seront référencées sous le nom de "2D n=1", et les phases RP de nombre n>1 seront référencées sous le nom de "RP n = 2, 3, 4, etc...".

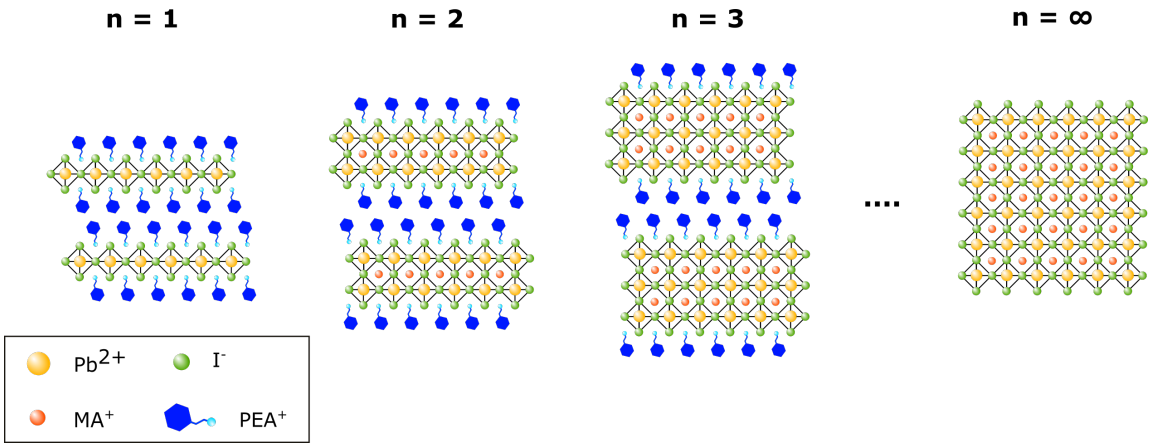


FIGURE I.16: Schéma représentant différentes phases Ruddlesden-Popper des pérovskites hybrides à base de phényléthylammonium et méthylammonium de formule $(PEA)_2PbI_4$ (n=1), $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n=2), $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ (n=3), et enfin la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$ (n = ∞).

Les phases pérovskites RP possèdent, comme les pérovskites 2D n=1, une grande flexibilité chimique car elles ne nécessitent pas de respecter le facteur de Goldschmidt pour le cation $R{-}NH_3^+$. Elles offrent en ce sens une plus grande liberté de composition que les pérovskites 3D. De plus, leurs propriétés opto-électroniques sont grandement modifiées lorsque le nombre de feuillets inorganiques varie. Ceci permet d'obtenir un nouveau degré de liberté afin de moduler leurs propriétés opto-électroniques.

3.2 Rappels sur les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs

3.2.1 Structure de bandes d'un semi-conducteur

Les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs sont décrites par la théorie des bandes. Cette théorie quantique permet de calculer les états d'énergie électroniques dans un solide. Les niveaux d'énergie accessibles par les électrons sont organisés en bandes d'énergie permises séparées par des bandes d'énergie interdites. Dans un semi-conducteur à T = 0K, la dernière bande d'énergie remplie par les électrons est appelée bande de valence (BV) et la première bande d'énergie vide est appelée la bande de conduction (BC). La différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est appelé "gap" du semi-conducteur, et est notée E_g. Un électron situé dans la bande de valence ne peut absorber un photon que lorsque l'énergie de ce dernier est supérieure à E_g. Une fois le photon absorbé, l'électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction et il se crée en même temps un déficit de charge dans la bande de valence. Cette place laissée vacante est assimilée à une quasi-particule chargée positivement (+e) nommée "trou" (notée h^+).

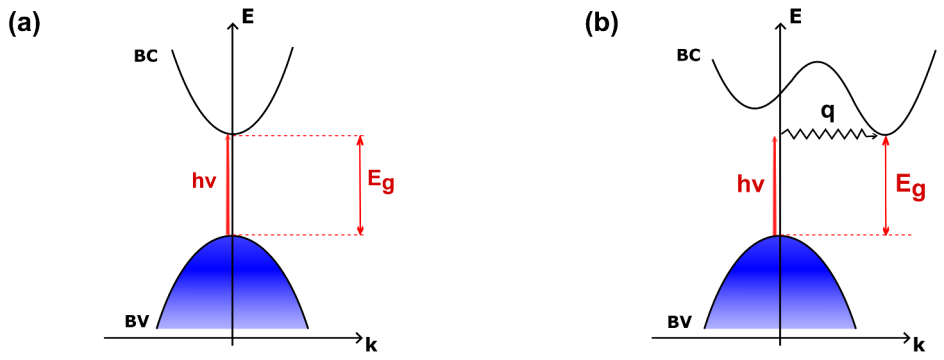


FIGURE I.17: Structure de bande d'un semi-conducteur (a) à gap direct (b) à gap indirect.

Proche des extrema des BV et BC, les relations de dispersion sont :

$$E_{BC}(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e^*} \tag{I.4}$$

Et

$$E_{BV}(\vec{k}) = 0 - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_h^*} \tag{I.5}$$

avec m_e^* et m_h^* les masses effectives des électrons et trous respectivement, $\hbar$ la constante de Planck et $\vec{k}$ le vecteur d'onde. Le maximum de la bande de valence est pris comme origine des énergies.

Lorsque les minima de la bande de conduction et de valence sont situés au même point de la zone de Brillouin, c'est-à-dire pour le même vecteur d'onde $\vec{k}$, le semi-conducteur est dit à gap direct et seule la condition $\hbar\nu > E_g$ est nécessaire à l'absorption d'un photon (figure I.17 (a)). Lorsque le minimum de la bande de conduction est obtenu pour un vecteur d'onde $\vec{k}$ différent de celui de la bande de valence, le semi-conducteur est dit à gap indirect et il est nécessaire pour décrire le phénomène d'absorption d'ajouter au photon d'énergie $\hbar\nu > E_g$ une certaine quantité d'énergie $\hbar\omega$ (correspondant au vecteur $\vec{q}$) apportée par les vibrations du réseau cristallin (figure I.17 (b)). Ces vibrations sont assimilées à des quasi-particules appelées phonons. Les semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium ont moins de probabilité d'absorber un photon incident qu'un semi-conducteur à gap direct, ce qui se traduit par un coefficient d'absorption moindre. Dans le cadre d'une application pour le photovoltaïque, il peut être intéressant d'utiliser un semi-conducteur de gap direct afin d'augmenter le coefficient d'absorption de la couche active et ainsi diminuer l'épaisseur du dispositif.

3.2.2 Excitons

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieur à l'énergie de son gap E_g une paire électron-trou est créée, c'est-à-dire qu'un électron est promu dans la bande de conduction et un trou est généré dans la bande de valence. Après thermalisation de l'électron vers le bas de la bande de conduction et du trou vers le haut de la bande de valence, cette paire électron-trou interagit par attraction électrostatique coulombienne, ce qui a pour effet de stabiliser son énergie. Le couple ainsi formé est nommé exciton et est caractérisé par l'énergie de liaison E_b qui représente l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter pour le dissocier.

L'exciton formé par association d'un électron (e^-) et d'un trou (h^+) en interaction coulombienne est assimilé à une quasi-particule. Son rayon de Bohr a_B représente la distance moyenne entre ces deux particules. Il existe deux types d'excitons : les excitons de Wannier-Mott et les excitons de Frenkel. Alors que les excitons de Frenkel sont caractérisés par un faible rayon de Bohr et une énergie de liaison élevée ($a_B \approx 1\,\text{Å}$; $E_b \approx 1$ eV), les excitons de Wannier-Mott possèdent un grand rayon de Bohr et une énergie de liaison plus faible ($a_B \approx$ quelques nm ; $E_b \approx$ quelques meV). Les excitons de Wannier présentent la particularité de pouvoir se délocaliser sur un grand nombre de mailles cristallines, ce qui leur confère le titre d'"excitons libres". Les excitons de Wannier se rencontrent généralement dans les semi-conducteurs possédant une grande constante diélectrique, notamment les semi-conducteurs inorganiques, alors que les excitons de Frenkel se rencontrent plutôt dans les matériaux organiques.

Les excitons libres de Wannier-Mott peuvent être modélisés par un système hydrogénoïde à deux corps. Dans ce modèle, l'exciton possède plusieurs niveaux d'énergie discrets caractérisés par un nombre quantique principal. Ces niveaux sont assimilés aux niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène (1s, 2s, 3s,...). Le spectre d'absorption calculé dans le cadre de ce modèle présente des transitions d'énergie inférieure à l'énergie du gap bande-à-

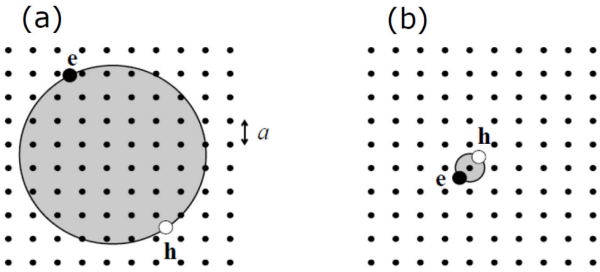


FIGURE I.18: Schéma représentant les excitons (a) de Wannier-Mott et (b) de Frenkel [14]

bande E_g, où E_g est le gap calculé sans prendre en compte les effets excitoniques. Dans ce dernier cas de figure, c'est-à-dire lorsque l'interaction coulombienne entre électrons et trous n'est pas prise en compte, le coefficient d'absorption est proportionnel à la densité d'états jointe qui est parabolique dans le cas d'un semi-conducteur 3D : $\alpha(h\nu) \propto \sqrt{h\nu - E_g}$, avec ν la fréquence des photons absorbés (figure I.19 (a)). Dans le cas d'un semi-conducteur 2D, la densité d'états jointe prend la forme de marches d'escalier (figure I.19 (b)).

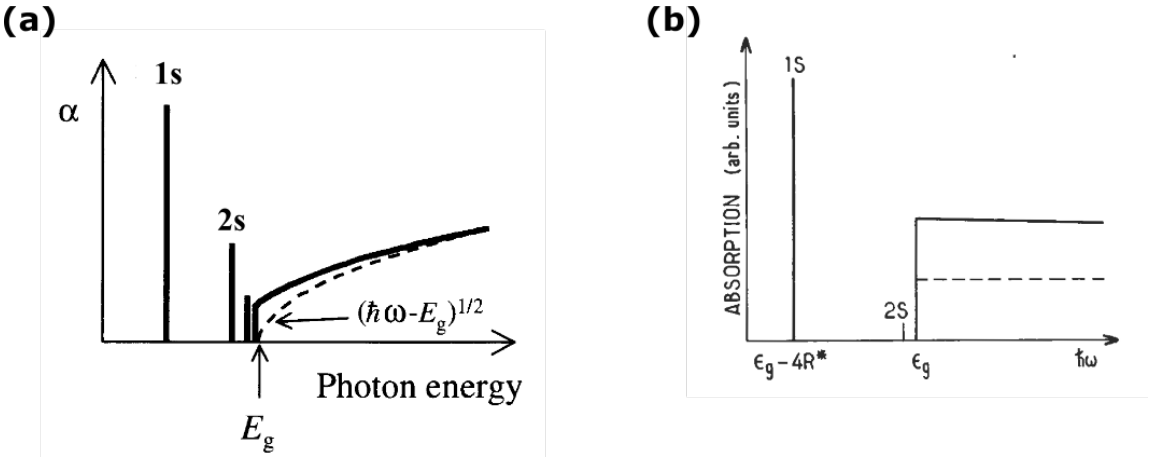


FIGURE I.19: Coefficients d'absorption théoriques dans le cas (a) d'un semi-conducteur 3D [14] et (b) d'un semi-conducteur 2D [15]. La ligne pointillée représente le coefficient d'absorption attendu en l'absence de tout effet excitonique. Les transitions 1s et 2s correspondent aux niveaux excitoniques les plus bas en énergie dans le modèle hydrogénoïde.

3.3 Propriétés opto-électroniques des pérovskites 2D

3.3.1 Structure de bandes des pérovskites 2D

La figure I.20 présente la structure de bandes publiée par J. Even *et al.* de la pérovskite hybride 2D de formule $(R{-}NH_3)_2PbI_4$ avec $R{-}NH_3$ = 4-Fluorophényléthylammonium

$FC_5H_5C_2H_4NH_3^+$ (notée 4F-PEA) [16]. Cette structure électronique a été calculée par la Théorie Fonctionnelle de la Densité ("Density Functional Theory" ou DFT) avec et sans couplage spin-orbite ("Spin-Orbit Coupling" ou SOC), et en utilisant des données cristallographiques provenant de monocristaux de $(4\,F-PEA)_2PbI_4$. J. Even *et al.* ont montré dans ce travail que la bande de valence de $(4\,F-PEA)_2PbI_4$ est composée d'une hybridation anti-liante des orbitales Pb_{6s} et I_{5p}. La bande de conduction est quant à elle principalement constituée des orbitales liantes Pb_{6p} et présente une dégénérescence qui est levée grâce au couplage spin-orbite géant induit par le plomb qui possède un numéro atomique élevé. Cette structure de bandes nous montre que les extrema de la BC et de la BV sont situés au même point Γ de la zone de Brillouin, ce qui signifie que les pérovskites hybrides 2D sont des semi-conducteurs à gap direct comme leurs homologues 3D.

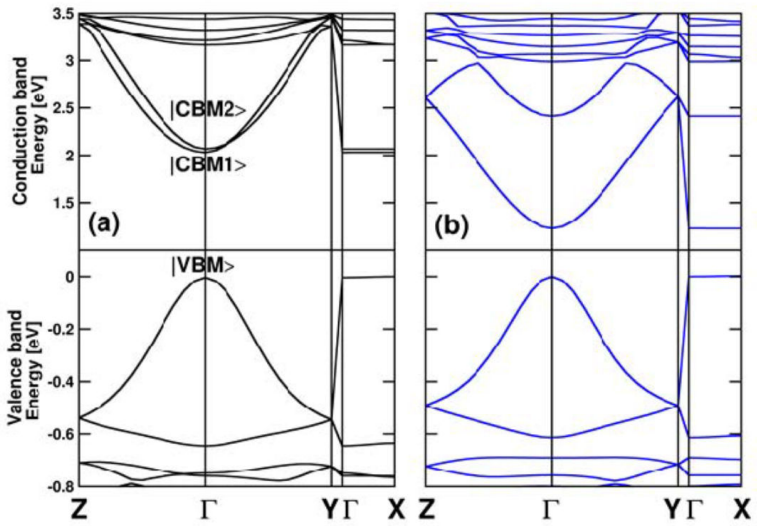


FIGURE I.20: Structure de bande de $(4\,F-PEA)_2PbI_4$ (a) sans couplage spin-orbite (b) avec couplage spin-orbite [16].

Une particularité des pérovskites hybrides 2D et 3D provient de leur bande de valence qui est constituée d'une hybridation des orbitales s des atomes de Pb et des orbitales p des atomes d'halogène. Il est grâce à cela possible de moduler l'énergie du gap en modifiant la composition en halogène. En effet, en première approximation l'énergie d'un électron dans une orbitale est proportionnelle au numéro atomique de cette dernière. Cela signifie que l'énergie des électrons dans les orbitales p augmente lorsqu'on descend dans la colonne du tableau périodique de Mendeleïev ($E_{5p} > E_{4p} > E_{3p}$). L'énergie de la bande de conduction restant constante lorsque la composition en halogène est modifiée, on en déduit que $E_g(I) < E_g(Br) < E_g(Cl)$. En outre, notre équipe a montré que l'énergie du gap variait de manière continue avec la composition en halogène lorsque des solutions solides d'halogènes sont réalisées [108]. L'énergie du gap des pérovskites 2D peut ainsi être modulée en vue d'une application donnée (figure I.21).

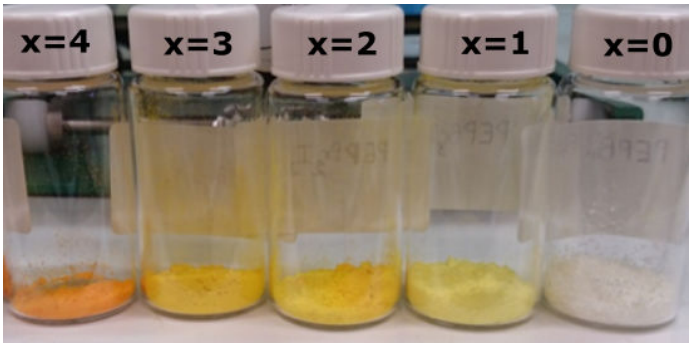


FIGURE I.21: Poudres de pérovskites $(PEA)_2PbI_xBr_{4-x}$ avec, de gauche à droite, $x = 4,3,2,1$ et 0.

3.3.2 Confinement quantique

La différence majeure entre les pérovskites 3D et 2D provient de la structure en feuillets de ces dernières qui induit des effets de confinement quantique. Le schéma de la figure I.22 représente la structure de bandes d'une pérovskite 2D n=1 de formule $(PEA)_2PbI_4$ (PEPI) selon la direction perpendiculaire aux feuillets. Les BV et BC des couches d'octaèdres inorganiques forment des puits de potentiel très fins (environ 0,5 nm de longueur) séparés par des barrières de potentiel. Ces dernières sont formées par les orbitales frontières HOMO et LUMO (HOMO = plus haute orbitale occupée, LUMO = plus basse orbitale vacante) des molécules organiques dont la différence d'énergie (entre 5 et 6 eV) est typiquement très grande devant le gap de la partie inorganique (environ 2,4 eV pour une pérovskite à base de PbI_2). Cette succession de puits de potentiel séparés par des barrières quasi infinies forme ce qu'on appelle une structure en multi-puits quantiques de type I. Ce type de structure se retrouve dans les nanoparticules en architecture "coeur-coquille" ou bien dans des semi-conducteurs de type III-V comme GaAs dopé avec de l'aluminium en couches successives ($GaAs \cdot Al_xGa_{1-x}As$). Cependant, à la différence de ces deux cas qui réclament des synthèses séquentielles et différenciées pour chaque couche, les pérovskites hybrides 2D possèdent une structure en multi-puits quantiques "naturelle" ou auto-organisée.

Dans ce système de multi-puits quantiques, la fonction d'onde électronique est confinée à l'intérieur des feuillets d'octaèdres inorganiques. Il est possible de moduler ce confinement, ainsi que le gap, en faisant varier la largeur des puits de potentiel. Cela est notamment réalisé grâce aux pérovskites RP introduites dans la partie 3.1.2. En effet, dans une pérovskite RP de formule $(R{-}NH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, le nombre n correspond au nombre de feuillets d'octaèdres. Lorsque n augmente, le confinement quantique diminue, de même que l'énergie du gap. Ainsi, la pérovskite n=1 de formule $(PEA)_2PbI_4$ absorbe le bleu et apparaît orange, tandis que la pérovskite n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ absorbe le vert et apparaît rouge et enfin la pérovskite n=3 $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ absorbe tout le spectre visible et apparaît noire (figure I.23).

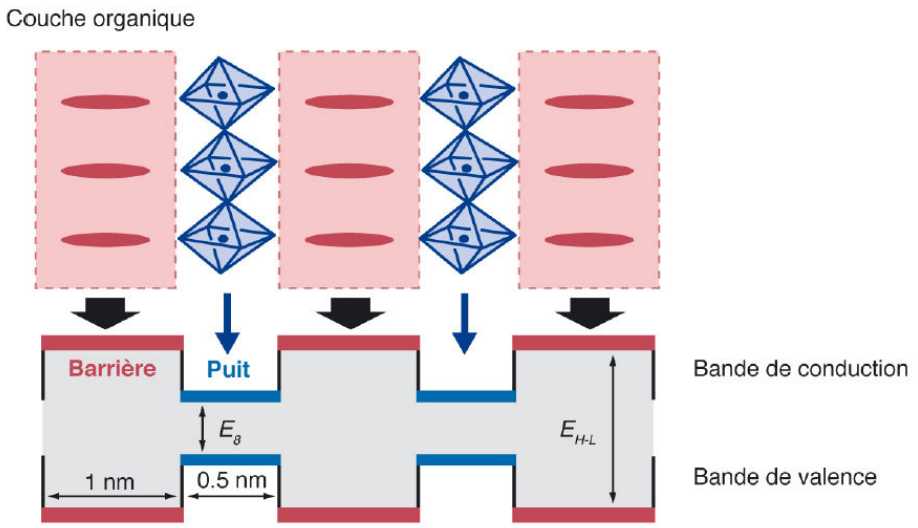


FIGURE I.22: Représentation schématique de la structure en multi-puits quantique de type I auto-organisée des pérovskite 2D.

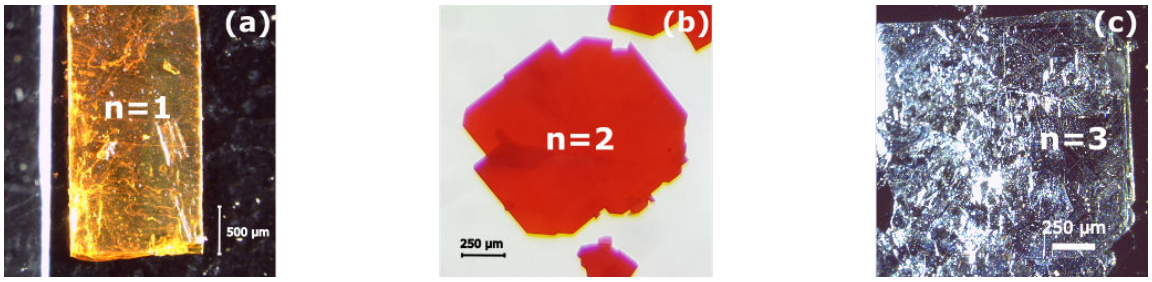


FIGURE I.23: Variation de la couleur d'une série de cristaux de pérovskites RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec (a) n=1 (b) n=2 et (c) n=3.

3.3.3 Effets excitoniques

Il a été montré que les pérovskites 2D présentent des forts effets excitoniques et possèdent des excitons de type Wannier-Mott relativement mobiles, de rayon de Bohr dans le plan des couches compris entre 10 et 20 Å [108–110]. La figure I.24 présente par exemple les spectres d'absorbance et d'émission de la pérovskite 2D n=1 $(PEA)_2PbI_4$ (PEPI). Cette pérovskite possède un pic excitonique fin et intense dont le maximum d'énergie E_{exc} est situé à 2,4 eV (516 nm), ce qui correspond au niveau fondamental 1s de l'exciton. L'émission correspondant à la recombinaison de cet exciton est située à environ 2,37 eV (523 nm). Il n'y a donc quasiment pas de déplacement de Stokes dans cette pérovskite. De plus, la transition excitonique est située à plus basse énergie que le gap bande-à-bande, situé quant à lui à environ 2,62 eV. On en déduit alors une énergie de liaison de l'exciton $E_b = E_g - E_{exc}$

de l'ordre de 200-300 meV [95, 109].

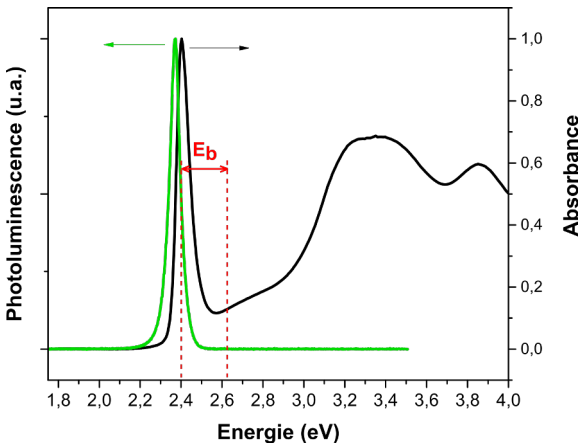


FIGURE I.24: Spectres d'absorbance (ligne noir) et de fluorescence (ligne verte) d'une couche mince de 100 nm de $(PEA)_2PbI_4$. Excitation à 325 nm.

Il est possible de montrer de manière théorique que la valeur de E_b dans un matériau purement 2D est 4 fois supérieure à celle du matériau 3D correspondant [15]. Or, l'énergie de liaison de l'exciton est de seulement quelques meV ($16 - 25$ meV) pour la pérovskite 3D $MAPbI_3$ [57, 67], contre plusieurs centaines de meV pour la pérovskite 2D n=1 $(PEA)_2PbI_4$ (PEPI). La valeur de E_b dans PEPI est donc plus élevée que ce que la théorie prévoit quand on ne considère que le confinement quantique. Il faut en fait aussi prendre en considération les effets de confinement diélectrique.

3.3.4 Confinement diélectrique

En plus du confinement quantique vu précédemment, la nature organique de la barrière induit aussi un effet de confinement diélectrique. En effet, la partie organique de la pérovskite possède en moyenne une constante diélectrique trois fois plus petite que celle de la partie inorganique ($\epsilon_{inorga} \approx 6$; $\epsilon_{orga} \approx 2$) [92]. Cette grande différence entre les constantes diélectriques provoque une augmentation de l'interaction coulombienne entre les charges : c'est l'effet de confinement diélectrique [92]. Ceci provoque une augmentation notable de l'énergie de liaison de l'exciton [19, 111]. De plus, la fonction d'onde électronique est encore plus confinée à l'intérieur des couches inorganiques, ce qui empêche la présence de tout effet de super-réseau. Les excitons présents dans les pérovskites 2D possèdent ainsi une énergie de liaison exceptionnellement élevée qu'il est possible de moduler en modifiant la nature de la partie organique [111]. Malgré leur énergie de liaison E_b élevée, ces excitons restent de type Wannier et sont donc libres [108].

3.3.5 Anisotropie des propriétés de transport

La structure particulière des pérovskites 2D ne permet d'assurer la conduction des charges que dans la direction parallèle aux plans d'octaèdres, la conduction perpendiculaire étant empêchée par la présence des barrières de potentiel organiques. Or, les pérovskites 2D de faible nombre n ont tendance à croître de manière parallèle au substrat [112]. Ceci n'est pas compatible avec la présence des contacts électriques au-dessus et en-dessous de la couche dans les dispositifs en architecture planaire comme les LEDs ou les cellules solaires (figure I.25 (a)). Ces propriétés de conduction anisotropes sont donc à priori gênantes pour l'incorporation des pérovskites 2D dans des dispositifs opto-électroniques. Elles peuvent néanmoins avoir une certaine utilité dans le cadre de transistors à effet de champ qui peuvent exploiter leur conduction parallèle aux plans (figure I.25 (b)), ou dans les lasers à pompage optique ne nécessitant pas de contacts électriques [98, 101].

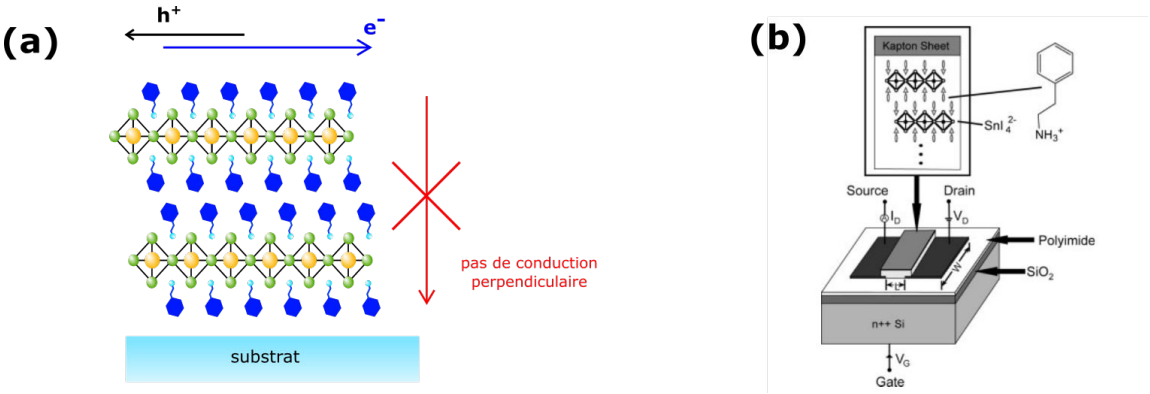


FIGURE I.25: (a) Anisotropie de transport des porteurs de charge dans une pérovskite 2D (ici $(PEA)_2PbI_4$). (b) Schéma représentant un transistor à effet de champ incorporant une pérovskite 2D de formule $(PEA)_2SnI_4$. L'orientation parallèle au substrat des plans inorganiques de la pérovskite n=1 permet le transport des charges de la source vers le drain. [17]

3.4 Les pérovskites 2D dans le photovoltaïque

Les propriétés physiques dans pérovskites 2D présentées dans les paragraphes précédents peuvent nous faire douter de leur utilité pour le photovoltaïque. En effet, elles possèdent des excitons dont l'énergie de liaison est 10 fois plus élevée que l'énergie thermique à température ambiante ($E_b \approx 220$ meV pour $(PEA)_2PbI_4$; $k_bT \approx 26$ meV) et leurs propriétés de conduction ne sont pas adaptées à une cellule solaire en architecture planaire. Il est cependant possible de pallier à ces inconvénients via l'utilisation des pérovskites RP présentées dans la partie 3.1.2, qui permettent de moduler les effets de confinement et d'induire une croissance des feuillets inorganiques perpendiculairement au substrat.

3.4.1 Modulation du confinement

La flexibilité chimique des pérovskites RP de formule $(R{-}NH_3)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ permet de moduler leurs propriétés opto-électroniques afin de les rendre plus adaptées au photovoltaïque. Tout d'abord, le confinement quantique peut être diminué en augmentant le nombre n de feuillets inorganiques, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie du gap E_g (figure I.26 (a)). Les pérovskites RP n $\geq$ 2 absorbent donc une plus grande partie du spectre solaire que la pérovskite 2D "pure" n=1, ce qui peut permettre d'augmenter les rendements de conversion photovoltaïque à la fois dans une cellule solaire simple ou dans une cellule tandem.

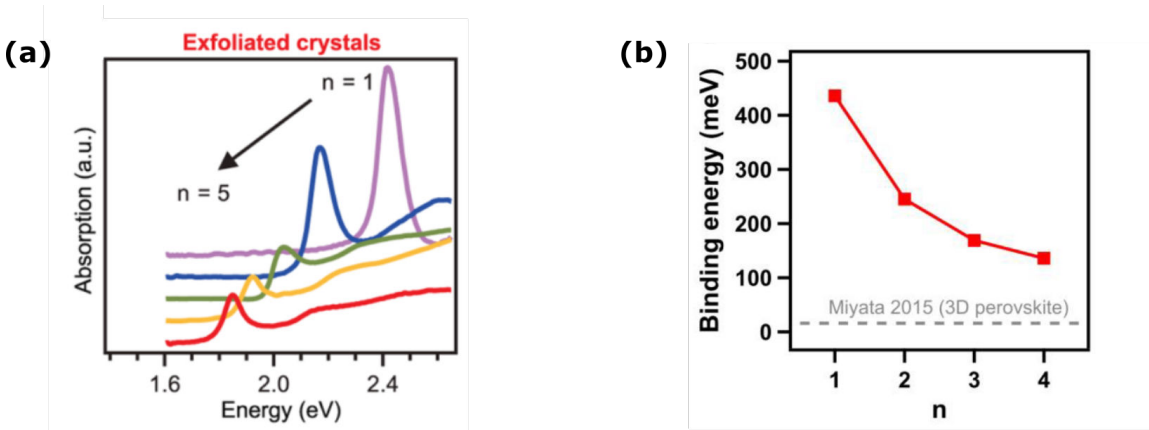


FIGURE I.26: (a) Spectres d'absorbance [18] et (b) Énergie de liaison de l'exciton E_b [19] de cristaux de pérovskites RP de formule $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec n croissant de 1 à 5.

En outre, les effets de confinement diélectrique diminuent lorsque la largeur des puits de potentiel augmente, ce qui permet de diminuer l'énergie de liaison de l'exciton E_b (figure I.26 (b)). Blancon *et al.* ont par exemple montré que E_b atteignait la valeur de 125 meV pour la pérovskite RP n=4 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ [19]. Même si cette valeur de E_b est encore à priori bien supérieure à k_bT à température ambiante (26 meV), ce type de pérovskite a récemment permis d'obtenir des cellules solaires aux rendements intéressants.

3.4.2 Des rendements photovoltaïques croissants

Depuis 2014, on note un intérêt croissant pour les pérovskites RP dans la littérature dédiée au photovoltaïque à cause de l'augmentation de stabilité qu'elles peuvent offrir. Une approche employée par certains groupes a consisté à intégrer des couches minces de pérovskite RP de très grand nombre n (typiquement n = 30 - 50) dans des cellules solaires afin d'augmenter leur durée de vie. Ces pérovkistes appelées par certains groupes "2D/3D" présentent très peu de confinement diélectrique et quantique et fonctionnent donc dans un régime de porteurs libres, tout en étant plus stables que leurs cousines 3D [31]. Shao *et al.*

ont par exemple observé une stabilité grandement accrue de la pérovskite à base d'étain $(FA)SnI_3$, réputée pour être très instable, en ajoutant seulement 4% d'équivalents molaires de PEA, ce qui correspond à une pérovskite hypothétique n=50 $(PEA)_2(FA)_{49}Sn_{50}I_{151}$. Les auteurs soulignent cependant que leurs couches minces sont probablement constituées de mélanges de différentes phases : la majorité du matériau serait une pérovskite 3D $(FA)SnI_3$ qui serait "encapsulée" par une phase 2D n=1 $(PEA)_2SnI_4$ située à l'interface avec le substrat [113].

L'équipe de M.K. Nazeeruddin a quant à elle rapporté des cellules solaires à base de pérovskite 2D/3D protégées par une couche hydrophobe dont le rendement photovoltaïque de 12% est stable même après 10000 heures d'illumination continue, ce qui représente plus d'une année de fonctionnement [45]. Ces chiffres sont à comparer avec les durées de stabilité des meilleures cellules solaires à pérovskite 3D "triple cations" qui ne dépassent pas les 2000 heures sous illumination [87]. L'origine exacte de cette stabilité accrue reste toutefois encore assez mal comprise. Beaucoup d'équipes l'attribue à la plus grande hydrophobicité du grand cation organique des pérovskites 2D par rapport au petit cation de la pérovskite 3D [112]. D'autres l'attribuent à l'énergie de formation du cristal qui augmente lorsque le nombre n diminue, ce qui rendrait les pérovskites 2D plus stables vis-à-vis de la dégradation que leurs homologues 3D (figure I.27 (a)).

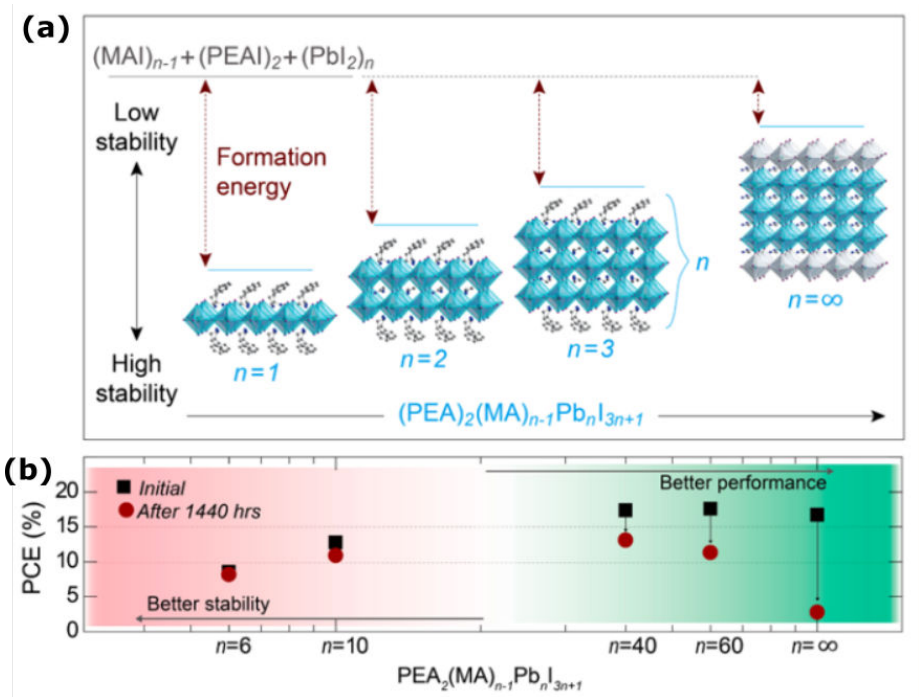


FIGURE I.27: (a) Energie de formation calculée via une méthode ab initio et (b) Rendements de conversion photovoltaïque de la série de pérovskite RP $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ en fonction du nombre n [20].

Malgré leurs bonnes performances, les pérovskites 2D/3D (n = 30 - 50) restent toutefois moins stables que les pérovskites RP de faible nombre n (n = 1 - 5). Quan *et al.* l'ont notamment observé en étudiant la stabilité de la série de pérovskites RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ par des méthodes expérimentales ainsi que par des calculs ab initio [20]. Les auteurs ont rapporté que la stabilité de ces pérovkistes augmente lorsque n décroit (figure I.27 (b)). Dans une optique d'optimisation de la stabilité, certains groupes se sont donc employés à incorporer dans des cellules solaires des pérovskites RP de nombre n typiquement compris entre 3 et 5 afin d'obtenir un compromis entre stabilité et performances.

Un des premiers essais dans ce sens a été effectué, à notre connaissance, par l'équipe de H.I. Karunadasa de l'Université de Stanford en 2014. Ces derniers ont utilisé la pérovskite n=3 $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ et ont rapporté un premier rendement encourageant de 4,73% [114]. Un essai du groupe de M.G. Kanatzidis a rapidement suivi en 2015 avec une cellule solaire incorporant la pérovskite n=3 $(BA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ et affichant un rendement de 4,02% [112]. Ces rendements relativement faibles ont été attribués aux propriétés de transport très anisotropes des pérovskites RP de faible nombre n. En effet, ces premières couches minces de pérovskites RP présentaient un arrangement désordonné des grains gênant la conduction dans la direction perpendiculaire au substrat (figure I.28 (a)). En outre, ces couches présentaient de nombreuses impuretés de phases n=1 et n=2 pouvant empêcher la collecte des charges aux électrodes [115].

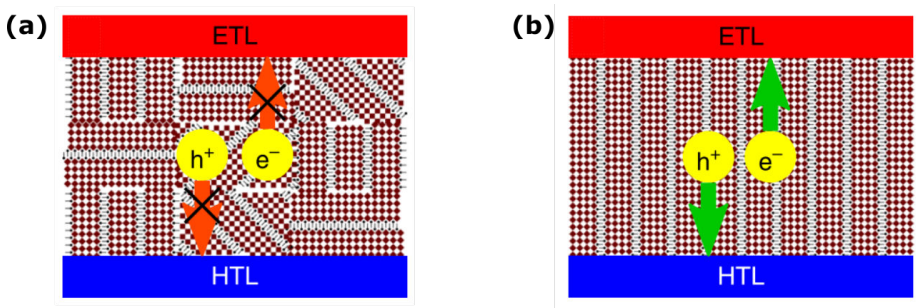


FIGURE I.28: Schéma représentant une couche mince de pérovskite RP n=4 avec (a) une orientation aléatoire des grains (b) une orientation verticale des grains [21].

Une étape a toutefois été franchie en 2016 avec la publication par Tsai *et al.* d'une cellule solaire utilisant la pérovskite n=4 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ et affichant un rendement record de 12,52% [22]. Les auteurs attribuent ce rendement élevé à l'utilisation de la technique de hot-casting dont il a déjà été fait référence dans la partie 2.5. Grâce au hot-casting, Tsai *et al.* ont pu diminuer la présence d'impuretés de phases d'indice n = 1 et n= 2 dans leurs couches minces et induire une orientation de la pérovskite purement perpendiculaire au substrat (figure I.28 (b)). De plus, la figure I.29 montre l'évolution des rendements au cours du temps d'une cellule solaire incorporant la pérovskite 3D MAPI (points bleus) avec ceux d'une cellule incorporant la pérovskite RP n=4 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ (points rouges). Alors

que les rendements de la cellule 3D chutent rapidement au bout de seulement 250 heures sous illumination, les rendements de la cellule 2D restent stables même au bout de 3000 heures sous illumination.

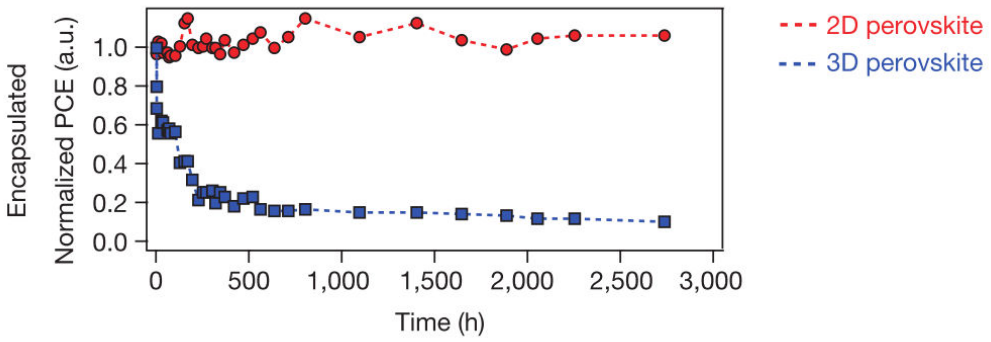


FIGURE I.29: Evolution des rendements de conversion photovoltaïque avec le temps d'une celulle incorporant une pérovskite 3D MAPI (bleu) et d'une cellule incorporant une pérovskite 2D n=4 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ (rouge). [22]

On peut s'étonner des bonnes performances des cellules solaires à base de pérovskite RP de faible nombre n malgré leur énergie de liaison de l'exciton E_b élevée. En effet, la pérovskite n = 4 utilisée par Tsai *et al.* possède une valeur de E_b d'environ 125 meV, ce qui reste bien supérieur à k_bT à température ambiante (environ 26 meV). L'origine du grand rendement de la cellule solaire faite à base de $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ est encore mal comprise et il n'est pas encore déterminé si ce phénomène provient d'un phénomène extrinsèque (par exemple dû à la présence d'impuretés d'autres phases RP n≤4 [115,116]) ou intrinsèque au matériau [18]. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier des monocristaux de pérovskite RP afin d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés opto-électroniques du matériau.

3.5 Propriétés intrinsèques et synthèse de monocristaux

Nous avons vu dans la partie 3.4.2 que des études récentes montraient que les pérovskites RP de faible nombre n (n≤5) présentaient des bonnes performances dans les cellules solaires malgré des valeurs de E_b élevées. Ce type de pérovskites hybrides possède en réalité de nombreuses autres propriétés opto-électroniques (mobilité, longueur de diffusion, coefficient d'absorption,..) encore mal connues. On peut trouver dans la littérature quelques études fondamentales sur les pérovskites RP rapportant par exemple des valeurs de longueur de diffusion ou des rendements quantiques de luminescence [117]. Mais ces études ont été réalisées en général sur des couches minces polycristallines de pérovskites RP. Or, il a été suggéré dans de nombreux travaux que ces couches minces étaient en général constituées de mélanges de phases RP de différent nombre n. Il semble de plus que ces phases ne soient pas situées de manière homogène dans le matériau, et que les phases de nombre

n faible (n=1 et n=2) croissent préférentiellement à l'interface avec le substrat [115, 116]. Ce problème inhérent aux phases RP pose des soucis majeurs quant à la compréhension de leur propriétés intrinsèques, et est bien représenté par la diversité de spectres d'absorbance ou de fluorescence qui peuvent être observés dans la littérature [18, 20, 117].

L'étude de monocristaux de pérovskites RP semble donc plus que nécessaire aujourd'hui car une meilleure connaissance des propriétés intrinsèques des pérovskites RP permettra de les optimiser en vue d'obtenir des rendements plus élevés. Cependant, peu d'études fondamentales de monocristaux de pérovskites RP existent à ce jour [18, 112, 118]. En effet, l'engouement pour les pérovskites 2D étant plus récent que pour leurs homologues 3D, moins de méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskites RP ont été publiées. On peut néanmoins citer ici les principales méthodes utilisées.

3.5.1 Méthode par refroidissement lent

La méthode par refroidissement lent est une des techniques les plus utilisées pour la synthèse de monocristaux de pérovskites hybrides. Cette méthode reprend le principe de la co-précipitation et de la recristallisation. Les précurseurs sont versés dans un solvant choisi de telle sorte que leur concentration soit supérieure à leur limite de solubilité à température ambiante. La solution hétérogène obtenue est ensuite chauffée jusqu'à ébullition afin de dissoudre entièrement les précurseurs. Une fois la solution homogène, elle est refroidie lentement jusqu'à température ambiante. Lorsque la température diminue, la sursaturation de la solution est atteinte, ce qui a pour effet de provoquer la cristallisation de la pérovskite. La qualité des cristaux et leur taille dépendent en général de la vitesse de refroidissement.

Dans cette méthode, le choix du solvant est primordial et doit répondre à certains critères. Il faut d'abord veiller à ce que les solubilités des précurseurs dans le solvant soient comparables afin d'assurer leur co-précipitation. Le plus gros problème provient en général du sel d'halogénure de plomb qui est seulement soluble dans certains solvants organiques polaires. Dans le cas des pérovskites à base de PbI_2, le solvant le plus largement utilisé dans la méthode par refroidissement lent est l'acide iodhydrique HI en solution concentrée à 57% en masse dans l'eau. Ce solvant, introduit à notre connaissance par D. Mitzi *et al.*, permet de bien solubiliser le PbI_2 grâce à l'apport d'ions iodures en excès. Il permet aussi d'éviter la déprotonation des ions ammonium par H_2O [96]. La méthode par refroidissement est la principale utilisée à ce jour pour la synthèse de monocristaux de pérovskites RP de phase pure [13, 118].

3.5.2 Méthode par évaporation lente

La méthode par évaporation lente est la première méthode qui a été utilisée pour la synthèse de cristaux de pérovskites hybrides. Les précurseurs sont ici entièrement dissous à température ambiante, la sursaturation étant cette fois assurée par l'évaporation du solvant. Il est préférable d'avoir un solvant à faible température d'ébullition afin que le procédé ne

prenne pas trop de temps. Les solvants les plus utilisés sont l'acétonitrile [119], l'acétone [111] ainsi que le mélange de tétrahydrofurane et diéthyléther dans la publication pionnière de Calabrese *et al.* qui à notre connaissance a été un des premiers à rapporter la synthèse d'un monocristal de la pérovskite RP n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ grâce à cette méthode [29]. Cette technique de cristallisation a été remise récemment au goût du jour par Chinnambedu *et al.* qui ont pu synthétiser des cristaux millimétriques de pérovskites RP n = 1, 2 et 3 en utilisant le HI comme solvant (figure I.30).

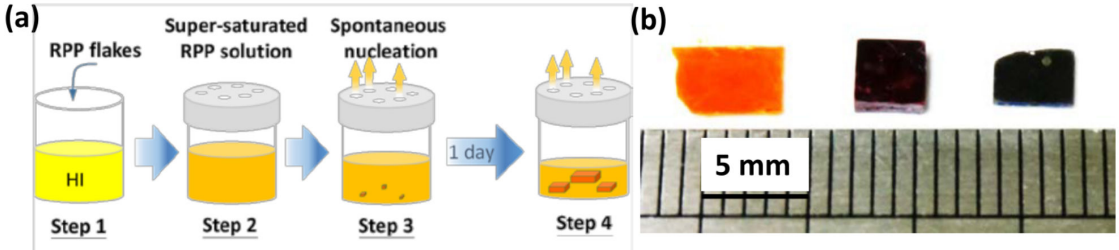


FIGURE I.30: (a) Principe de la synthèse de cristaux de pérovskite RP par évaporation lente (b) Photographie de pérovskites RP n = 1, 2 et 3 millimétriques. [23].

3.5.3 Méthode par diffusion interfaciale liquide-liquide

Plus originale, la méthode par diffusion liquide-liquide a été proposée par D. Mitzi *et al.* pour la synthèse de la pérovskite n=1 à base de chlorure de plomb $(PEA)_2PbCl_4$. Dans cette technique, le sel de chlorure de plomb $PbCl_2$ est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentrée HCl et la solution est versée dans un long tube placé à la verticale. Une solution du sel d'ammonium PEACl dans le méthanol est ensuite versée avec précaution en haut de la colonne, assez doucement pour éviter le mélange des deux liquides (figure I.31). Le méthanol étant un mauvais solvant pour le $PbCl_2$, sa diffusion lente dans la solution aqueuse provoque la cristallisation de la pérovskite à l'interface entre les deux liquides [24]. Cette méthode est bien adaptée dans le cas des pérovskites 2D n=1 car elle va favoriser la croissance de cristaux en forme de feuillets, la "réaction" se produisant à l'interface entre deux liquides. Elle paraît plus difficile à mettre en œuvre pour des cristaux RP de grand nombre n.

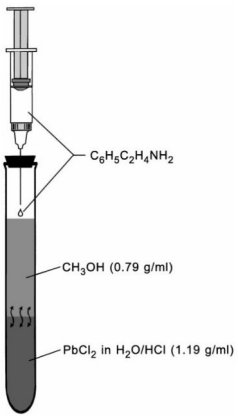


FIGURE I.31: Principe de la méthode de synthèse de monocristaux de pérovskites 2D par diffusion interfaciale liquide-liquide. [24]

4 Objectifs de la thèse

L'étude de la littérature sur les pérovskites hybrides 3D comme $MAPbI_3$, depuis leurs débuts en 2012 jusqu'à aujourd'hui, permet de discerner certains points ayant particulièrement favorisé leur développement fulgurant dans le photovoltaïque.

— L'élaboration de nouvelles méthodes de cristallisation et l'étude de monocristaux de pérovskites 3D ont été essentielles à la compréhension de leurs propriétés intrinsèques (mobilité des porteurs de charge, énergie de liaison de l'exciton,..).
— L'amélioration de la morphologie des couches a été essentielle à l'augmentation des rendements. En augmentant la taille des grains et la cristallinité des pérovskites, les équipes se sont de plus en plus rapprochées des performances intrinsèques du matériau.

Cependant les pérovskites hybrides 3D possèdent un défaut majeur : leur mauvaise stabilité. Les pérovskites hybrides 2D se sont révélées depuis le début de ma thèse comme une solution envisageable à ce problème. Ces pérovskites sont en effet bien plus stables que leurs cousines 3D, et leur structure admet de nombreuses variantes permettant d'ajouter de nouvelles fonctions ou propriétés. Cependant il reste à faire des découvertes concernant leurs propriétés intrinsèques. Pour que les pérovskites 2D connaissent le succès des pérovskites 3D, il est nécessaire de s'inspirer des avancées qui ont fait le succès de ces dernières. Ce sont ces avancées qui m'ont amené pendant ma thèse à tenter d'accomplir les objectifs suivants :

— Améliorer la qualité des couches minces de pérovskite 2D, travail encore peu développé jusqu'à présent dans la littérature.
— Élaborer des nouvelles méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskites 2D afin d'élargir le nombre de techniques existantes. Ces cristaux pourront être utilisés afin

d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés intrinsèques des pérovskites RP, et éventuellement de progresser dans les rendements grâce à l'élaboration de couches minces monocristallines.
— Profiter de la grande flexibilité chimique des pérovskites 2D pour apporter des nouvelles propriétés intéressantes.

Mon travail de thèse a consisté à répondre à ces différents objectifs. Ainsi le chapitre II sera consacré aux méthodes standards de synthèse et de caractérisation utilisées pendant ma thèse. Le chapitre III sera consacré à la cristallisation de pérovskites 2D n=1 et 2 et à l'élaboration d'une technique de synthèse de couches minces monocristallines. Enfin, le chapitre IV sera consacré à la fonctionnalisation d'une pérovskite 2D par un luminophore : la s-tétrazine.

Chapitre II

Synthèses standards et méthodes de caractérisation

Dans cette partie, nous détaillerons les protocoles de synthèse décrivant le savoir-faire déjà maîtrisé par l'équipe. Les protocoles de synthèse de nouveaux composés ou les nouvelles méthodes de cristallisation établis pendant la thèse seront décrits dans les chapitres suivants. Nous présenterons également les différentes méthodes de caractérisation optiques et structurales des matériaux employées dans le cadre de cette thèse.

1 Synthèse des précurseurs

Nous détaillerons dans cette partie la synthèse des sels d'ammonium servant à la réalisation des pérovskites hybrides de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec PEA = phényléthylammonium ($C_6H_5C_2H_4NH_3{}^+$) et MA = méthylammonium ($CH_3NH_3{}^+$).

1.1 Synthèse des sels de méthylammonium (MAX)

Les sels d'halogénure de méthylammonium sont préparés à partir d'une solution commerciale de méthylamine. Cette dernière étant un gaz, elle peut être achetée en solution dans l'eau, dans le méthanol ou dans l'éthanol. La synthèse du sel d'halogénure d'ammonium est faite en faisant réagir la méthylamine avec l'acide aqueux correspondant selon la réaction acido-basique suivante :

$$CH_3NH_2 + HX \longrightarrow CH_3NH_3X \tag{II.1}$$

Synthèse du sel iodé. Le protocole utilisé pour la synthèse du sel iodé CH_3NH_3I (MAI) est le suivant.

20 mL (40 mmol) d'une solution de méthylamine dans le méthanol (2 $mol.L^{-1}$, Sigma-Aldrich) sont versés dans un tricol de 250 mL. 100 mL d'éthanol sont ajoutés afin de diluer la solution. 10,5 mL (2 eq, 80 mmol) d'acide iodhydrique (HI) concentré (57% dans H_2O, stabilisée avec 1,5% H_3PO_2, Sigma-Aldrich) sont ensuite ajoutés goutte-à-goutte tout en

refroidissant le mélange dans un bain de glace à 0 °C. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures, puis le solvant est évaporé grâce à un évaporateur rotatif. Il est nécessaire de chauffer le bain de l'évaporateur rotatif à 60 °C afin d'éliminer efficacement l'eau. Si besoin, un excès d'éther diéthylique peut être ajouté afin de provoquer la précipitation de l'iodure de méthylammonium MAI. Le précipité est ensuite filtré sous vide et lavé trois fois à l'éther diéthylique. La poudre obtenue est en général jaunâtre à cause des traces de diiode I_2 provenant de la solution de HI.

MAI est ensuite recristallisé dans un mélange d'éthanol et d'éther diéthylique. La poudre est d'abord dissoute dans l'éthanol à température ambiante. De l'éther diéthylique est ensuite versé dans la solution jusqu'à provoquer la précipitation de la totalité du méthylammonium. Le mélange est porté à reflux et quelques gouttes d'éthanol sont en général ajoutées afin de dissoudre complètement le MAI. Lors du refroidissement des cristaux blancs précipitent. Ils sont ensuite filtrés sous vide, lavés à l'éther diéthylique puis mis à sécher sous vide à température ambiante. Le sel de méthylammonium sec ainsi obtenu est stocké dans un dessiccateur contenant du pentoxide de phopsphore P_2O_5 en attendant d'être utilisé pour une synthèse future.

Synthèse du sel chloré. Le protocole utilisé pour la synthèse du sel chloré CH_3NH_3Cl (MACl) est le suivant.

10 mL (80 mmol) d'une solution de méthylamine dans l'éthanol (33%, Sigma-Aldrich) sont versés dans un tricol de 100 mL. 20 mL d'éthanol sont ajoutés afin de diluer la solution. 13 mL (2 eq, 160 mmol) d'aide chlorhydrique (HCl) concentré (37 % dans H_2O) sont ensuite ajoutés goutte-à-goutte tout en refroidissant le mélange dans un bain de glace. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures, puis le solvant est évaporé à 60°C grâce à un évaporateur rotatif. Le précipité humide est lavé à l'éther diéthylique puis filtré sous vide. La poudre obtenue est ensuite recristallisée dans un mélange éthanol/éther diéthylique selon le protocole décrit ci-dessus.

1.2 Synthèse des sels de phényléthylammonium (PEAX)

Les sels d'halogénures de phényléthylammonium sont préparés à partir de l'amine commerciale pure. La synthèse est faite en faisant réagir la phényléthylamine avec l'acide aqueux correspondant selon la réaction acido-basique suivante :

$$C_5H_6C_2H_4NH_2 + HX \longrightarrow C_5H_6C_2H_4NH_3X \tag{II.2}$$

Synthèse du sel iodé. Le protocole utilisé pour la synthèse du sel iodé $C_5H_6C_2H_4NH_3I$ (PEAI) est le suivant.

8 mL (63,5 mmol) de phényléhylamine (99%, Sigma-Aldrich) sont dissous dans 300 mL d'éther diéthylique. 12,6 mL (1,5 eq, 95 mmol) de HI concentré (57%, stabilisé) sont ensuite versés goute-à-goutte tout en refroidissant le mélange dans un bain de glace. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures puis le précipité est filtré sous vide et lavé trois fois

à l'éther diéthylique. Le sel d'ammonium obtenu est en général jaunâtre à cause des traces de diiode I_2. La poudre est ensuite recristallisée dans un mélange éthanol/éther diéthylique selon un protocole identique à celui décrit ci-dessus pour le méthylammonium. Le sel de phényléthylammonium est finalement récupéré, séché sous vide et stocké dans un dessiccateur contenant du P_2O_5 en attendant d'être utilisé pour une synthèse future.

Synthèse du sel chloré. Le protocole utilisé pour la synthèse du sel chloré $C_5H_6C_2H_4NH_3I$ (PEACl) est le suivant. 8 mL (63,5 mmol) de phényléhylamine sont dissous dans 300 mL d'éther diéthylique. 10,6 mL (2 eq, 127 mmol) d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (37 % dans H_2O) sont ensuite versés goutte-à-goutte tout en refroidissant le mélange dans un bain de glace. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures puis le précipité est filtré sous vide et lavé trois fois à l'éther diéthylique. La poudre blanche obtenue est recristallisée, puis séchée selon le protocole précédent, et enfin stockée dans un dessiccateur contenant du pentoxide de phopsphore P_2O_5.

2 Synthèse des couches minces de pérovskite

La méthode de synthèse de couches minces de pérovskite de loin la plus répandue est le dépôt par enduction centrifuge, plus communément appelée "spin-coating". La synthèse se fait en deux étapes : d'abord les précurseurs sont mis en solution, puis ils sont déposés sur un substrat en les centrifugeant avec l'aide d'une tournette (spin-coater).

2.1 Dissolution des précurseurs

La chimie des solutions de sels d'halogénure de plomb est compliquée et ces derniers sont connus pour former une variété de complexes avec le solvant appelés solvatomorphes. Ces complexes peuvent former des colloïdes de taille et de forme différentes en fonction de la nature du solvant, mais aussi des cations présents en solution ainsi que de la concentration en halogénure [120–122]. La nature des colloïdes de PbI_2 et leur impact sur la synthèse des pérovskites seront discutés plus en détail dans le chapitre III.

Lors d'un dépôt par spin-coating, il est préférable de dissoudre les précurseurs dans un bon solvant. Il peut être en effet difficile d'obtenir une couche mince recouvrant la totalité du substrat si la concentration de la solution de précurseur est trop faible. Les trois solvants dans lesquels les sels d'halogénures de plomb possèdent la plus grande solubilité sont le diméthylsulfoxide (DMSO), le N,N-diméthylformamide (DMF) et la gamma-butyrolactone (GBL). La solubilité des sels peut cependant être très différente en fonction de la nature de l'halogène. Voici la liste des solvants généralement utilisés pour chaque halogénure de plomb :

— Pour le PbI_2 : DMF et GBL
— Pour le $PbBr_2$: DMF

— Pour le $PbCl_2$: DMF et DMSO

Les précurseurs sont mélangés selon les proportions stœchiométriques pour obtenir la pérovskite désirée. Les protocoles utilisés pour réaliser les solutions de précurseurs des pérovskites 2D présentées dans ce manuscrit sont décrits ci-dessous à titre indicatif. Les concentrations et les proportions des précurseurs peuvent différer dans la suite du manuscrit, ce qui sera indiqué le cas échéant.

2D iodées. Pour la pérovskite n=1 $(PEA)_2PbI_4$, les précurseurs sont mélangés selon la stœchiométrie 2 :1 (PEAI :PbI_2). En pratique, 199 mg (0,8 mmol) de PEAI et 184 mg (0,4 mmol) de PbI_2 (99%, Sigma-Aldrich) sont dissous dans 1 mL de DMF sec (99,8%, Sigma-Aldrich) ou de GBL sec (>99%, Sigma-Aldrich) afin d'obtenir une solution de précurseurs concentrée à 0,4 $mol \cdot L^{-1}$. La solution est ensuite mise dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 30 minutes jusqu'à ce que le mélange soit homogène. La solution obtenue est stable et peut être stockée pour des utilisations ultérieures.

Pour la pérovskite n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$, les précurseurs sont mélangés selon la stœchiométrie 2 :1 :2 (PEAI :MAI :PbI_2). En pratique, 498 mg (2 mmol) de PEAI, 159 mg (1 mmol) de MAI et 922 mg (2 mmol) de PbI_2 sont dissous dans 2 mL de GBL sec afin d'obtenir une solution de précurseurs concentrée à 1 $mol \cdot L^{-1}$ par rapport à la quantité totale de Pb^{2+}. La solution est ensuite mise dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 30 minutes jusqu'à ce que le mélange soit homogène. La solution obtenue est stable et peut être stockée pour des utilisations ultérieures.

Il est à noter que lorsque le solvant contient des traces d'eau, les sels de plomb peuvent avoir du mal à se solubiliser. Dans ce cas, il peut être nécessaire de chauffer la solution à 60°C pour avoir une solution homogène.

Pérovskites 2D bromées et chlorées. Pour la pérovskite $(PEA)_2PbCl_4$, 15,8 mg (0,1 mmol) de PEACl et 13,9 mg (0,05 mmol) de $PbCl_2$ (99,999%, Aldrich) sont dissous dans 1 mL de DMF sec afin d'obtenir une solution concentrée à 0,05 $mol \cdot L^{-1}$. Pour la pérovskite $(PEA)_2PbCl_2Br_2$, 15,8 mg (1 mmol) de PEACl et 18,4 mg de $PbBr_2$ (98%, Sigma-Aldrich) sont dissous dans 0,5 mL de DMF sec afin d'obtenir une solution concentrée à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$. Il est nécessaire de mettre les solutions dans un bain à ultrasons pendant 2 heures afin d'obtenir une solution homogène.

2.2 Dépôts par spin-coating

Une fois la solution de précurseurs prête, elle peut être utilisée pour le dépôt par spin-coating. La figure II.1 donne le protocole utilisé pour les couches minces synthétisées dans ce manuscrit. Un substrat préalablement nettoyé est fixé sur le porte-échantillon de la

tournette. La solution de précurseurs est ensuite déposée sur le substrat avec l'aide d'une micropipette. Le substrat est mis en rotation rapide (plusieurs milliers de tours par minute) par la tournette, ce qui emporte la solution par force centrifuge. Un film mince et régulier se forme alors sur le substrat. La pérovskite cristallise ensuite grâce à l'évaporation du solvant lors de la phase de recuit.

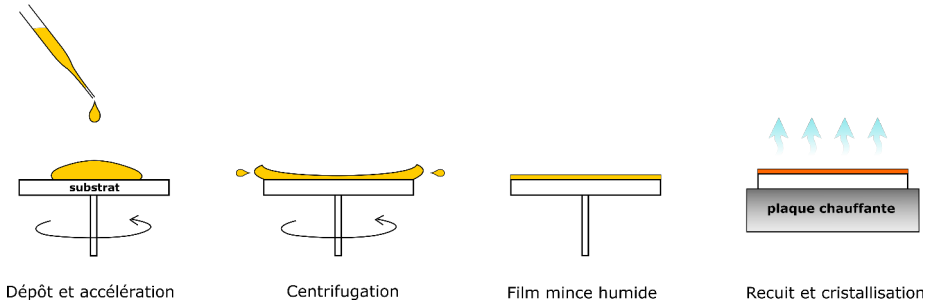


FIGURE II.1: Schéma du principe de déposition par spin-coating

L'épaisseur finale de la couche mince de pérovskite dépend essentiellement de la concentration de la solution de précurseurs et de la viscosité du solvant, ainsi que de la vitesse de rotation dans une moindre mesure. La plupart des dépôts ont été réalisés avec la technique de "dépôt dynamique" qui consiste à déposer la solution de précurseurs pendant la phase d'accélération du substrat par la tournette. Cette technique permet une meilleure reproductibilité que la technique de "dépôt statique" qui consiste à déposer la solution avant la mise en rotation.

Une solution de $(PEA)_2PbI_4$ dans le DMF concentrée à 0,4 mol $\cdot$ L^{-1} donnera une couche mince de pérovskite de 300 nm avec les paramètres suivants : vitesse de rotation de 2000 tours par minutes (rpm), accélération de 500 $rpm.s^{-2}$, temps de rotation de 30 secondes, volume déposé 50 μL. Le film mince de solution obtenu, appelé film mince "humide", est ensuite recuit à 80 $^\circ$ C pendant 5 minutes afin de faire cristalliser la pérovskite.

Une solution de $(PEA)_2PbI_4$ dans le GBL concentrée à 0,4 mol $\cdot$ L^{-1} donnera une couche mince de pérovskite de 400 nm avec les même paramètres. La couche mince obtenue est plus épaisse que celle faite avec le DMF car la viscosité du GBL est plus importante.

Il est important de bien préparer ses substrats avant de procéder au spin-coating. En effet les poussières ou les polluants adsorbés à la surface du substrat peuvent provoquer des trous ou des bosses dans la couche mince déposée. De plus, si l'on veut obtenir un film mince recouvrant la totalité du substrat il est essentiel d'augmenter la mouillabilité de ce dernier. Pour cela les substrats en quartz utilisés pendant ma thèse ont subi plusieurs phases de nettoyage avant utilisation : un premier nettoyage dans l'acétone, puis un deuxième dans l'éthanol, chacun pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons. Enfin les substrats sont mis dans une solution de KOH à 10% en masse dans l'éthanol pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons avant d'être rincés à l'eau et séchés sous flux d'air. Le traitement au KOH

permet de déprotoner les liaisons pendantes [-O-H] à la surface du quartz, ce qui permet d'augmenter fortement sa mouillabilité. Cette dernière étape peut être remplacée par un traitement sous plasma UV/Ozone (plasma cleaner) pendant 5 minutes.

3 Méthodes de caractérisation optiques

3.1 Spectroscopie UV/Visible

3.1.1 Mesures d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption UV/Visible est une des techniques les plus largement utilisées pour caractériser les matériaux solides ou les molécules en solution. Elle permet d'étudier comment un rayonnement électromagnétique se comporte lorsqu'il traverse un échantillon et d'en déduire des informations sur ses transitions électroniques. Expérimentalement, un faisceau de lumière incident d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ est envoyé à travers un échantillon. L'intensité lumineuse transmise I_t est mesurée pour chaque longueur d'onde incidente λ. On définit la transmittance T comme le rapport entre intensité lumineuse transmise I_t et initiale I_0. La capacité de l'échantillon à absorber un rayonnement incident à une longueur d'onde donnée est appelée absorbance A ou densité optique (DO), et est définie par la relation suivante :

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0} \tag{II.3}$$

On appelle alors spectre d'absorbance la courbe donnant A en fonction de la longueur d'onde incidente λ. Les spectres d'absorbance présentés dans ce manuscrit ont été faits à température ambiante avec un spectrophotomètre UV/Visible Lambda 950 de la marque Perkin-Elmer. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe au tungstène pour le spectre visible complétée par une lampe au deutérium pour le spectre ultra-violet (UV). La longueur d'onde du faisceau incident est sélectionnée grâce à un monochromateur puis ce faisceau passe à travers une lame semi-réfléchissante permettant d'envoyer la même intensité I_0 dans la voie de référence et dans la voie de mesure. Des photodétecteurs identiques permettent alors de mesurer I_0 et I_t en fonction de la longueur d'onde (figure II.2).

Absorption dans les semi-conducteurs

Dans le cas des semi-conducteurs, nous avons vu dans le chapitre I que les photons incidents sont absorbés lorsque leur énergie est supérieure à l'énergie du gap. Lorsque cela se produit, un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction. La bande de conduction formant un continuum d'états, il existe aussi un continuum d'énergies de photon $h\nu$ capables d'être absorbées par le matériau tant qu'ils vérifient la relation $h\nu > E_g$ (voir partie chapitre I 3.2).

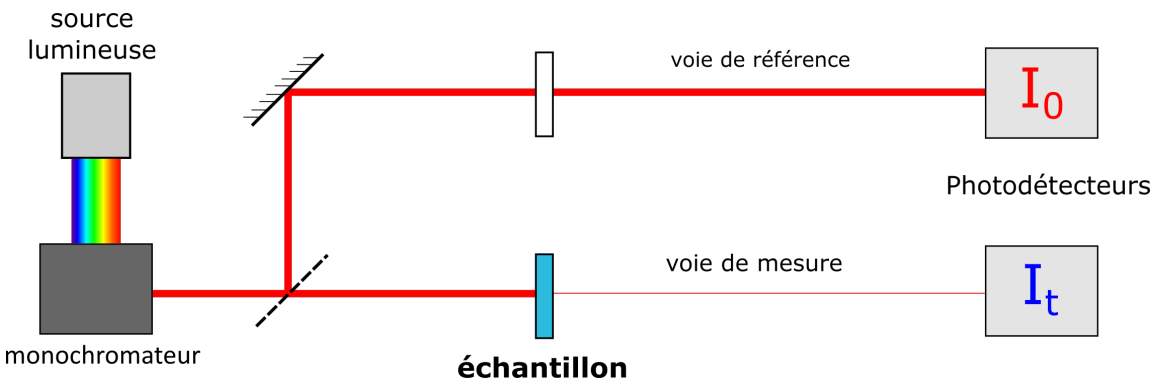


FIGURE II.2: Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie d'absorption UV/Visible.

Les effets excitoniques modifient la densité d'état et ajoutent des niveaux à plus basse énergie que le gap. Cela se traduit dans le spectre d'absorbance par un ou plusieurs pics excitoniques relativement fins et situés à plus grande longueur d'onde que le front d'absorption. Dans le cas des pérovskites hybrides 2D de type $(R-NH_3)_2PbI_4$, seul le pic correspondant à l'état 1s de l'exciton peut être discerné à température ambiante (figure II.3). Les longueurs d'onde mises en jeu dans le cadre des pérovskites hybrides halogénées sont généralement comprises dans le vert pour les pérovskites 2D iodées comme $(PEA)_2PbI_4$, le bleu pour les pérovskites 2D bromées comme $(PEA)_2PbBr_4$ et dans le proche ultra-violet pour les pérovskites 2D chlorées comme $(PEA)_2PbCl_4$.

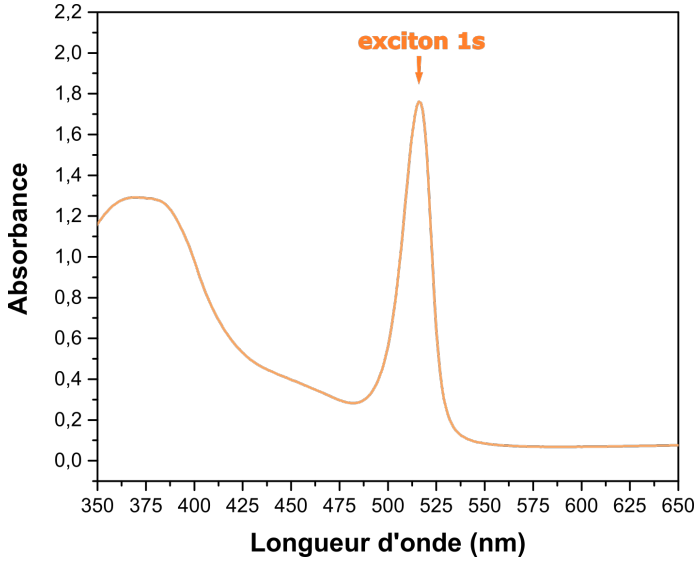


FIGURE II.3: Spectre d'absorbance d'une couche mince de 400 nm d'épaisseur de la pérovskite hybride $(PEA)_2PbI_4$.

Absorption dans les molécules

Dans le cas des molécules, les spectres d'absorbance ont une apparence assez différents de ceux des semi-conducteurs. Les états d'énergies dans lesquels la molécule peut se placer sont représentés dans un diagramme de Perrin-Jablonski (figure II.4 (a)). L'état fondamental S_0 est l'état d'énergie le plus bas de la molécule. Lorsque la transition est autorisée par les règles de sélection, l'absorption d'un photon d'énergie suffisante peut exciter la molécule depuis S_0 jusqu'à l'un des niveaux vibrationnels du premier état S_1. Cette transition correspond généralement au passage de la plus haute orbitale occupée (HOMO) à la plus basse orbitale vacante (LUMO) de la molécule. Si la transition est autorisée, la molécule peut aussi absorber un photon d'énergie plus élevée et être promue dans un des niveaux vibrationnels du deuxième état excité S_2. Les spectres d'absorbance des molécules sont en conséquence constitués de plusieurs bandes d'absorption relativement larges correspondant aux différentes transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ et $S_0 \longrightarrow S_2$ (figure II.4 (b)).

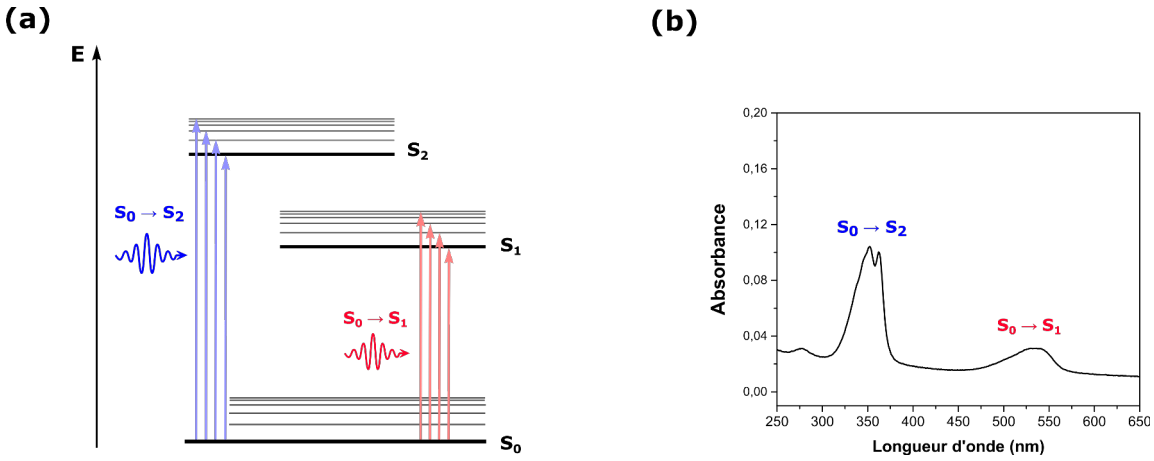


FIGURE II.4: (a) Diagramme de Perrin-Jablonski présentant les procédés d'absorption de photons dans le cas d'une molécule. (b) Spectre d'absorbance d'une couche mince de dialcoxytétrazine.

3.1.2 Mesures de réflectivité spéculaire

Le spectrophotomètre UV/Visible Lambda 950 utilisé pendant ma thèse est aussi pourvu d'un module permettant de mesurer la réflectance spéculaire d'un échantillon. Le principe de la mesure de réflectivité est de manière générale le même que pour la mesure d'absorption optique, sauf qu'ici c'est l'intensité réfléchie et non transmise qui est mesurée. Un faisceau incident de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 est envoyé sur un échantillon. Le faisceau possède un certain angle θ fixé par l'opérateur par rapport à la normale de l'échantillon. Un photodétecteur placé avec le même angle θ par rapport à la normale de l'échantillon mesure alors l'intensité de la lumière réfléchie spéculairement I_r. L'appareil calcule ensuite la réflectance R définie comme le ratio entre l'intensité lumineuse réfléchie I_r et l'intensité

lumineuse incidente : $R = \frac{I_r}{I_0}$ (figure II.5). Elle est généralement donnée en %. On peut repérer sur le spectre de réflectivité spéculaire de $(PEA)_2PbI_4$ une signature spécifique de la transition excitonique (figure II.6) apparaissant sous la forme d'une résonance centrée à 524 nm.

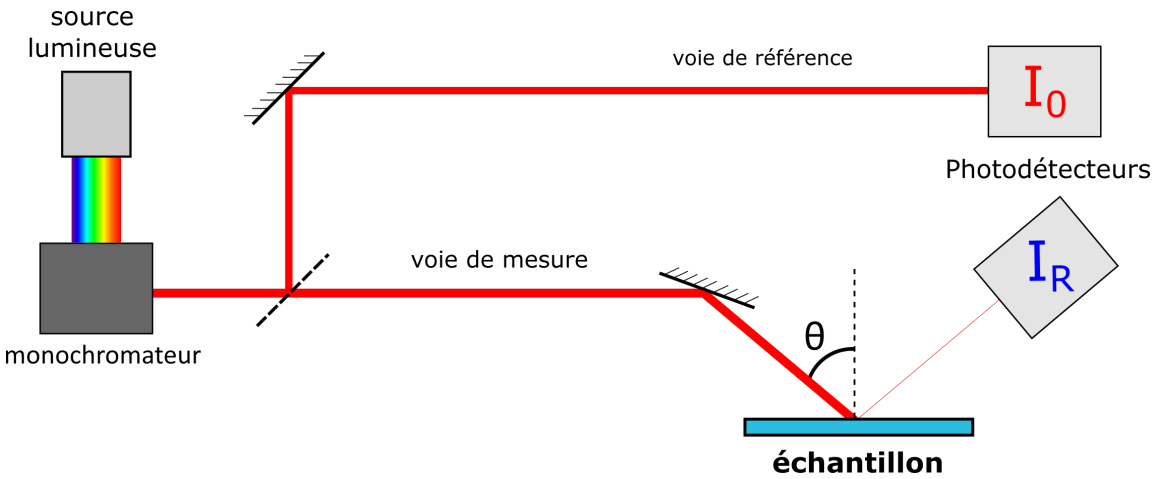


FIGURE II.5: Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie de réflectivité spéculaire.

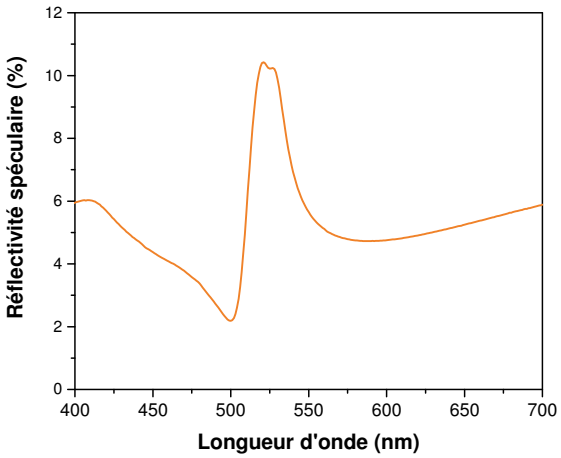


FIGURE II.6: Exemple de spectre de réflectivité spéculaire d'une couche mince de 400 nm d'épaisseur de la pérovskite hybride $(PEA)_2PbI_4$.

3.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les techniques de spectroscopie de photoluminescence sont extrêmement intéressantes lorsqu'on travaille avec des composés pouvant émettre de la lumière. Elles permettent de donner des informations supplémentaires par rapports aux techniques de spectroscopie d'absorption UV/Visible car elles donnent accès à des informations sur la manière dont les charges photo-générées se recombinent.

3.2.1 Principe de la photoluminescence

Photoluminescence dans les semi-conducteurs. Nous avons vu dans le chapitre I que lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon incident d'énergie supérieure à son gap, il se forme une paire électron-trou liée par interaction coulombienne appelée exciton. Après l'absorption d'un photon à la longueur d'onde $\lambda_{emission}$ le processus de retour à l'équilibre se déroule en 2 étapes. Il se produit d'abord un phénomène rapide de thermalisation au cours duquel l'électron et le trou se relaxent en bas de la bande de conduction (respectivement en haut de la bande de valence) par des mécanismes non-radiatifs de temps caractéristique τ_e pour l'électron et τ_h pour le trou (figure II.7 (a)). τ_e et τ_h sont très courts devant la durée de vie radiative de l'exciton τ_{rad}. Une fois la thermalisation en bas de bande faite, l'exciton se recombine radiativement en émettant un photon : c'est la photoluminescence. Ainsi, lorsque la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$ est excitée au-dessus de son gap à 325 nm, une raie fine et intense correspondant à l'état 1s de l'exciton peut être observée (figure II.7 (b)).

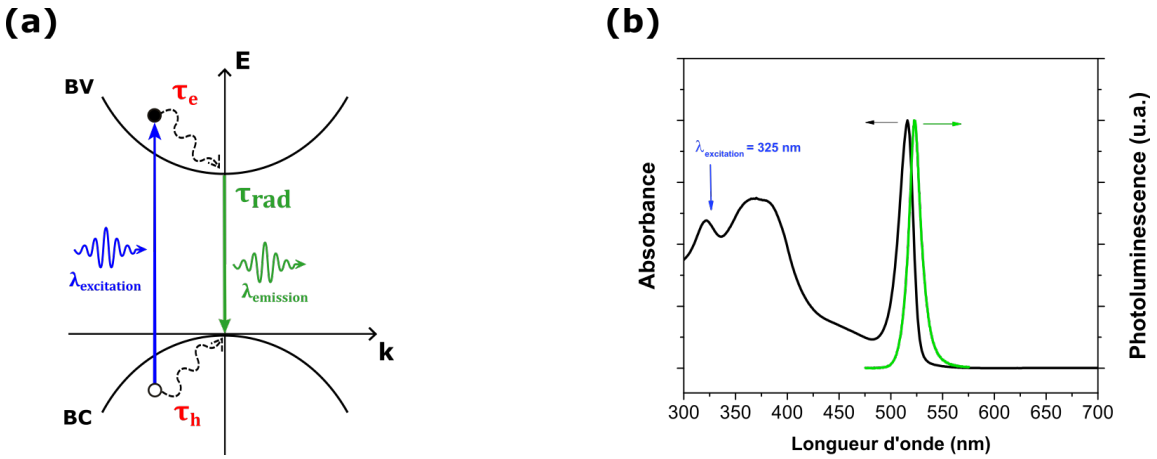


FIGURE II.7: (a) Schéma présentant le principe de la photoluminescence dans un semi-conducteur. (b) Spectre d'émission (vert) et d'absorbance (noir) d'une couche mince de la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$. Excitation 325 nm.

Fluorescence et phosphorescence dans les molécules. La figure II.8 représente le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski d'une molécule possédant deux états excités singulets S_1 et S_2. Les transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ et $S_0 \longrightarrow S_2$ sont considérées comme autorisées par

les règles de sélection. Après l'absorption d'un photon, la molécule relaxe très rapidement dans le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité via des mécanismes non-radiatifs (flèches pointillées noires). Si le taux de recombinaison radiatif est suffisamment grand devant le taux de recombinaison non-radiatif, la molécule peut se désexciter en émettant un photon : c'est la fluorescence. Dans le cas du deuxième état excité S_2, la molécule peut transférer son énergie de manière non-radiative vers les niveaux vibrationnels du premier état excité S_1. Ce mécanisme est appelé conversion interne et peut être à l'origine de l'extinction de la fluorescence ("quenching") de la transition $S_2 \longrightarrow S_0$ si le taux de conversion interne est plus grand que le taux de recombinaison radiative. C'est notamment le type de situation rencontré pour les molécules de tétrazine (voir chapitre IV partie 2.1). La molécule se désexcite ensuite depuis le niveau vibrationnel le plus bas de l'état S_1 vers un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental S_0 en émettant un photon de fluorescence.

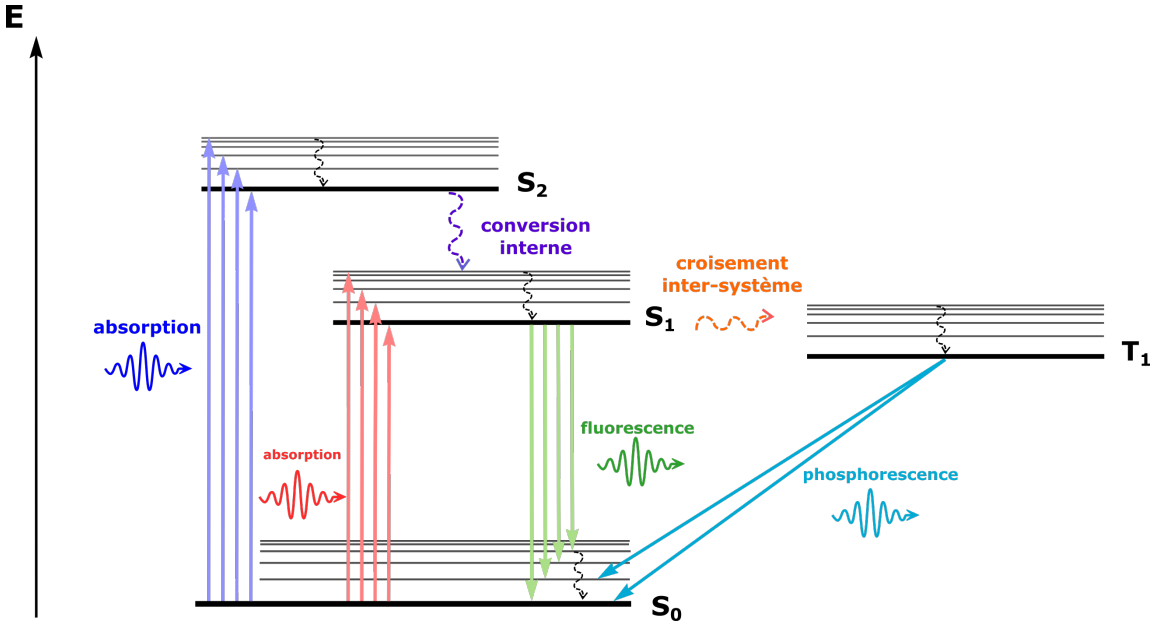


FIGURE II.8: Diagramme de Perrin-Jablonski représentant les différents mécanismes de luminescence moléculaire. Les flèches pleines représentent des mécanismes d'absorption ou d'émission de photons. Les flèches en pointillés représentent des mécanismes non-radiatifs.

Enfin, la molécule peut transférer son énergie vers l'un des niveaux vibrationnels de l'état triplet T_1. Ce mécanisme non-radiatif est appelé croisement inter-système. Après relaxation vibrationnelle vers le niveau le plus bas de l'état T_1, la molécule peut se désexciter en émettant un photon. La transition $T_1 \longrightarrow S_0$ est normalement interdite par la règle de sélection concernant la conservation du moment angulaire de spin. Son taux de recombinaison radiative est donc très petit comparé aux taux de recombinaison radiative des transitions permises. Le mécanisme de luminescence est alors plus lent, et est appelé phosphorescence.

3.2.2 Montage de spectroscopie de PL

La spectroscopie de PL permet de mesurer le spectre de PL d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde en excitant à une certaine longueur d'onde fixée. Le spectre présenté dans la figure II.7 (b) est un exemple de spectre de PL. La plupart des spectres de PL faits pendant ma thèse ont été réalisés à température ambiante au LAC avec l'aide de Hiba Diab, doctorante au LAC, et Géraud Delport, Post-doctorant au LAC. Certains spectres de couches minces du chapitre IV ont été réalisés au PPSM avec l'aide d'un spectrofluoromètre FLUOROLOG de la marque HORIBA.

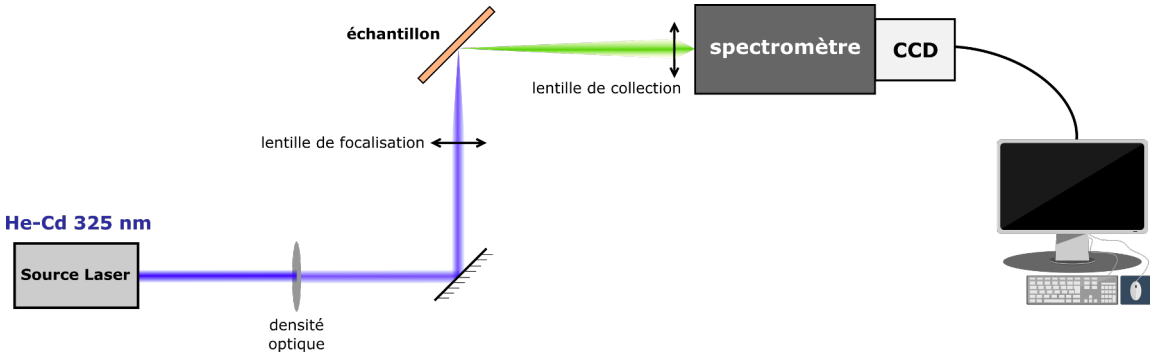


FIGURE II.9: Montage expérimental de spectroscopie de PL utilisé au LAC. Excitation en source laser continue He-Cd à 325 nm.

Les échantillons synthétisés, soit sous la forme de couches minces soit sous la forme de cristaux, sont placés sur un porte-échantillon situé à la distance focale d'une lentille de focalisation. Les échantillons sont excités avec une source laser continue He-Cd à 325 nm dont la puissance peut être modulée par une densité optique. La PL est ensuite récupérée et focalisée avec une lentille de collection (Spectrapro 2500i, Princeton Instrument Compagny). Dans le spectromètre, la PL est décomposée en ses composantes spectrales grâce au réseau comportant 150 traits/mm. L'intensité de la PL en fonction de la longueur d'onde est ensuite collectée par une caméra CCD (Pixis :100B Ropers Scientific) et enfin transmise à l'ordinateur.

Le montage du FLUOROLOG utilisé au PPSM est très semblable, la seule différence provenant de la source qui est, dans ce cas, une lampe au Xénon émettant de la lumière blanche. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée grâce à un monochromateur à double réseau. Dans ce montage la puissance d'excitation est en générale plus faible qu'avec la source laser du LAC. Cependant il présente l'avantage de pouvoir moduler la longueur d'onde de la source, ce qui permet de faire des mesures de spectroscopie d'excitation de la PL (PLE).

3.2.3 Montage de spectroscopie de PLE

La spectroscopie de PLE permet de mesurer l'intensité de PL qu'émet un échantillon à une longueur d'onde de détection fixée λ_{det}, tout en faisant varier la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}. λ_{det} est choisie de façon à correspondre à une émission de PL caractéristique de l'échantillon. La figure II.10 représente le principe de la PLE pour un semi-conducteur. Le matériau absorbe le rayonnement incident de longueur d'onde λ_{exc}, ce qui crée une paire électron-trou. L'électron et le trou se relaxent ensuite en bas de la BC et en haut de la BV respectivement par des mécanismes non-radiatifs de thermalisation avant de se recombiner en émettant un photon à longueur d'onde λ_{det}.

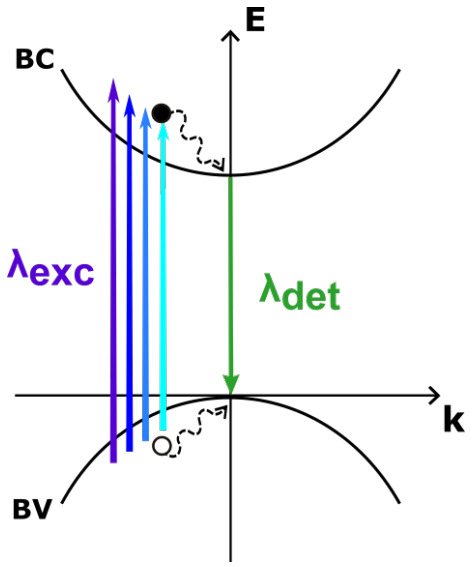


FIGURE II.10: Principe de la spectroscopie de PLE dans le cas d'un semi-conducteur.

La PLE permet d'identifier quels sont les mécanismes à l'origine d'une certaine bande d'émission. Si la relaxation non-radiative est très rapide devant la recombinaison radiative à λ_{det}, le spectre de PLE sera semblable au spectre d'absorption. Cependant il apporte des informations complémentaires par rapport à ce dernier car il peut mettre en évidence des relaxations d'un état d'énergie vers un autre état d'énergie du système. Par exemple, la figure II.11 présente le cas d'une molécule possédant deux états excités S_1 et S_2. λ_{det} est fixé à une longueur d'onde correspondant à la transition $S_1 \longrightarrow S_0$. Si le taux de conversion interne est très rapide devant la recombinaison radiative $S_1 \longrightarrow S_0$, une émission de fluorescence pourra être détectée à λ_{det} lorsque la molécule est excitée à la longueur d'onde λ_{exc2}. Le spectre de PLE à λ_{det} affichera donc deux bandes correspondant aux états S_1 et S_2, ce qui permettra de mettre en évidence l'efficacité de la conversion interne dans la molécule. La PLE sera notamment utilisée dans le chapitre IV qui est consacré à l'étude d'un système pérovskite-luminophore.

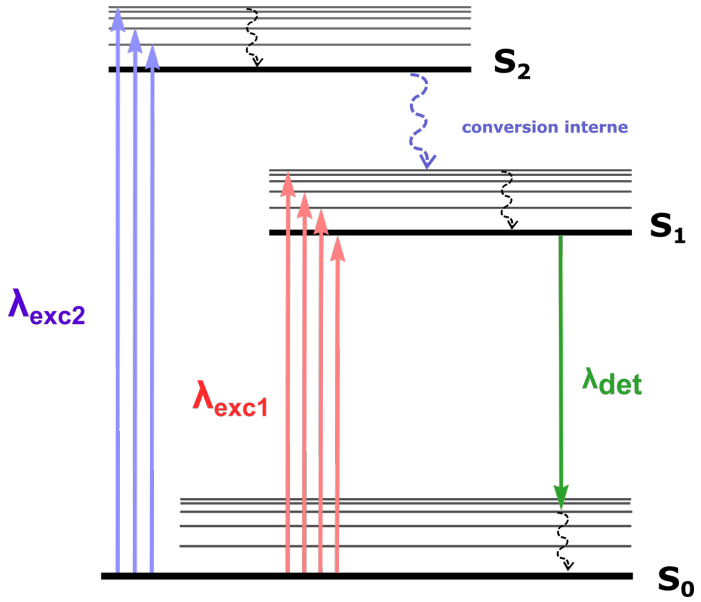


FIGURE II.11: Principe de la spectroscopie de PLE dans le cas d'une molécule.

Les spectres de PLE faits pendant ma thèse ont été réalisés à température ambiante au PPSM avec l'aide d'un spectrofluoromètre FLUOROLOG de la marque HORIBA. Un monochromateur situé après la lampe au Xénon permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} depuis l'UV jusque dans le visible. La longueur d'onde de détection λ_{det} est ensuite sélectionnée par un deuxième monochromateur placé juste avant un détecteur. Ainsi, pour une gamme de λ_{exc} déterminée par l'opérateur, l'intensité de la PL à λ_{det} est mesurée. Les données sont enfin transmises à l'ordinateur.

3.2.4 Montage de micro-PL

Les montages de PL du LAC et du PPSM permettent de mesurer le signal de PL émis en moyenne sur la surface de l'échantillon excitée par la source ("spot"). Dans le montage du PPSM, la taille du spot est de l'ordre du mm^2. Dans le montage du LAC présenté en figure II.9 la lentille de focalisation permet de sonder une surface plus petite de l'ordre de la centaine de μm^2. Cependant lorsque l'échantillon présente de nombreuses inhomogénéités de PL, comme c'est le cas typiquement pour les pérovskites RP, il peut être utile de sonder une surface encore plus petite. La microscopie de PL confocale permet de focaliser le faisceau d'excitation sur une très petite surface de l'ordre de quelques μm^2 grâce à un objectif de microscope de fort grandissement. De plus, en montant l'échantillon sur un porte-échantillon capable de se mouvoir dans le plan (xy), il est possible de faire des cartographies de PL. L'expérience de micro-PL du LAC a été montée par Géraud Delport dans le cadre de son post-doctorat. La micro-PL est particulièrement utile pour étudier des pérovskites RP pouvant présenter plusieurs phases dans un seul et même échantillon.

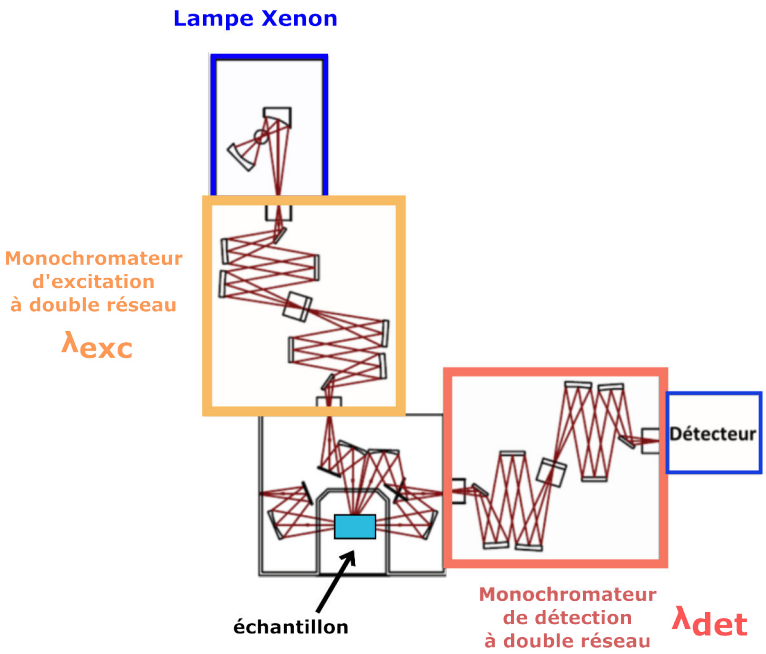


FIGURE II.12: Schéma du spectrofluoromètre commercial FLUOROLOG utilisé au PPSM.

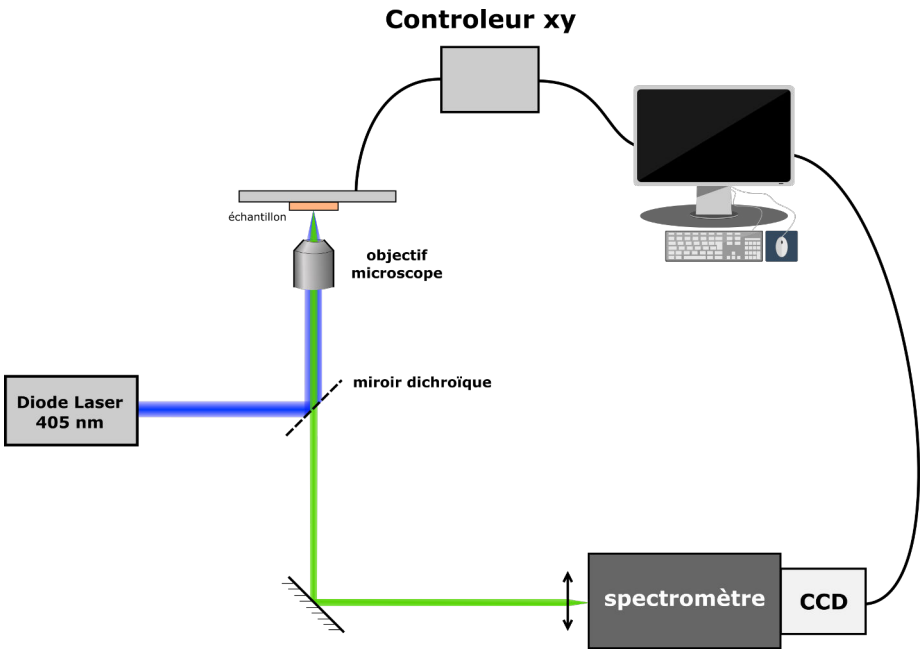


FIGURE II.13: Montage expérimental de microscopie de PL confocale utilisée au LAC.

Dans le montage de micro-PL utilisé au LAC, les échantillons sont excités avec une diode laser à 405 nm. Le faisceau d'excitation est ensuite focalisé très précisément sur l'échantillon grâce à un objectif de microscope à fort grossissement (x40). La taille du spot laser est de l'ordre du μm^2. Le porte-échantillon peut de plus être déplacé avec des vis micrométriques motorisées permettant de focaliser le faisceau sur une zone particulière de l'échantillon avec une précision de 0,5μm. La PL émise par l'échantillon est ensuite collectée par l'objectif de microscope, puis passe à travers le miroir dichroïque. Ce miroir réfléchit sélectivement la longueur d'onde d'excitation (ici 405 nm) et transmet les autres longueurs d'onde. Il permet de filtrer le faisceau de la diode laser de façon à ne détecter que la PL de l'échantillon. Cette dernière est enfin décomposée en ses composantes spectrales dans le spectromètre muni d'un monochromateur et collectée par la CCD.

Avec ce montage de micro-PL il est possible de faire une cartographie de l'intensité de la PL à une longueur d'onde de détection fixée en tout point de l'échantillon. De plus grâce au monochromateur il est aussi possible de faire un spectre en longueur d'onde en chaque point de l'échantillon. Ce montage sera particulièrement utile pour détecter les changements locaux de phases de pérovskite RP qui seront présentés dans le chapitre III.

3.2.5 PL résolue en temps

La PL résolue en temps a été utilisée dans le cadre de l'étude des transferts d'énergie dans un système pérovskite-luminophore présentée dans le chapitre IV. Cette technique de spectroscopie permet d'accéder aux dynamiques de relaxation des états émissifs d'un luminophore ou des porteurs de charge d'un semi-conducteur. Le principe de cette technique est de mesurer le déclin au cours du temps de la luminescence à une longueur d'onde fixée grâce à la méthode dite de comptage de photons uniques ("Time-Correlated Single Photon Counting"). Dans cette méthode, l'échantillon est excité avec un laser pulsé possédant une certaine fréquence de répétition f_{rep} généralement de l'ordre du MHz. La durée du pulse doit être très courte (de l'ordre de la picoseconde) car c'est en partie ce qui va déterminer la résolution temporelle de la mesure. L'idée de la méthode de comptage de photons uniques est de détecter au maximum un photon émis par l'échantillon à chaque pulse d'excitation et de mesurer son retard temporel Δt par rapport au pulse. En comptant les photons émis en fonction de Δt pour un très grand nombre de cycles d'excitation/relaxation, il est possible de reconstruire sous la forme d'un histogramme le déclin temporel de la luminescence de l'échantillon [123].

Le laser de pompe Ti :Saphir émet à 990 nm avec une fréquence de répétition $f =$ 80 MHz. La fréquence de répétition est ajustée en fonction de l'échantillon par un dispositif opto-électronique appelé "pulse picker" qui permet de supprimer certains pulses. Considérant les temps de décroissance étudiés dans cette thèse, la fréquence de répétition est typiquement réduite à 4 MHz, ce qui correspond à un pulse tous les 250 ns. La longueur d'onde du laser de pompe est enfin divisée par deux (495 nm) avec un amplificateur paramétrique afin d'exciter l'échantillon à une énergie supérieure à son gap. Un miroir semi-

réfléchissant divise ensuite le faisceau laser incident en deux. Le premier faisceau est détecté par une photo-diode, ce qui fixe le temps de départ du pulse t_{start}. Le deuxième faisceau excite l'échantillon qui émet de la PL. Un photon est alors détecté avec un certain retard par un photomultiplicateur, ce qui fixe le temps t_{stop}. La carte d'acquisition compte alors un photon pour le retard $\Delta t = t_{stop} - t_{start}$ et l'opération est répétée sur un très grand nombre de pulses afin de remplir l'histogramme et d'obtenir *in fine* la décroissance de l'intensité de PL au cours du temps.

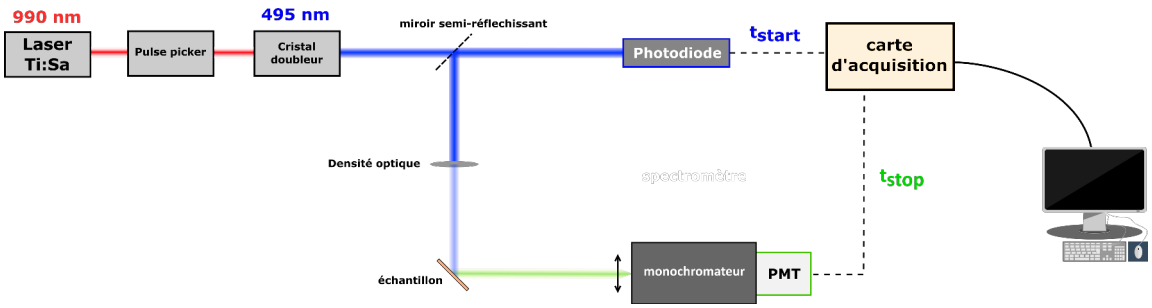


FIGURE II.14: Montage expérimental de spectroscopie de PL résolue en temps utilisé au PPSM.

Dans la réalité, le compteur de photons uniques possède un certain temps mort de quelques dizaines de nanosecondes après la détection d'un photon. À cause de ce temps mort, il est nécessaire de diminuer grandement le flux de photons émis par l'échantillon afin de ne pas "manquer" des photons qui auraient été émis mais non comptés. Ce phénomène a tendance à déformer les histogrammes de comptage de photons, et porte le nom d'effet "d'empilement". En pratique, le flux de photons émis par l'échantillon est réduit en diminuant la puissance d'excitation grâce à une densité optique. Le taux de comptage, défini comme le nombre de photons détectés par secondes, est diminué jusqu'à atteindre au maximum 5% du taux de répétition du laser, ce qui correspond à environ 1 photon émis tous les 20 pulses de laser. Grâce à cela, la probabilité que deux photons soient émis dans un même pulse est très faible. Dans notre montage, cela correspond à un taux de comptage au maximum de 200 kHz (2.10^5 coups par secondes) ; ce qui rend nécessaire des temps d'acquisition de plusieurs minutes afin d'avoir assez de points dans l'histogramme.

4 Méthodes de caractérisation structurales

4.1 Diffraction des rayons X

4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour caractériser les solides cristallins. Elle permet de déterminer la manière dont sont agencés les atomes dans un matériau cristallin, qu'il soit hybride ou moléculaire, voire de déterminer précisément

la position dans l'espace de chaque atome. On parle dans ce cas de résolution de structure cristalline.

La DRX se base sur le principe de diffraction d'une onde électromagnétique. Un rayonnement électromagnétique dirigé vers un solide cristallin peut être diffusé de manière élastique et dans toutes les directions par les nuages électroniques des atomes : c'est la diffusion Rayleigh. Or, la longueur d'onde du rayonnement diffusé dans le cas des rayons X est typiquement de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques (de l'ordre de l'Angström). Il se produit donc des interférences constructives et destructives entre les ondes diffusées : c'est la diffraction. Ce phénomène crée alternativement des zones à faible densité de photons X diffusés séparées par des zones à forte densité de photons X diffusés qu'on appelle pics de diffraction. Ces pics de diffraction seront caractéristiques de la longueur d'onde de la source X incidente et de la distance inter-atomique.

La position des pics de diffraction est déterminée grâce à la loi de Bragg. On considère un solide cristallin parfait dont les atomes sont agencés selon des plans séparés par une distance d appelée distance inter-réticulaire (figure II.15). Un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur le cristal avec un angle θ par rapport à la surface des plans d'atomes. La géométrie nous donne des interférences constructives lorsque la différence de marche, égale à $2d\sin\theta$, est égale à la longueur d'onde incidente multipliée par un entier p. C'est la loi de Bragg qui s'écrit :

$$2d\sin\theta = p\lambda \ ; \ p \ entier \tag{II.4}$$

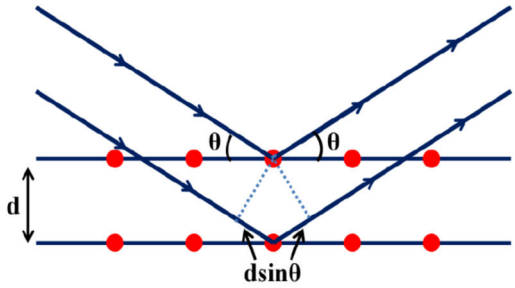


FIGURE II.15: Principe de la diffraction des rayons X par un solide cristallin

Lorsqu'un faisceau X vérifie la condition de Bragg $2d\sin\theta = p\lambda$, des pics de diffraction pourront être observés selon des angles 2θ par rapport à la direction du faisceau incident pour chaque entier p. p est appelé l'ordre de diffraction et l'ensemble de ces pics de diffraction correspond à une même famille de plans réticulaires parallèles entre eux.

4.1.2 DRX de poudre

La diffraction des rayons X de poudre permet de caractériser la nature cristalline d'un solide. Cette technique se base sur la loi de Bragg vue dans le paragraphe précédent. Lorsqu'un faisceau X est envoyé sur un cristal avec un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon, celui-ci réfléchit de manière sélective le rayonnement selon un angle 2θ. Cela se produit seulement pour les valeurs de θ vérifiant la condition de Bragg citée plus haut. Dans le cas d'un matériau polycristallin, l'échantillon est composé d'un grand nombre de cristallites orientés aléatoirement par rapport à la surface de l'échantillon. Un pic de diffraction peut être observé à chaque fois que la condition de Bragg est vérifiée, et ce pour chaque cristallite (figure II.16). Cela donne une série de pics de diffraction pour toutes les distances inter-réticulaires d du solide. L'intensité de ces pics de diffraction dépend du pouvoir de diffraction de chaque plan réticulaire, et on peut tracer cette intensité en fonction de chaque angle 2θ. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de diffraction ou diffractogramme de poudre, et est caractéristique de la phase cristalline.

En pratique, l'expérience est réalisée avec un diffractomètre dans le mode "θ - 2θ". L'échantillon présentant une surface horizontale et immobile est placée dans un diffractomètre. Un tube à rayons X balaye la surface de l'échantillon selon un angle θ. Un détecteur à rayons X faisant un angle 2θ par rapport à la direction du rayonnement incident est placé dans le même plan vertical que le tube X. Le détecteur et le tube bougent symétriquement afin de détecter les pics de diffraction. Dans ce type de méthode, en conséquence de la loi de Bragg, des pics de diffraction ne sont détectés que pour des plans réticulaires situés dans le plan horizontal de la mesure.

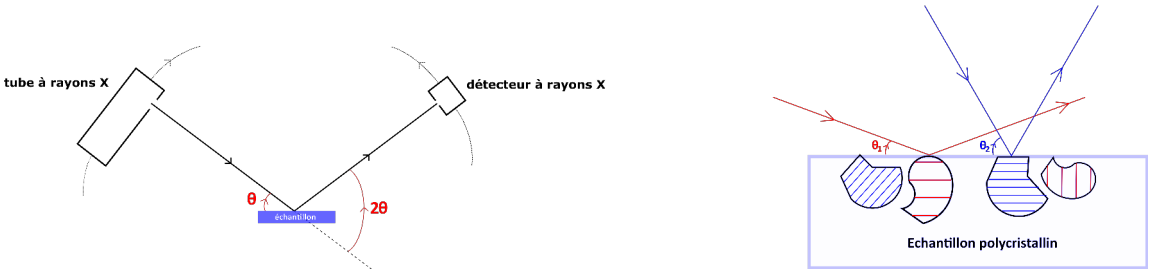


FIGURE II.16: Principe de la diffraction des rayons X sur poudre avec une mesure en mode "θ - 2θ".

Préparation de l'échantillon. En théorie, l'échantillon doit être constitué d'un nombre "infini" de cristallites orientés aléatoirement si l'on veut détecter tous les pics de diffraction. En effet dans ces conditions, il y aura toujours un très grand nombre de cristallites vérifiant la condition de Bragg pour un certain θ. Il suffit alors de balayer tous les θ afin d'obtenir toutes les distances inter-réticulaires. Dans la réalité, tous les cristallites ne sont pas toujours orientés aléatoirement.

Dans le cas des couches minces polycristallines, le solide peut être texturé, c'est-à-dire que la mise en forme en couche mince a imposé une certaine orientation aux cristallites. Dans ce cas, la condition de Bragg $2d\sin\theta = p\lambda$ ne peut être vérifiée que pour une seule famille de plans réticulaires et le diffractogramme ne présentera qu'une série de pics d'ordre de diffraction p = 1, 2, 3, etc.. situés à égale distance.

Dans le cas des monocristaux, ceux-ci doivent être broyés finement avec un mortier afin d'obtenir une poudre composée de cristallites orientés aléatoirement. Les cristallites sont ensuite déposés dans un porte échantillons. Le tas ainsi formé est généralement égalisé avec une lame afin d'obtenir une surface horizontale. Cependant, les cristallites des pérovskites hybrides 2D possèdent une morphologie en flocons qui ont tendance à s'orienter dans le plan (figure II.17 (a)). Pour ce type de matériaux, il faut donc faire attention à la manière dont on prépare la surface de la poudre afin de ne pas orienter les cristallites, ce qui pourrait empêcher la détection de certains pics de diffractions. Pour éviter cela, il faut utiliser un porte échantillon spécial dont le chargement de la poudre se fait par le côté (figure II.17 (b)).

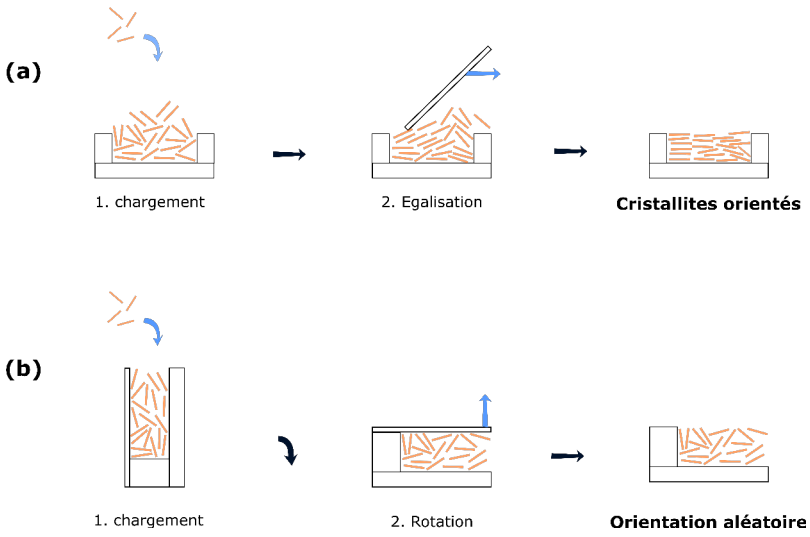


FIGURE II.17: Principe du chargement de la poudre (a) par le dessus (b) par le côté.

Equipement. Une partie des diffractogrammes de poudre réalisés pendant ma thèse ont été faits au laboratoire GEMaC à l'université de Versailles-Saint-Quentin avec un diffractomètre D5000 de la marque Siemens. La source de rayons X est dans ce cas un tube au Cuivre Cu émettant deux rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de longueurs d'onde très proches (1.540 56 Å pour $K_{\alpha 1}$ et 1.544 40 Å pour $K_{\alpha 2}$). Certains diffractogrammes sur couches minces présentés dans le chapitre IV ont été quant à eux réalisés avec le diffractomètre du laboratoire SATIE à l'ENS Paris-Saclay. Ce diffractomètre est un D9000 de la marque Brücker équipé d'une source de rayons X au Cobalt Co émettant deux rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ eux aussi très

proches en longueur d'onde (1.788 965 Å pour $K_{\alpha 1}$ et 1.792 850 Å pour $K_{\alpha 2}$).

4.2 Profilométrie

La profilométrie est une technique permettant de mesurer une variation de hauteur z. Elle a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour mesurer les épaisseurs de cristaux et de couches minces. En pratique, une pointe se déplace sur la surface de l'échantillon sur une longueur x fixée par l'opérateur. Une très faible force (l'équivalent d'un poids de quelques milligrammes) est appliquée à la pointe afin qu'elle reste en contact avec l'échantillon. L'appareil mesure alors les variations de hauteur z = f(x) lors du déplacement de la pointe. Pour mesurer l'épaisseur des couches minces, la surface de cette dernière a été grattée avec une spatule afin de ne laisser apparaître que le substrat. En faisant la mesure de profilométrie à partir de cette rainure, il est possible de mesurer l'épaisseur de la couche mince. L'appareil mesurant une hauteur absolue, il est important de supprimer la variation de z due à la pente du substrat. Cela est fait grâce à un logiciel intégré à l'appareil qui permet d'aplanir numériquement la partie du substrat mise à nu . Enfin, une assez bonne estimation de la rugosité peut être aussi obtenue par profilométrie.

Les mesures de profilométrie présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au laboratoire GEMaC avec un profilomètre Dektak 150. Ce profilomètre permet de mesurer des épaisseurs de quelques dizaines de nm, à partir de 20-30 nm, et avec une résolution de l'ordre de quelques nm.

4.3 Microscopie optique

La microscopie optique a été largement utilisée dans le cadre de cette thèse pour contrôler la morphologie des cristaux synthétisés. Les microscopes optiques utilisés sont équipés d'une caméra connectée à un des oculaires, permettant ainsi de faire des photographies in-situ des échantillons. Les échantillons ont été en général éclairés par une lumière blanche non polarisée, soit en éclairage épiscopique (en réflexion), soit en éclairage diascopique (en transmission). Ce dernier type d'éclairage a été préféré dans le cas des pérovskites RP car il donne un grand contraste de couleurs, ce qui permet d'identifier les potentielles phases de nombre n différents. La microscopie optique a été réalisée au LAC ainsi qu'au GEMaC.

Microscopie à contraste interférenciel différentiel (CID). Dans certains cas, un filtre à contraste interférenciel différentiel a été appliqué sur les échantillons. Ce type de filtre permet de diviser le faisceau incident en deux faisceaux polarisés orthogonalement avant la traversée de l'échantillon. Des interférences sont créées en fonction de la biréfringence de l'échantillon et de l'épaisseur traversée. Les deux faisceaux sont ensuite recombinés avant de rentrer dans l'oculaire. Ce type de filtre permet de mettre en évidence des variations d'épaisseur dans un échantillon, ce qui se traduit par des couleurs différentes en fonction de l'épaisseur traversée. La microscopie optique à contraste CID a été réalisée au GEMaC.

Chapitre III

Synthèse de couches minces monocristallines de pérovskites hybrides halogénées 2D

L'amélioration de la qualité des couches minces de pérovskites hybrides 2D est un des enjeux majeurs pour leur développement dans le photovoltaïque, pour les diodes électroluminescentes ainsi que pour les lasers. Il a été montré dans le chapitre I que l'utilisation de couches minces monocristallines de pérovskites 3D représente une solution prometteuse pour l'amélioration des performances des dispositifs ainsi que pour leur stabilité [35,77]. Cependant, la majorité des couches minces monocristallines de pérovskites sont synthétisées à l'aide de la méthode de solubilité inverse (ITC) qui est une méthode uniquement applicable aux pérovskites 3D [8, 76, 77, 124]. Il est donc nécessaire de trouver d'autres méthodes de synthèse de cristaux de pérovskites 2D, et si possible aussi rapides et faciles d'utilisation que l'ITC.

Ce chapitre présente les travaux réalisés pendant ma thèse pour la réalisation de couches minces monocristallines de pérovskites 2D n=1 et n=2 à base de phényléthylammonium (PEA) et méthylammonium (MA). Dans une première partie, la méthode utilisée pour faire croître des monocristaux de la pérovskite 2D n=1 $(PEA)_2PbI_4$ (notée PEPI dans la suite du manuscrit) sera présentée. Dans une deuxième partie, la technique mise au point pour la synthèse de couches minces monocristallines de pérovskites 2D sera détaillée. Enfin dans une troisième partie, nous nous intéresserons à la synthèse de pérovskites Ruddlesden-Popper (RP) $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ d'indice n supérieur à 1.

1 Synthèse de cristaux de PEPI par diffusion de vapeur d'anti-solvant (Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization ou "AVC")

1.1 Introduction

1.1.1 Principe de la méthode AVC

La méthode de synthèse de cristaux par diffusion gaz-liquide de vapeur d'anti-solvant (Anti-Solvent Vapor-assisted Crystallization ou "AVC") est une technique qui présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. La synthèse de cristaux de pérovskites hybrides par AVC a été, à notre connaissance, rapportée pour la première fois par Shi *et al.* en 2015 dans le cas de pérovskites 3D [62].

Dans cette méthode, les précurseurs (sels organique et inorganique) doivent être solubles à une concentration élevée (typiquement de l'ordre du $mol.L^{-1}$) dans un "bon" solvant à température ambiante. Le solvant doit être polaire dans le cas des pérovskites hybrides halogénées (voir partie 1.2.1). La solution de précurseurs obtenue est versée dans un flacon lui-même placé dans un récipient hermétique (voir figure III.1). Un "mauvais" solvant pour les deux précurseurs (voir partie 1.2.2) est ensuite versé à l'extérieur du flacon contenant la solution. Cet "anti-solvant" est choisi de telle sorte que sa pression de vapeur soit grande à température ambiante. Ceci lui permet de s'évaporer facilement afin que sa vapeur puisse occuper tout le volume du récipient sans que les deux liquides ne rentrent en contact directement. La vapeur d'anti-solvant diffuse ensuite lentement à l'intérieur de la solution, ce qui provoque la sursaturation des précurseurs, puis la cristallisation de la pérovskite.

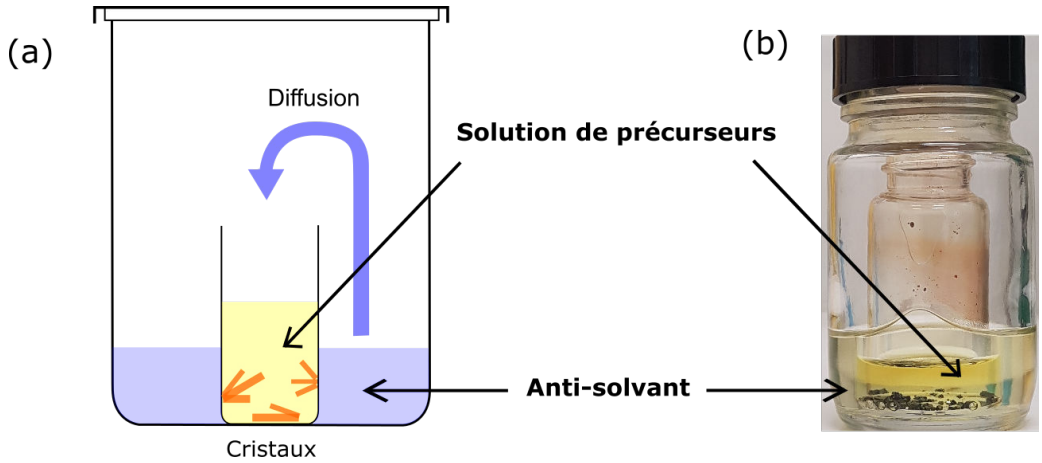


FIGURE III.1: (a) Schéma de la méthode par diffusion de vapeur d'anti-solvant (AVC) [25]. (b) Photographie obtenue au LAC montrant la synthèse de cristaux de MAPI par AVC. Protocole adapté de Leblanc *et al.* [26].

Cette méthode permet d'obtenir des cristaux millimétriques de pérovskites 3D telles que

MAPI exempts de fissures et présentant des densités de défaut aussi basses que 10^9 cm^{-3} (figure III.1 (b)) [62]. Shi *et al.* attribuent la grande qualité de ces cristaux à l'absence de courants de convection qui pourraient déranger la cristallisation lors des procédés impliquant un chauffage (par exemple pendant la méthode par refroidissement lent). Bien que très efficace et relativement rapide, la méthode sera ultérieurement supplantée par l'ITC pour la cristallisation des pérovskites 3D. Cependant, comme nous le verrons par la suite, la méthode AVC présente l'avantage d'être beaucoup plus polyvalente que l'ITC et elle peut être applicable à la synthèse d'un grand nombre de phases pérovskites. Par exemple, N. Mercier *et al.* ont récemment utilisé la méthode AVC pour faire croître des cristaux de MAPI déficients en plomb et en iode (d-MAPI), ce qui prouve que la méthode n'est pas limitée qu'à la synthèse de MAPI ou $CH_3NH_3PbBr_3$, comme c'est le cas pour l'ITC [26].

La méthode AVC présente tout de même un inconvénient par rapport aux méthodes impliquant un chauffage comme l'ITC ou la méthode par refroidissement lent. En effet, contrairement à ces dernières, la méthode AVC se déroule à température ambiante. Il est donc nécessaire de trouver un solvant capable de solubiliser quantitativement les précurseurs même à basse température. De plus, le PbI_2 est connu pour former des polymorphes avec les solvants polaires généralement utilisés pour la cristallisation des pérovskites [125]. Ces phases appelées solvatomorphes sont particulièrement gênantes pour la méthode AVC car elles peuvent rentrer en compétition avec la formation des pérovskites [126].

1.1.2 Solvatomorphes de PbI_2

Il est maintenant établi que le PbI_2 forme des suspensions colloïdales dans les solvants usuellement utilisés pour la cristallisation des pérovskites (DMSO, DMF et GBL). Le PbI_2 précipite dans ces solvants sous la forme de complexes colloïdaux de formule $([PbI_n]^{(2-n)})_x$ en équilibre avec les ions libres présents en solution [121, 122, 127]. La morphologie et la composition de ces colloïdes dépendent à la fois du solvant et de la concentration en halogénures de la solution [122, 128]. Lorsque la concentration de la solution augmente, ces colloïdes s'agrègent pour former des polymorphes d'iodure de plomb pouvant incorporer le solvant et/ou les cations organiques présents en solution. Ces polymorphes sont généralement de composition chimique [PbI_2 – solvant] ou [(cation organique) – PbI_2 – solvant] et sont appelés solvatomorphes.

En s'incorporant dans la structure, les molécules de solvant et cations organiques trop volumineux empêchent le cristal de respecter le facteur de tolérance de Goldschmidt, faisant ainsi cristalliser les solvatomorphes dans des structures pérovskites 1D ou 0D (figure III.2). La réduction du confinement quantique augmentant l'énergie du gap, les solvatomorphes de PbI_2 sont caractérisés par leur couleur allant de blanche à jaune. Il existe un grand nombre de phases solvatomorphes dont la nature dépend du solvant et des autres cations présents dans la solution [28, 120, 125, 129]. Il a été ainsi isolé divers solvatomorphes tels que [(MAI) – PbI_2 – DMSO] et [(MAI) – PbI_2 – DMF] (figure III.2 (a) et (b)). De plus, notre équipe a pu isoler un solvatomorphe probable de [(MAI) – PbI_2 – GBL] (figure III.2(c)). Ce

solvatomorphe a la particularité d'apparaître spontanément dans les solutions de MAPI dans le GBL lorsque celles-ci sont stockées pendant plusieurs jours, ce qui montre que les solvatomorphes peuvent être des phases très stables. La structure des différents solvatomorphes de [(MAI) – PbI_2 – GBL] a été très récemment résolue par Fateev *et al.* [130].

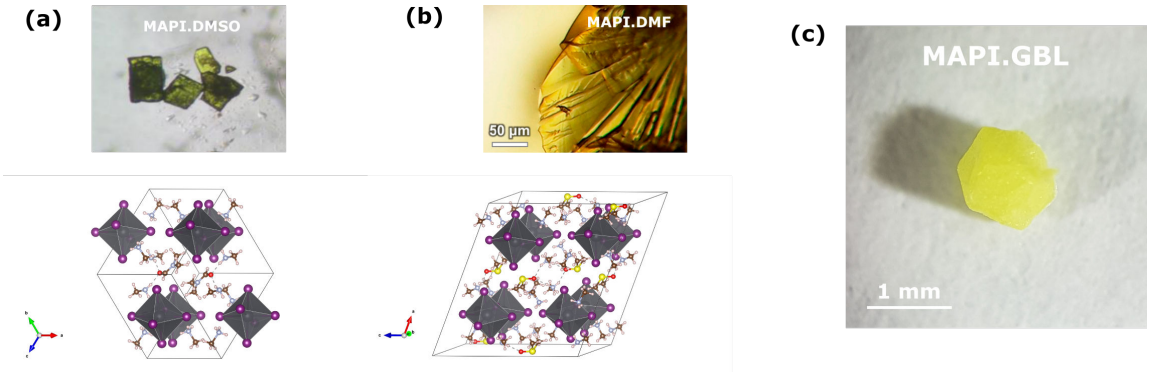


FIGURE III.2: Structures cristallographiques des solvatomorphes (a) $(MA)_2(DMSO)_2Pb_3I_8$ [27] et (b) $(MA)_3(DMF)PbI_5$ [28]. (c) Image d'un cristal de solvatomorphe probable de (MAI) – PbI_2 – GBL.

Ces phases solvatomorphes posent problème pour la synthèse de monocristaux de pérovskites hybrides car elles peuvent rentrer en compétition avec la formation des pérovskites [126, 129, 131]. Il est donc nécessaire de trouver un système minimisant ou empêchant la formation de ces solvatomorphes lors de la synthèse de pérovskites 2D par AVC. Malheureusement, il n'existe pas dans la littérature d'études portant sur les solvatomorphes de pérovskites 2D, et nous allons voir que tout changement d'espèces et de stœchiométrie dans la solution de précurseurs peut avoir un impact considérable sur la formation de solvatomorphes.

1.2 Choix du système solvant/anti-solvant pour la synthèse de pérovskites 2D

Le choix du système solvant/anti-solvant constitue l'élément clé pour la réussite d'une cristallisation par la méthode AVC. Le solvant doit dissoudre quantitativement à la fois le précurseur organique (sel d'ammonium) et le précurseur inorganique (sel d'halogénure de plomb) à température ambiante. Ces précurseurs doivent être à l'inverse aussi insolubles que possible dans l'anti-solvant.

Dans cette partie, les précurseurs seront le sel d'ammonium organique $C_6H_5C_2H_4NH_3I$ (PEAI) et le sel d'iodure de plomb inorganique PbI_2 afin de faire cristalliser la pérovskite hybride 2D $(PEA)_2PbI_4$ (PEPI). Nous allons voir qu'il est facile de prévoir la solubilité/insolubilité du PEAI dans un solvant donné grâce à une grandeur physique bien déterminée (la constante diélectrique). La situation est cependant beaucoup plus compliquée pour le PbI_2 qui possède des comportements de solubilité non triviaux. Sans donner

de réponse définitive à ce problème, nous listerons dans cette partie les hypothèses et observations expérimentales qui peuvent donner une piste pour prévoir la solubilité/insolubilité du PbI_2.

1.2.1 Choix du solvant

Solubilité du sel organique. La solubilité d'un sel d'ammonium comme PEAI est indiquée par la faculté du solvant à dissocier la paire d'ions ($C_6H_5C_2H_4NH_3{}^+, I^-$) liée par intéraction électrostatique coulombienne. Ceci va être déterminé par la constante diélectrique du solvant qui détermine sa capacité à écranter les charges. Ainsi, plus la constante diélectrique d'un solvant est grande et moins l'interaction coulombienne entre cation et anion est forte. Une grande constante diélectrique permet donc de mieux solubiliser les sels d'ammonium.

Le sel organique pose donc peu de problèmes de solubilité car il suffit de choisir un solvant polaire possédant une grande constante diélectrique afin de le solubiliser. On observe expérimentalement que les solvants organiques possédant une constante diélectrique supérieure à 20 peuvent convenir pour dissoudre le PEAI jusqu'à des concentrations de 1 $mol.L^{-1}$.

Il est à noter que l'acide iodhydrique HI en solution dans l'eau ($\epsilon \approx 70$) est souvent utilisé dans la synthèse de pérovskites 2D et 3D car il solubilise très bien le PbI_2 ainsi que les cations organiques généralement utilisés dans la littérature (méthylammonium et butylammonium). Cependant HI solubilise très mal le phényléthylammonium (s $\approx 10^{-2} mol.L^{-1}$). Or, on remarque expérimentalement qu'une trop grande différence de solubilité entre les parties organique et inorganique est néfaste pour la cristallisation par AVC. Seuls les solvants organiques polaires seront donc choisis par la suite.

Solubilité du sel inorganique. Le PbI_2 n'est soluble à température ambiante que dans un nombre limité de solvants organiques polaires parmi lesquels on peut citer de manière non exhaustive le DMSO, le DMF, le GBL, l'acétonitrile ($CH_3{-}C{\equiv}N$) ou l'acétone ($(CH_3)_2C{=}O$). Tous ces solvants ont en commun une grande constante diélectrique ($\epsilon > 20$) et un moment dipolaire important ($\mu > 2,85$ D) (voir tableau III.1). Il est difficile d'établir une grandeur physique capable de prédire avec exactitude la solubilité du PbI_2 dans un solvant donné. Ce sujet reste encore très débattu dans la littérature [132, 133]. On peut néanmoins citer ici quelques pistes permettant d'expliquer la solubilité du PbI_2.

Le PbI_2 seul en solution est beaucoup plus soluble dans le DMSO (s = 1,3 $mol.L^{-1}$) que dans le GBL (s = 0,009 $mol.L^{-1}$), l'acétone (s = 0,011 $mol.L^{-1}$) ou le DMF (s = 0,1 $mol.L^{-1}$) [133]. Ceci peut être expliqué par la formation de complexes acide-base de Lewis entre le plomb et certains solvants donneurs d'électrons. En effet, le centre Pb^{2+} étant un acide de Lewis (défaut d'électrons), il peut former des liaisons de coordination avec les solvants possédant une fonction base de Lewis (doublet non liant). Ces solvants forment des

	ϵ	μ (D)	DN ($kcal.mol^{-1}$)	$s(PbI_2) > 1M$	$s(PEPI) > 1M$
DMSO	46,7	3,9	29,8	Oui	Non
DMF	36,7	3,86	26,6	Oui	Oui
GBL	41,8	4,27	18	Non	Oui
Acétonitrile	37,5	3,45	17	Non	Non
Acétone	20,7	2,85	17	Non	Non

TABLE III.1: Constante diélectrique, moment dipolaire et "donor number" (DN) de divers solvants utilisés pour la cristallisation des pérovskites [37–40]. $s(PbI_2) > 1M$ indique la faculté du solvant à solubiliser le PbI_2 seul en solution à des concentrations supérieures à 1 $mol.L^{-1}$. $s(PEPI) > 1M$ indique la faculté du solvant à solubiliser $(PEA)_2PbI_4$ à des concentrations supérieures à 1 $mol.L^{-1}$.

complexes acide-base de Lewis avec le plomb, permettant ainsi de solubiliser le PbI_2. Une manière de caractériser la basicité d'une base de Lewis est donné par le "donor number" (DN) de Gutmann qui est défini par l'enthalpie de formation du composé avec un acide de Lewis standard $SbCl_5$ [40]. Parmi les solvants très basiques, on peut notamment retrouver le DMSO (DN = 29,8 $kcal.mol^{-1}$) et le DMF (DN = 26,6 $kcal.mol^{-1}$). Ces deux solvants forment des liaisons Pb−O fortes grâce à leurs fonctions sulfinyle et amide très polarisées (figure III.3). Ils sont donc tous deux des bons solvants lorsque le PbI_2 est le seul soluté présent en solution. L'acétone (DN = 17 $kcal.mol^{-1}$), l'acétonitrile (DN = 17 $kcal.mol^{-1}$) et le GBL (DN = 18 $kcal.mol^{-1}$) possèdent quant à eux des liaisons C=O et C≡N moins polarisées et sont par conséquent des moins bons solvants pour le PbI_2 seul en solution (C $< 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$).

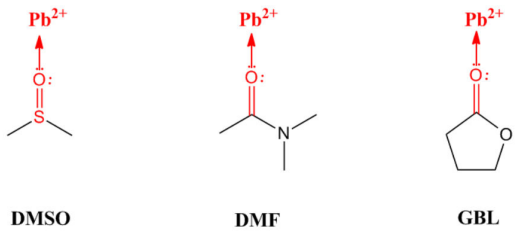


FIGURE III.3: Structures chimiques du DMSO (diméthylsulfoxyde), du DMF (N,N-diméthylformamide) et du GBL (gamma-butyrolactone) avec mise en valeur de leur fonction base de Lewis donneuse d'électrons.

A l'inverse, la pérovskite PEPI ($2\,PEA^+ + 2\,I^- + PbI_2$) est presque trois fois plus soluble dans le GBL (s = 1,4 $mol.L^{-1}$, valeur mesurée par Faustine Berthy et Robert Pansu à l'Institut d'Alembert) que dans le DMSO (s ≈ 0,5 $mol.L^{-1}$). Ceci peut être expliqué par la formation de complexes de triiodoplombate $[PbI_3]^-$ et tetraiodoplombate $[PbI_4]^{2-}$ dans ces solutions riches en ions iodures I^-. En effet, il a été montré par Horváth *et al.* que le PbI_2 forme dans les solvants polaires des complexes $[PbI_n]^{2-n}$ d'ordre de coordination croissant

lorsque la concentration en I^- augmente [134]. Or, le Pb^{2+} et les ions iodures I^- sont respectivement un acide de Lewis relativement mou ("borderline") et une base de Lewis molle. Il forment donc des complexes $[PbI_n]^{2-n}$ dont les liaisons sont principalement covalentes et dont la densité électronique est délocalisée sur tous les ligands I^-. La charge électrostatique est par conséquent elle aussi délocalisée sur tous les ligands, ce qui favorise les interactions de type charge-dipôle dans la sphère externe de coordination. Ainsi, les solvants possédant un grand moment dipolaire sont plus à même de stabiliser les complexes $[PbI_n]^{2-n}$. Avec son moment dipolaire très élevé, le GBL (μ = 4,27) permet donc de mieux solubiliser la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$ que le DMSO (μ = 3,9) ou l'acétonitrile (μ = 3,45).

1.2.2 Choix de l'anti-solvant

Volatilité. En premier lieu, l'anti-solvant doit posséder une faible température d'ébullition T_{vap}. En effet, d'après la loi de Henry, la fraction molaire d'un gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression qu'il exerce sur ce liquide. Il est donc nécessaire d'augmenter la pression partielle de l'anti-solvant dans la phase vapeur afin de maximiser sa dissolution dans le solvant. Pour cela, on choisit un anti-solvant s'évaporant facilement à température ambiante, c'est-à-dire avec une grande pression de vapeur saturante. Expérimentalement, on observe que les anti-solvants possédant une température d'ébullition $T_{vap} < 100$ °C possèdent une pression de vapeur saturante suffisamment grande pour être utilisés pour l'AVC. Cependant, plus T_{vap} est grand, plus la pression de vapeur du solvant est faible, et plus la cinétique de dissolution de l'anti-solvant dans le solvant est lente.

Insolubilité. Alors que le solvant doit posséder une grande constante diélectrique pour dissoudre le sel d'ammonium organique, son antagoniste l'anti-solvant doit posséder une constante diélectrique faible. Expérimentalement, on observe que les anti-solvants possédant une constante diélectrique $\epsilon < 10$ conviennent pour faire précipiter quantitativement le PEAI. Cependant, les solvants apolaires tels que le cyclohexane ou le xylène ne conviennent pas comme anti-solvant car ils sont non miscibles avec le DMF et le GBL en raison d'une trop grande différence de polarité. Cela laisse tout de même un grand choix d'anti-solvants classés dans la catégorie des solvants de polarité intermédiaire parmi lesquels ont peut citer de manière non exhaustive : l'éther diéthylique (Et_2O), le dichlorométhane (DCM), le 1,2-dichloroéthane (DCE), le tétrahydrofurane (THF), le 1,4-dioxane et l'acétate d'éthyle (AcEt).

Plusieurs essais expérimentaux ont été menés afin de trouver l'anti-solvant le plus adapté à la cristallisation de PEPI. Pour cela, une solution de PEPI dans le GBL concentrée à 1 $mol.L^{-1}$ a été préparée en dissolvant 1 mmol de PbI_2 et 2 mmol de PEAI dans 1 mL de GBL sec. Quelques gouttes de cette solution ont été ajoutées dans différents anti-solvants afin d'observer la précipitation ou non de la pérovskite. Les résultats sont présentés dans le tableau III.2 et dans la figure III.4. Il est à noter que ces résultats sont les mêmes dans

le cas d'une solution de PEPI dans le DMF.

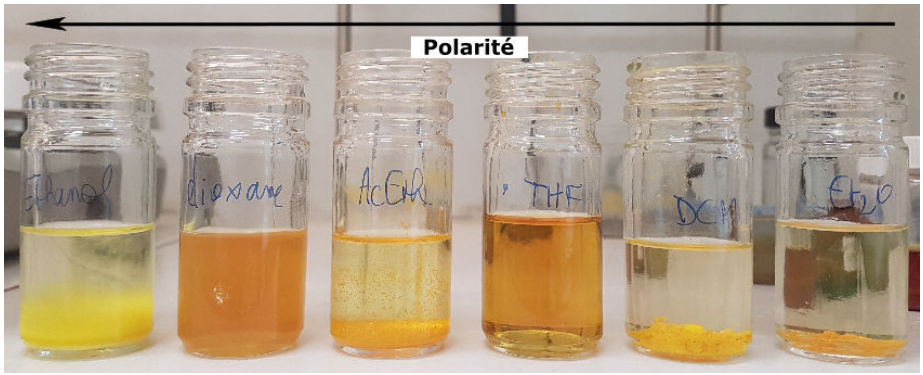


FIGURE III.4: Photographie montrant le résultat de la précipitation d'une goutte de solution de PEPI dans le GBL ajoutée à divers anti-solvants de polarité croissante. De droite à gauche : éther diéthylique (Et_2O), dichlorométhane (DCM), tétrahydrofurane (THF), l'acétate d'éthyle (AcEt), 1,4-dioxane, éthanol (EtOH).

Dans la figure III.4, les anti-solvants ont été classés de droite à gauche en ordre de polarité croissante suivant l'indice de polarité de Snyder P' [41]. De manière intuitive, les solvants les moins polaires (Et_2O et DCM) permettent de faire précipiter la pérovskite PEPI (poudre orange). A l'inverse l'éthanol étant trop polaire ($\epsilon = 24$, P' = 5,2), il dissout le sel organique et ne fait précipiter que le PbI_2 (poudre jaune) (figure III.4 à gauche). Cependant, certains anti-solvants possèdent des comportements difficiles à prédire avec la polarité. Ainsi, l'acétate d'éthyle qui possède une polarité relativement élevée (P' = 4,3) permet de faire précipiter la pérovskite PEPI. A l'inverse, le THF ne le permet pas alors qu'il possède une polarité équivalente (P' = 4,2). L'indice de polarité de Snyder P' ne permet donc pas de classer les anti-solvants entre eux.

	T_{vap} (°C)	ϵ	P'	μ (D)	DN ($kcal.mol^{-1}$)	précipitation PEPI
Et_2O	35	4,33	2,9	1,3	19,2	Oui
DCM	40	8,93	3,4	1,55	0	Oui
DCE	84	10,36	3,7	1,55	0	Oui
THF	66	7,58	4,2	1,75	20	Non
AcEt	77	6,02	4,3	1,88	17,1	Oui
1,4-dioxane	101	2,25	4,8	0,45	14,8	Non
Ethanol	78	24,5	5,2	1,69	19,2	Non

TABLE III.2: Température d'ébullition T_{vap}, constante diélectrique ϵ, indice de Polarité de Snyder P' [41], moment dipolaire μ et "donor number" (DN) de divers anti-solvants [37, 38, 40]. La dernière colonne indique la capacité de faire précipiter la pérovskite PEPI à partir d'une solution de précurseurs dans le GBL concentrée à 1 $mol.L^{-1}$.

Le tableau III.2 présente diverses grandeurs physiques caractéristiques des anti-solvants utilisés en figure III.4. En définitive, ni la constante diélectrique ϵ, ni le "donor number" (DN) ni le moment dipolaire μ ne permettent de classer les résultats de la précipitation de PEPI en fonction de l'anti-solvant. Le choix de l'anti-solvant doit donc se faire à priori empiriquement en faisant des essais préliminaires.

1.2.3 Vitesse de cristallisation

La vitesse de cristallisation est un paramètre important pour toute technique de cristallogenèse. Une vitesse de cristallisation lente a généralement tendance à favoriser la croissance des cristaux vis-à-vis de leur nucléation, permettant ainsi la synthèse de monocristaux de grande taille [23]. De plus, dans le cas où plusieurs polymorphes peuvent cristalliser en même temps à partir d'une solution donnée, une faible vitesse de cristallisation peut permettre de favoriser la phase la plus stable thermodynamiquement (produit thermodynamique) par rapport à la phase qui se forme le plus rapidement (produit cinétique). Cela peut notamment être primordial lors de la synthèse de cristaux de pérovskite RP $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ où les phases de différent nombre n peuvent rentrer en compétition les unes avec les autres (voir partie 3.2).

Il est plus facile de maîtriser la vitesse de cristallisation dans les méthodes mettant en jeu un chauffage (méthode par refroidissement ou évaporation) grâce à l'utilisation de bains thermostatés. Le contrôle de la vitesse de cristallisation dans le cas de la méthode AVC parait plus difficile. Cela est cependant possible en modulant la vitesse de diffusion de l'anti-solvant dans le solvant, ce qui peut être effectué par deux méthodes. Pour diminuer le flux d'anti-solvant gazeux, une première méthode consiste à réduire l'ouverture entre le flacon contenant la solution et le récipient contenant la vapeur d'anti-solvant, par exemple avec l'aide d'un bouchon troué par une aiguille (figure III.5 (a)).

Une deuxième méthode consiste à utiliser un anti-solvant dont le coefficient de diffusion dans le solvant est plus faible. En effet, lorsque les premières vapeurs d'anti-solvant se dissolvent dans le solvant, il se crée en première approximation un équilibre entre la phase vapeur et l'épaisseur de liquide proche de la surface (loi d'Henry). La dissolution de l'anti-solvant est ensuite limitée par sa diffusion depuis cette couche superficielle vers le solvant, qui est déterminée par la loi de Fick :

$$J = -D\nabla C \tag{III.1}$$

avec J le flux d'anti-solvant, ∇C le gradient de concentration d'anti-solvant et D le coefficient de diffusion. Ce dernier peut être déterminé dans le cas d'un soluté dissous dans un solvant grâce à la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \mu} \; ; r = \frac{1}{2}(\frac{\overline{V}}{N})^{1/3} \; ; \overline{V} = \frac{M}{\rho} \tag{III.2}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et μ la viscosité dynamique du solvant. Le soluté est assimilé dans ce modèle à une sphère de rayon r dont la valeur est

reliée au volume molaire de l'anti-solvant $\overline{V}$ et au nombre d'Avogadro N. Le volume molaire est quant à lui égal à la masse molaire M de l'anti-solvant divisé par sa masse volumique ρ.

Cette formule nous montre que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la taille de la molécule d'anti-solvant, qui elle même est proportionnelle à sa masse molaire M. Il suffit donc de choisir une molécule d'anti-solvant avec une plus grande masse molaire (à masse volumique comparable) afin de faire diminuer la vitesse de diffusion. Ainsi, le 1,2-dichloroéthane (DCE) (M = 99 $g.mol^{-1}$) possède un coefficient de diffusion dans le GBL de $4,5.10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$, alors que le dichlorométhane (DCM)(M = 85 $g.mol^{-1}$) possède un coefficient de diffusion de $4,9.10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$. Le DCM diffuse donc plus vite que le DCE.

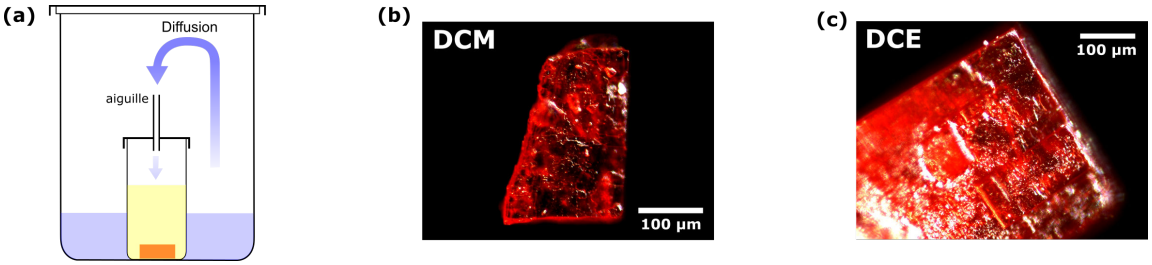


FIGURE III.5: (a) Schéma présentant la réduction du flux d'anti-solvant avec une aiguille (b) Photographie sous microscope d'un cristal de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ avec le DCM comme anti-solvant. (c) Photographie sous microscope d'un cristal de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ avec le DCE comme anti-solvant. Les deux images sont à la même échelle.

Cette différence de coefficient de diffusion permet de favoriser la croissance de cristaux de grande taille. La figure III.5 montre par exemple des cristaux de pérovskite RP obtenus par AVC avec le DCM ou le DCE comme anti-solvants. Dans les deux cas, la pérovskite cristallisée est la même phase RP n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (de couleur rouge). Cependant, dans le cas du DCM, la cristallisation de la totalité des précurseurs est terminée au bout de 48 heures et des petits cristaux d'environ 200 x 200 μm^2 de surface sont obtenus (figure III.5 (b)). Dans le cas du DCE, il faut attendre une semaine pour que la cristallisation soit terminée et les cristaux obtenus présentent une beaucoup plus grande surface d'environ 1000 x 300 μm^2 (figure III.5 (c)). Utiliser un anti-solvant qui diffuse plus lentement est donc un moyen efficace pour augmenter la taille des cristaux pendant la méthode AVC. Il est à noter que des vitesses de cristallisation intermédiaires peuvent être obtenues en faisant des mélanges DCM/DCE.

1.2.4 Conclusion

Pour conclure, les solutions de pérovskites semblent être des systèmes compliqués composés d'une multitude d'espèces chimiques différentes (ions libres, cations organiques, complexes $[PbI_n]^{2-n}$, colloïdes,..). Le comportement de ces composés vis-à-vis d'un solvant/anti-solvant n'est pas trivial car aucune grandeur physique macroscopique apparente n'est ca-

pable de prédire la solubilité/insolubilité de la pérovskite. Seules les expériences empiriques permettront de déterminer l'efficacité d'un système solvant/anti-solvant jusqu'à la découverte d'un modèle prenant en compte la totalité des espèces chimiques et des interactions dans la sphère de solvatation du plomb. Néanmoins, notre réflexion a permis de dégager quelques pistes.

Dans la suite de ce manuscrit, nous choisirons de nous limiter aux deux solvants DMF et GBL. Ces deux solvants présentent en effet la meilleure solubilité pour PEPI ($\approx$ 1,4 $mol.L^{-1}$), ce qui permet de maximiser les chances d'obtenir des monocristaux millimétriques. De plus, le DCM et le DCE seront choisis comme anti-solvants car ils présentent tous deux une constante diélectrique et un moment dipolaire faibles ($\epsilon \approx 10$, $\mu \approx 1,65$) ainsi qu'un DN nul, assurant ainsi l'insolubilité de la totalité des précurseurs. Le choix entre DCM et DCE permettra de faire varier uniquement la vitesse de cristallisation sans faire changer les autres paramètres.

1.3 Cristallogenèse de PEPI

1.3.1 Résultats de l'AVC en fonction du solvant

Cas du DMF. Le DMF est le solvant historiquement utilisé par notre équipe pour la synthèse de PEPI [94,95,108]. Encore aujourd'hui, il s'agit du solvant le plus couramment utilisé pour la synthèse de couches minces de PEPI et de pérovskites 2D en général [98,135–137]. Ce solvant présente l'avantage de solubiliser facilement le PbI_2 jusqu'à une concentration d'environ 1,4 $mol.L^{-1}$ à température ambiante. Il a été de plus montré par notre équipe que le DMF était adapté à la synthèse de couches minces de pérovskites 2D $(R-NH_3)_2PbI_4$ pour un grand nombre de chaînes organiques $R-NH_3$ différentes [104]. C'est donc naturellement le premier solvant que nous avons utilisé pour tenter de synthétiser des cristaux de PEPI par AVC.

Une solution à 1 $mol.L^{-1}$ de PEPI dans le DMF a été préparée en dissolvant 2 mmol de PbI_2 et 4 mmol de PEAI dans 2 mL de DMF sec. La solution a été placée avant utilisation dans un bain à ultrasons à 30 °C pendant 1 heure et filtrée avec un filtre en PTFE (Teflon) de taille de pore 0,2 μm. Le DCM a ensuite été utilisé comme anti-solvant afin de faire cristalliser les espèces en solution. Le résultat de la méthode AVC après 48 heures est présenté dans la figure III.6 (a). Plusieurs composés différents peuvent être observés dans le flacon : en grande majorité des aiguilles jaunes très fines faisant des agglomérats d'aspect duveteux, des aiguilles jaunes plus denses situées au fond du flacon, et des cristaux rectangulaires oranges.

Les composés jaunes sont très probablement des solvatomorphes au vu de leur morphologie en aiguille et de leur couleur jaune [120,125]. Il peut s'agir de deux solvatomorphes [PbI_2-DMF] de stœchiométries différentes [28]. Il peut aussi s'agir d'une coexistence d'un solvatomorphe [PbI_2-DMF] et d'un solvatomorphe incorporant des molécules de phényléthylammonium de composition [$PEA-PbI_2-DMF$]. Ce dernier type de solvatomorphe

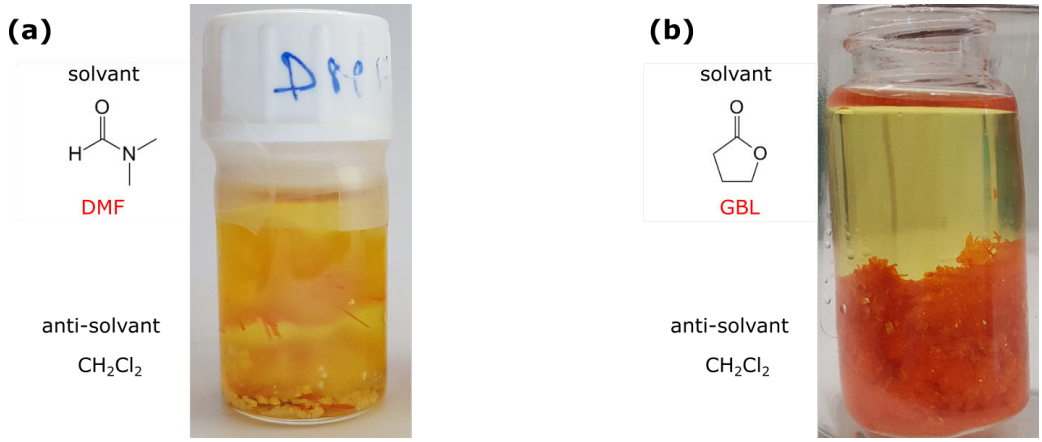


FIGURE III.6: (a) Résultat de la méthode AVC d'une solution de PEPI dans le DMF concentrée à 1 $mol.L^{-1}$. (b) Résultat de la méthode AVC d'une solution de PEPI dans le GBL concentrée à 1 $mol.L^{-1}$.

incoporant des grands cations organiques a pu être notamment observé dans des solutions de pérovskites 2D à base de butylammonium [138]. Il est néanmoins difficile d'émettre des conclusions quant à la composition de ces solvatomorphes sans résolution de structure cristallographique. Enfin, les cristaux oranges correspondent probablement à la pérovskite n=1 désirée (PEPI), mais ne sont présents qu'en faible quantité.

Cet essai nous montre bien la compétition qui peut se produire entre les phases solvatomorphes et la pérovskite. Les solvatomorphes de [PbI_2 – DMF] semblent trop favorables pour rendre la synthèse par AVC de PEPI dans le DMF intéressante.

Cas du GBL. De la même manière que pour le DMF, une solution à 1 $mol.L^{-1}$ de PEPI dans le GBL a été préparée en dissolvant 2 mmol de PbI_2 et 4 mmol de PEAI dans 2 mL de DMF sec. Le résultat de la méthode AVC après 48 heures de diffusion de l'anti-solvant est présenté en figure III.6 (b). Contrairement au DMF, de nombreux cristaux oranges peuvent être observés dans le flacon avec le GBL. La couleur des cristaux correspond bien au maximum d'absorbance attendu de PEPI qui est situé à 517 nm (vert) et dont la couleur complémentaire est le orange [108].

La synthèse de cristaux de PEPI par AVC depuis une solution dans le GBL semble donc prometteuse, et aucune phase solvatomorphe parasite ne semble s'être formée dans ce cas. Pour le vérifier, les cristaux ont été sortis de la solution mère et séchés afin d'être caractérisés. Les cristaux ont été filtrés sous vide et lavés trois fois à l'éther diéthylique préalablement séché sur sodium. Enfin, les cristaux ont été séchés sous vide à température ambiante puis stockés dans une boite à gants sous argon afin d'éviter leur dégradation.

1.3.2 Caractérisation structurale des cristaux

La phase cristalline des cristaux obtenus avec le GBL a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les cristaux ont tout d'abord été finement broyés dans un mortier avant analyse. Le diffractogramme de poudre de ces cristaux est présenté en figure III.7 (a) (courbe noire). Ce diffractogramme est comparé à un diffractogramme simulé par le logiciel Mercury qui utilise les données cristallographiques de la résolution de structure de PEPI disponibles dans la littérature (courbe rouge) [29]. Ces données permettent d'indexer tous les pics de diffraction des cristaux obtenus par AVC à partir de la maille monoclinique de $(PEA)_2PbI_4$ publiée par Calabrese *et al.* (groupe d'espace C 2/m), confirmant ainsi la synthèse de PEPI.

Le diffractogramme de poudre des cristaux est essentiellement composé d'une série de pics équidistants appartenant à la famille de plans (l 0 0) avec l = 2p (p entier positif). Cette famille de plans correspond aux plans passant par le centre des feuillets inorganiques $(PbI_4)^{2-}$ (figure III.7 (b)). Les intensités relatives de ces pics sont accrues dans le diffractogramme de poudre expérimental par rapport à la simulation à cause de la morphologie 2D des cristaux. En effet, malgré toutes les précautions prises lors du chargement de la poudre, il est très difficile de ne pas orienter les cristallites de pérovskite 2D dans le porte-échantillon (voir chapitre II partie 4.1.2). Les cristallites ont tendance à s'orienter préférentiellement dans la direction des plans inorganiques, révélant ainsi leur face (200) en majorité et la série de plans (l 0 0) qui en résulte.

1.3.3 Émission des cristaux

La spectroscopie d'absorbance n'étant pas possible sur des cristaux massifs aussi épais, la spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour apporter une preuve supplémentaire de la synthèse de PEPI. Le spectre de photoluminescence d'un cristal de PEPI obtenu par AVC est présenté en vert dans la figure III.8. Ce spectre est comparé à une couche mince de PEPI de référence obtenue par spin-coating suivant un procédé publié précédemment et repris par de nombreux groupes (courbe noire) [94, 108, 136, 139].

Sur les deux courbes, seul un pic intense et étroit correspondant à l'émission excitonique de PEPI peut être observé, confirmant ainsi sans ambiguïté la synthèse de PEPI. Le maximum d'intensité du pic excitonique du cristal est situé à 525 nm, tandis que le maximum d'intensité du pic excitonique de la couche mince de référence est situé à 523 nm. Cette dernière valeur correspond bien à ce qui a pu être mesuré précédemment [108]. L'écart de 2 nm entre les deux émissions peut provenir d'effets de réabsorption de la photoluminescence. En effet, le déplacement de Stokes entre spectres d'absorption et d'émission est connu pour être très faible dans PEPI [139, 140]. Ceci crée un grand recouvrement entre les deux spectres et provoque des effets de réabsorption importants, même pour de faibles épaisseurs excitées. Ce type de phénomène a pu également être observé par notre équipe sur $CH_3NH_3PbBr_3$ dans le cadre de la thèse de H. Diab [141].

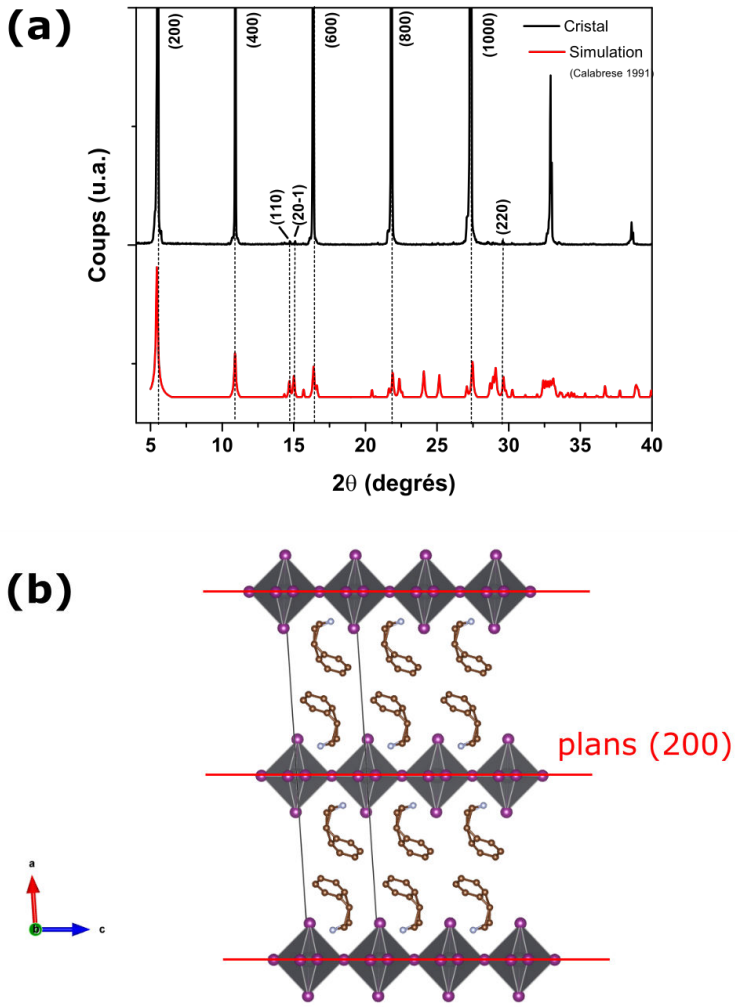


FIGURE III.7: (a) Diffractogramme de poudre d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (GBL/DCM) (courbe noire) et diffractogramme de poudre simulé de PEPI (courbe rouge) (b) Structure cristalline de PEPI adaptée de Calabrese *et al.* [29]

1.3.4 Cristallinité

Les cristaux de PEPI obtenus par AVC à partir du GBL ont une morphologie laissant supposer que ce sont des monocristaux de bonne qualité. En effet, ils ne forment pas d'agrégats de plaquettes 2D mais des parallélépipèdes rectangles dont la taille moyenne est d'environ 2 x 0,5 x 0,2 mm^3, et de 5 x 1,5 x 0,5 mm^3 pour les plus massifs d'entre eux (figure III.9). Cette morphologie est compatible avec la croissance d'un cristal monoclinique selon la direction <011>, la plus grande face rectangulaire correspondant aux plans (200) d'octaèdres inorganiques. C'est le type de morphologie attendue pour des monocristaux de pérovskites 2D n=1 [11]. L'obtention de cristaux relativement épais témoigne de l'efficacité de la technique car la croissance perpendiculaire aux plans inorganiques selon la direction

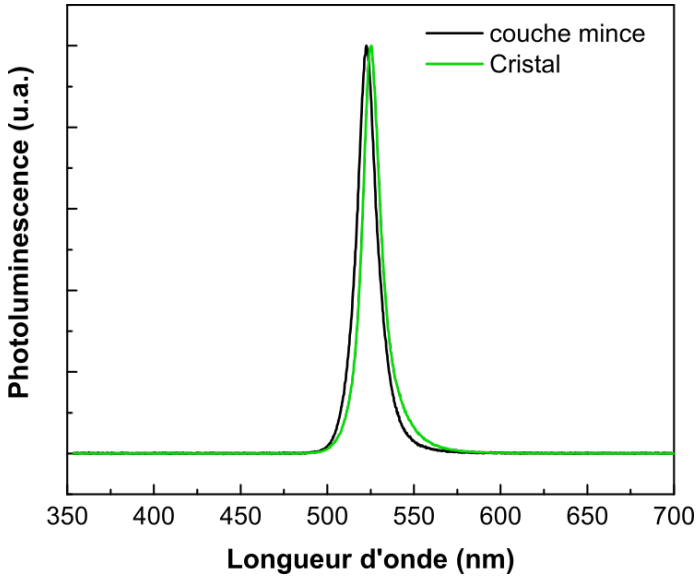


FIGURE III.8: Spectres de photoluminescence d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (GBL/DCM) (ligne verte) et d'une couche mince de PEPI de référence (ligne noire). Excitation à 325 nm.

(200) est peu favorable dans les matériaux 2D comme PEPI.

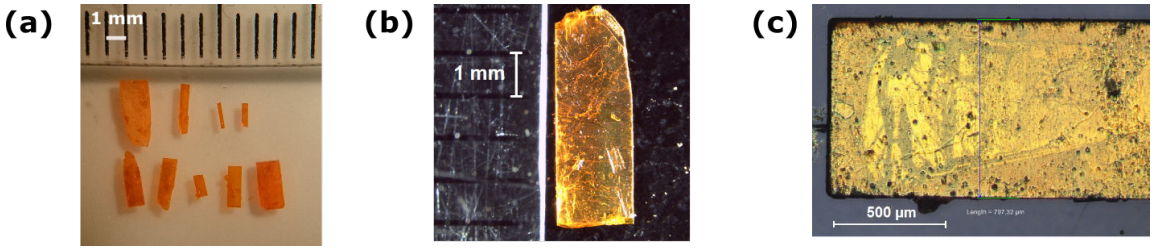


FIGURE III.9: Photographies de cristaux de PEPI obtenus par AVC (GBL/DCM) sous différents grossissements.

De plus, les cristaux présentent relativement peu de fissures et sont translucides (figure III.9 (b)), ce qui présage d'une relativement bonne qualité cristalline. Ceci a pu être vérifié plus tard par diffraction des rayons X sur monocristal grâce à la collaboration avec Jérôme Marrot de l'institut Lavoisier (ILV) à l'Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines (UVSQ). La résolution de structure des cristaux de PEPI obtenus par AVC est présentée en figure III.10 (a) et permet de retrouver la maille monoclinique (groupe d'espace Cm). Il est à noter que dans ces données, l'axe c correspond à l'axe perpendiculaire aux couches inorganiques. Les plans (l 0 0) selon Calabrese *et al.* deviennent donc (0 0 l) selon ce nouveau jeu de données. On peut remarquer la présence de désordre important dans la partie organique de PEPI, ce qui se traduit par la multiplicité des positions possibles pour le

cation PEA^+. Ce phénomène semble être une propriété intrinsèque de $(PEA)_2PbI_4$ et a déjà pu être observé par d'autres groupes [24, 29]. Les pérovskites 2D incorporant le PEA présentent en ce sens des propriétés uniques par rapport aux autres pérovskites 2D comme $(BA)_2PbI_4$ qui possède une structure bien plus ordonnée [11, 13].

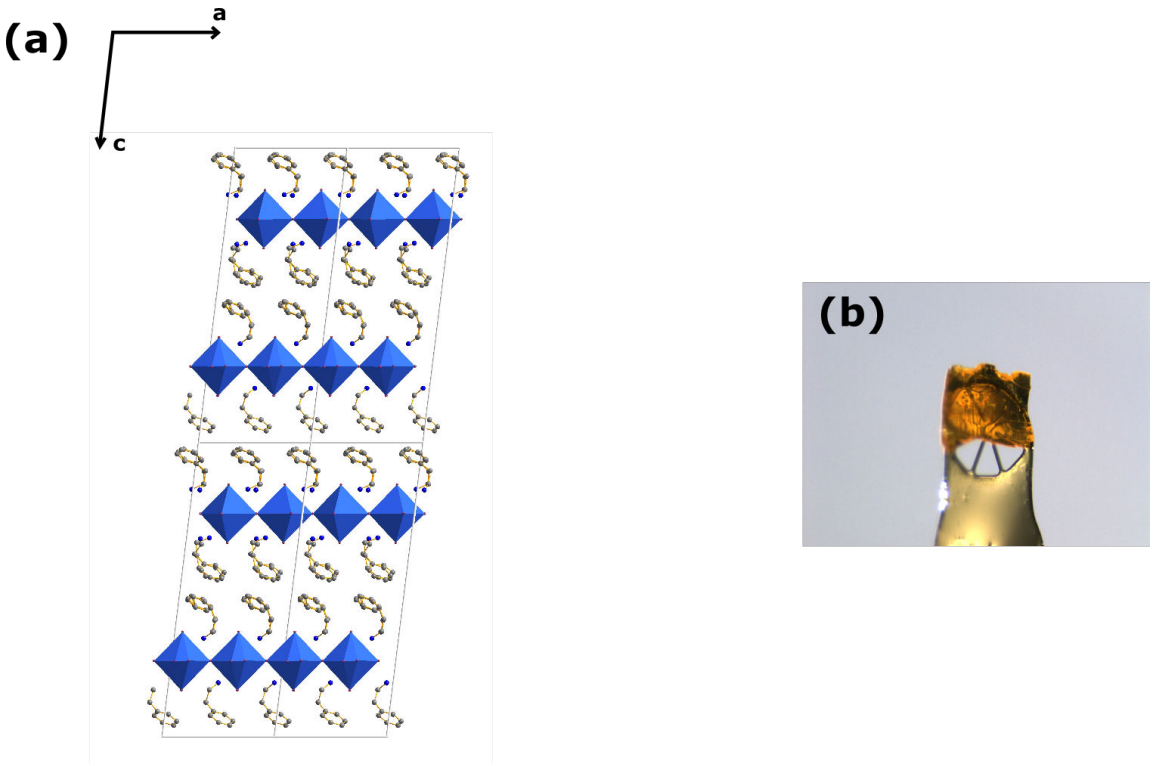


FIGURE III.10: (a) Structure cristalline résolue par J. Marrot de l'ILV-UVSQ d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (GBL/DCM). (b) Photographie d'un éclat de cristal micrométrique de PEPI.

1.4 Discussion

Nous avons vu que l'utilisation du GBL permet la croissance de cristaux purs de PEPI par AVC alors que le DMF ne le permet pas à cause de la formation probable de solvatomorphes de [PbI_2 – DMF] ou [PEA – PbI_2 – DMF]. L'absence totale de solvatomorphes de PbI_2 avec le GBL peut surprendre étant donné qu'ils ont déjà pu être observés par notre équipe dans les solutions de MAPI dans le GBL (voir partie 1.1.2). Nous allons discuter dans cette partie des hypothèses pouvant expliquer l'absence de formation de solvatomorphes à partir des solution de PEPI dans le GBL.

1.4.1 Complexes $(PbI_n)^{2-n}$ dans les solutions de précurseurs

L'analyse par spectrophotométrie UV/Visible des solutions de précurseurs de PEPI dans le DMF et le GBL démontre que le plomb n'est pas présent initialement sous la même forme dans ces deux solvants. Deux solutions diluées à 1.10^{-3} $mol.L^{-1}$ de PEPI dans le DMF (PEPI-DMF) et le GBL (PEPI-GBL) secs ont été préparées. Des ajouts croissants de la solution de PEPI-GBL dans la solution de PEPI-DMF ont été réalisés afin d'obtenir des mélanges des deux solvants. Les spectres d'absorbance de ces solutions sont présentés dans la figure III.11 ci-dessous. Les spectres ont été normalisés à 270 nm afin de mieux voir les variations d'intensité relatives des bandes d'absorption.

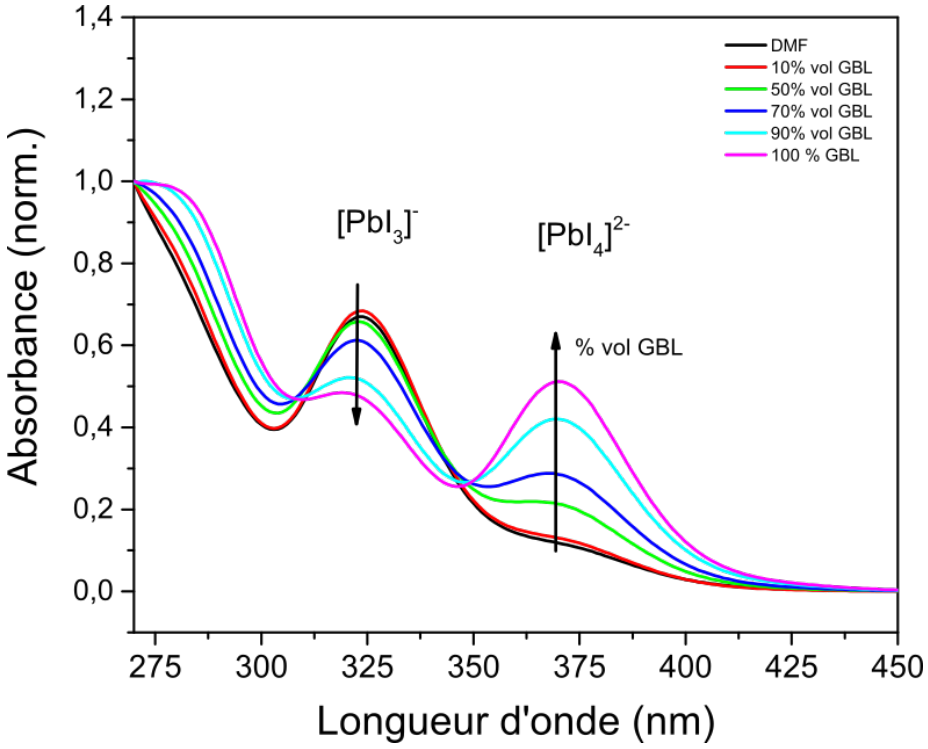


FIGURE III.11: Spectres d'absorbance de solutions de PEPI dans le DMF (courbe noire), dans le GBL (courbe violette) et dans un mélange des deux solvants. Les solutions sont concentrées à 1.10^{-3} $mol.L^{-1}$.

Deux bandes situées à 324 et 370 nm peuvent être observées sur les spectres d'absorption des solutions. Ces bandes correspondent à des transitions électroniques sp dans les complexes d'iodure de plomb $[PbI_n]^{2-n}$. Horváth *et al.* ont montré que l'énergie de cette transition électronique diminue lorsque l'ordre de coordination du plomb en iodure augmente [134]. La bande à 370 nm peut donc être attribuée à un complexe $[PbI_n]^{2-n}$ d'ordre de coordination plus élevé que celui attribué à la bande de 324 nm. L'attribution exacte de ces bandes à des complexes d'iodure de plomb ne semble cependant pas encore défini-

tivement établie dans la littérature. En effet, on peut les retrouver attribuées à $[PbI_2]$ et $[PbI_3]^-$ respectivement [121] ou $[PbI_3]^-$ et $[PbI_4]^{2-}$ respectivement [142]. Nous choisirons de les attribuer selon la publication la plus récente de Stewart *et al.*, c'est-à-dire à $[PbI_3]^-$ pour la bande à 324 nm et à $[PbI_4]^{2-}$ pour la bande à 370 nm.

Lorsque la fraction volumique en GBL augmente, on observe une diminution de la bande à 324 nm et une augmentation de la bande à 370 nm avec la présence d'un point isobestique à environ 345 nm qui indique la présence d'un équilibre entre deux populations de complexes différents. Cet équilibre peut être expliqué par la formation de complexes acide-base de Lewis avec le solvant. En effet, Sharenko *et al.* ont montré par spectroscopie d'absorption des rayons X que les solvants basiques formaient en partie des liaisons de coordination avec les complexes d'iodures de plomb dans les solutions de précurseurs de pérovskite [143]. On peut alors considérer que la bande à 324 nm correspond à un complexe acide-base $[PbI_3-S]^-$ (S = solvant). Les ions iodures étant aussi des bases de Lewis, il se créé une compétition entre ces derniers et le solvant qui peut se traduire par l'équilibre suivant :

$$[PbI_3{-}S]^- + I^- \overset{K}{\rightleftharpoons} [PbI_4]^{2-} + S \tag{III.3}$$

K étant la constante d'équilibre. Un solvant très basique aura tendance à coordiner le plomb à la place de l'ion I^-, déplaçant ainsi l'équilibre vers la gauche (K petit). A l'inverse, un solvant peu basique aura tendance à déplacer l'équilibre vers la droite (K grand). Ainsi, le GBL étant une faible base de Lewis (DN = 18 $kcal.mol^{-1}$) en comparaison du DMF (DN = 26,6 $kcal.mol^{-1}$), il favorise la formation de complexes de tetraiodoplombate $[PbI_4]^{2-}$ dont la bande est centrée à 370 nm. Il est probable que la formation de ces complexes ait des conséquences sur la formation de la phase pérovskite PEPI.

1.4.2 Conséquences sur la cristallisation de PEPI

Nous présenterons dans cette partie des pistes de réflexion permettant d'expliquer comment la présence de complexes de tetraiodoplombate $[PbI_4]^{2-}$ dans les solutions de PEPI-GBL favorisent la formation de la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$. Les mécanismes proposés sont uniquement spéculatifs et doivent être considérés comme tels. Des travaux futurs ne rentrant pas dans le cadre de cette thèse se chargeront de confirmer ou d'infirmer ces propositions.

Dans un premier temps, nous pouvons émettre un début de réponse à la problématique posée en se basant sur des effets entropiques. On considère pour cela les réactions de formation d'un nucleus stable de PEPI à partir des deux complexes $[PbI_3]^-$ et $[PbI_4]^{2-}$ présents dans les solutions de précurseurs. Les équations de ces réactions de précipitation sont les suivantes :

$$[PbI_3]^- + 2\,PEA^+ + I^- \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (PEA)_2PbI_4\downarrow \tag{III.4}$$

$$[PbI_4]^{2-} + 2\,PEA^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (PEA)_2PbI_4\downarrow \tag{III.5}$$

Avec K_1 et K_2 les constantes d'équilibre des réactions. Les éventuelles molécules de solvants présentes dans la sphère de coordination ont été retirées des équations pour plus de clarté. Ces équations bilans montrent qu'il est nécessaire d'apporter un ion iodure I^- supplémentaire pour former la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$ dans la réaction III.4 par rapport à la réaction III.5. Or, ces deux réactions se déplacent vers une diminution du désordre, elle consomment donc toutes deux de l'entropie. Étant donné que la réaction III.4 nécessite un composant supplémentaire (un ion I^-), elle induit une plus grande réorganisation du système et son entropie de formation est plus élevée que celle de la réaction III.5. La formation de la pérovskite $(PEA)_2PbI_4$ à partir de la réaction III.5 consomme donc moins d'entropie et est thermodynamiquement plus favorable. La cristallisation de PEPI à partir d'une solution riche en complexes de tetraiodoplombate $[PbI_4]^{2-}$ comme la solution de PEPI-GBL paraît donc plus favorable qu'à partir d'une solution riche en complexes $[PbI_3]^-$ comme la solution de PEPI-DMF.

Par ailleurs, il est possible de relier la présence des complexes de triiodoplombate $[PbI_3]^-$ à la formation de solvatomorphe grâce à des simples considérations topologiques. Pour cela, nous imaginons le mécanisme de formation d'un oligomère de formule $([PbI_3]^-)_x$ à partir des complexes $[PbI_3]^-$ (figure III.12 (a)). D'après la théorie VSEPR (pour "Valence Shell Electron Pair Repulsion" ou théorie de Nyholm-Gillespie), les complexes $[PbI_3]^-$ sont de configuration ML_3E, c'est-à-dire qu'ils possèdent 3 ligands L et un doublet non-liant E autour du métal M. Ils se présentent par conséquent sous une géométrie en pyramide trigonale [144,145]. Il est possible d'imaginer facilement la formation d'un dimère $[Pb_2I_6]^{2-}$ dont un des atomes de plomb est coordiné par 6 ligands I^-. On peut alors imaginer à partir de ce dimère la formation d'un oligomère de formule $([PbI_3]^-)_x$ représenté en figure III.12 (a) à droite. Cet oligomère possède une structure 1D en double chaîne composée de complexes $[PbI_6]^{4-}$ mettant chacun 5 ligands en commun. Cette structure peut aussi être vue comme un réseau 1D d'octaèdres PbI_6 reliés par 4 arêtes. Ce type de réseau est semblable au réseau inorganique observé dans les solvatomorphes $[MAI-PbI_2-DMF]$ (figure III.12 (b)), et est celui rencontré dans la plupart des solvatomorphes de PbI_2 [120]. Ceci laisse envisager que la formation des solvatomorphes sera favorisée lorsque $(PbI_3)^-$ est présent en majorité.

De la même manière, il est possible de construire facilement un oligomère de formule $([PbI_4]^{2-})_x$ à partir de complexes $[PbI_4]^{2-}$. Ces complexes sont de configuration ML_4E et possèdent une géométrie en balançoire (seesaw) [144,145]. Il est possible d'imaginer facilement la formation à partir de ces complexes d'un dimère $[Pb_2I_8]^{4-}$ dont un des atomes de plomb est coordiné par 6 ligands I^-. L'oligomère formé à partir de ces dimères est de formule $([PbI_4]^{2-})_x$ et possède une structure 2D plane composée de complexes $[PbI_6]^{4-}$ mettant en commun 4 ligands chacun (figure III.12 (c) à droite). Cet oligomère peut aussi être considéré comme un réseau 2D d'octaèdres PbI_6 reliés par 4 sommets. C'est ce type de réseau qui compose exactement un feuillet inorganique dans la pérovskite PEPI (figure III.12 (d)). Ceci laisse envisager que la formation de la pérovskite PEPI sera favorisée lorsque $(PbI_4)^{2-}$ est présent en majorité.

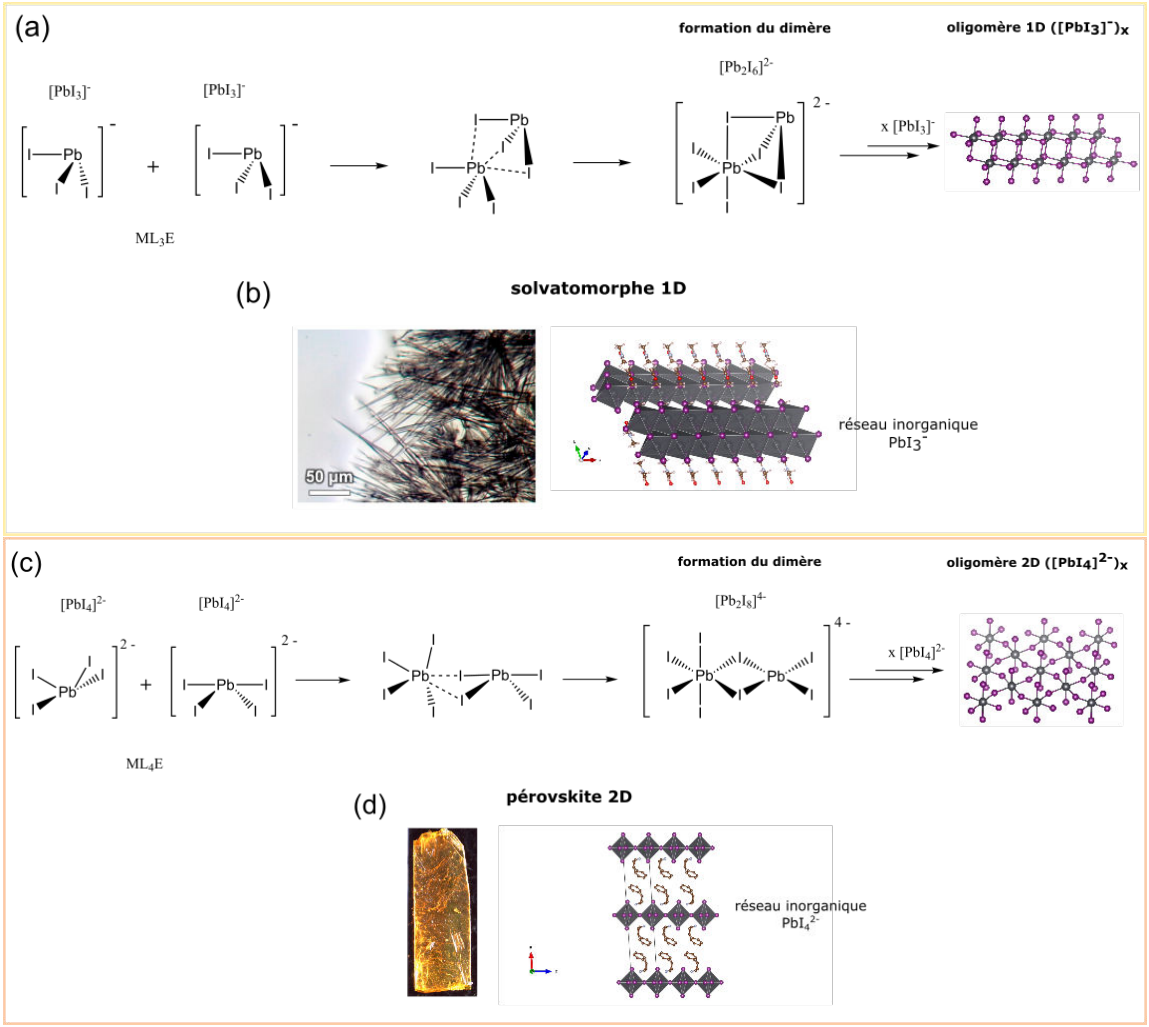


FIGURE III.12: Proposition de mécanisme de formation des oligomères (a) $([PbI_3]^-)_x$ et (c) $([PbI_4]^{2-})_x$ à partir des complexes majoritairement présents dans la solution de précurseurs. (b) Structure du solvatomorphe 1D [MAI−PbI_2−DMF] [30], (d) Structure de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbI_4$.

1.4.3 Conclusion

La présence de complexes de tetraiodoplombate $[PbI_4]^{2-}$ en majorité par rapport aux complexes de triiodoplomabte $[PbI_3]^-$ pourrait donc être favorable à la formation de PEPI si l'on compare les entropies consommées lors de la précipitation de PEPI à partir de l'un et l'autre complexe. Cette hypothèse est renforcée par l'idée que les complexes $[PbI_4]^{2-}$ pourraient former facilement des oligomères 2D dont la structure est exactement celle du réseau inorganique de PEPI. A l'inverse, les complexes $[PbI_3]^-$ pourraient former facilement des oligomères 1D dont la structure est celle du réseau inorganique des solvatomorphes.

Ces hypothèses indiquent donc que les solutions riches en complexes $[PbI_4]^{2-}$ favorisent la cristallisation de PEPI. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi les solutions de PEPI-GBL conviennent pour l'AVC alors que les solutions de PEPI-DMF induisent la croissance de solvatomorphes.

En conclusion, cette étude sur l'AVC a permis de sélectionner le GBL comme étant le meilleur solvant pour la cristallisation de PEPI. Nous allons voir comment ce solvant permet aussi d'améliorer la qualité des couches minces polycristallines de pérovskite 2D.

1.5 Couches minces polycristallines de PEPI

Nous avons vu dans la partie précédente que le GBL semblait être le meilleur solvant pour assurer la cristallisation de PEPI par AVC. Cela se vérifie aussi lors de la synthèse de couches minces polycristallines de PEPI par spin-coating. Des couches minces de PEPI ont été réalisées à partir de solutions de précurseurs dans le DMF et dans le GBL toutes deux concentrées à 0,4 $mol.L^{-1}$. Ces deux solutions ont été déposées par spin-coating sur des substrats de quartz selon le protocole explicité dans le chapitre II. Les deux films obtenus présentent le même spectre d'absorbance et de photoluminescence (figure III.13), ce qui confirme que PEPI est formé dans les deux cas lors du procédé de spin-coating.

La figure III.14 présente des photographies sous microscope optique et sous microscope électronique à balayage (MEB) des couches minces réalisées précédemment. Il est à noter que les deux couches minces ont été réalisées avec une épaisseur similaire (300 et 400 nm) afin de n'étudier que l'influence du solvant sur la morphologie. Les clichés MEB ont été réalisés à l'Institut d'Alembert par Rasta Ghasemi du laboratoire Satie.

La couche mince de PEPI-DMF est composée d'aiguilles d'environ 10 μm de longueur. Ces aiguilles induisent une rugosité élevée de la couche mince et un faible recouvrement du substrat avec la présence de nombreux "pin-holes". Cette morphologie très hétérogène gêne la conduction dans le plan parallèle au substrat, ce qui empêche d'obtenir un cliché MEB net. En effet, lorsqu'un échantillon en couche mince est placé dans un MEB, des contacts métalliques sont placés sur la périphérie de la couche afin d'évacuer les charges générées par le MEB. Lorsque les charges ne peuvent pas s'évacuer efficacement, elles s'accumulent dans l'échantillon ce qui a pour effet de brouiller l'image MEB (figure III.14 (c)).

La morphologie en aiguilles de la couche mince de PEPI-DMF peut surprendre pour un matériau 2D comme PEPI. Ce type de morphologie a déjà pu être observé dans le cas de couches minces de MAPI dans le DMF [30, 129, 131]. La formation de ces aiguilles a depuis pu être expliquée en détail par Kerner *et al.* grâce à un mécanisme s'inspirant des procédés sol-gel [126]. Les aiguilles proviendraient ainsi de la nucléation, puis de la croissance des solvatomorphes de $[PbI_3{}^- - DMF]$ lors du procédé de spin-coating. Les particules de solvatomorphes fusionnent par mûrissement d'Oswald lors des premières secondes du

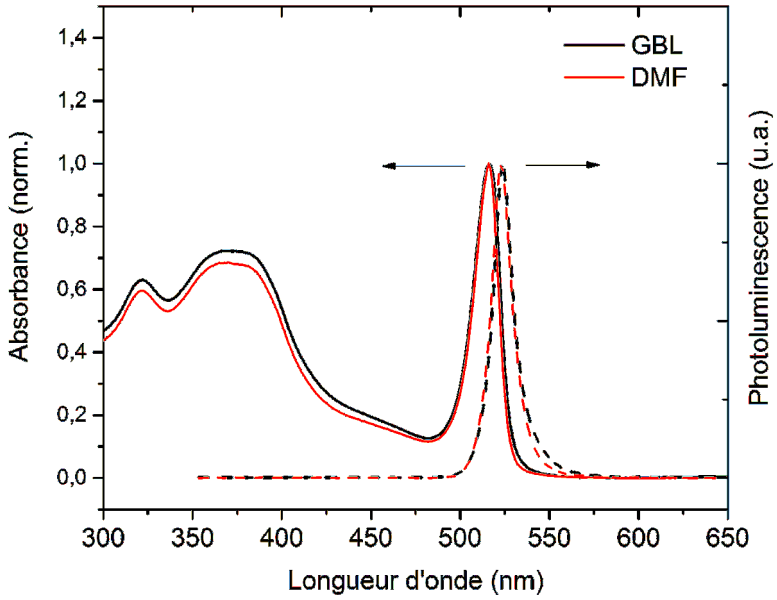


FIGURE III.13: Spectres d'absorbance (ligne pleine) et de photoluminescence (ligne pointillée) de couches minces de PEPI-GBL (noir) et PEPI-DMF (rouge). Excitation de la photoluminescence à 325 nm.

procédé pour former les aiguilles micrométriques observées sur la figure III.13 (a). La phase de recuit du procédé de spin-coating induit ensuite la décomposition du solvatomorphe en pérovskite PEPI. La morphologie hétérogène des couches de PEPI-DMF est donc intrinsèquement reliée à la stabilité des solvatomorphes de [PbI_2-DMF] qui se forment en priorité par rapport à la pérovskite.

La couche mince de PEPI-GBL présente quant à elle des grains d'environ 50 μm et des joints de grains bien définis. La forme de ces grains rappelle la morphologie rectangulaire des monocristaux de PEPI, ce qui laisse supposer que la couche mince est très cristalline. De plus, le cliché MEB très net présenté en figure III.14 (d) montre que la conduction parallèle au substrat semble dans ce cas être assurée. La couche mince de PEPI-GBL semble ainsi de meilleure qualité que la couche mince de PEPI-DMF. Pour le vérifier, le déclin de la photoluminescence des deux couches a été mesuré (figure III.15).

Les courbes de déclin de photoluminescence des couches minces ne sont pas monoexponentielles, ce qui indique la présence de plusieurs mécanismes de recombinaison non-radiative. La nature exacte de ces voies de recombinaison dans les pérovskites 2D est encore en discussion dans la littérature. Toutefois, des travaux récents suggèrent que la composante longue de la décroissance serait reliée à des recombinaisons non-radiatives des excitons

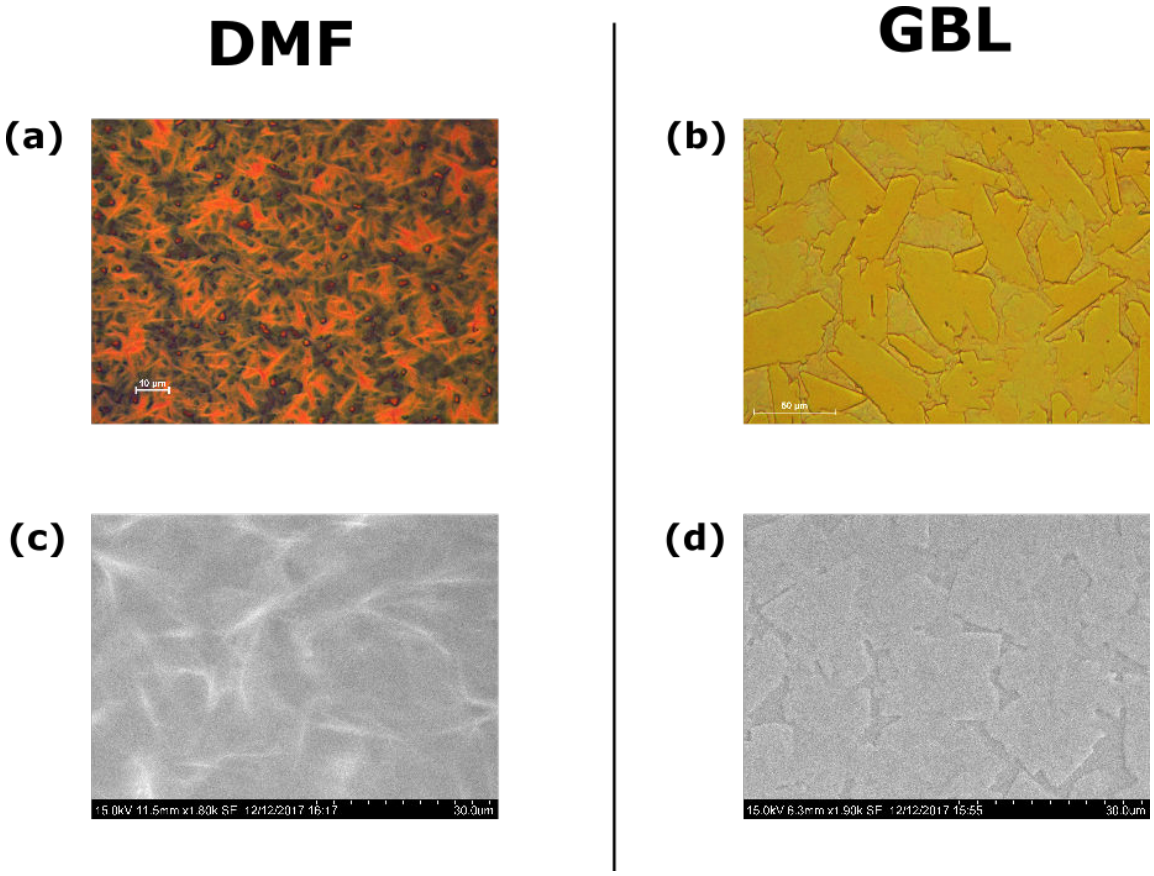


FIGURE III.14: Photographies sous microscope (a) et (c) d'une couche mince de PEPI-DMF d'environ 300 nm d'épaisseur ; (b) et (d) d'une couche mince de PEPI-GBL d'environ 400 nm d'épaisseur. Les photographies (c) et (d) ont été prises avec un microscope électronique à balayage (MEB). La photographie (a) a été pris avec l'aide d'un filtre à contraste interférentiel (CID) afin de mieux distinguer les structures micrométriques.

assistées par des défauts [146]. La couche mince de PEPI-GBL possède ainsi un temps caractéristique de sa composante longue plus grand que celui de la couche mince de PEPI-DMF (figure III.15 courbe rouge). le film de PEPI-GBL possèderait par conséquent moins de défauts que le film de PEPI-DMF. Ceci pourrait être lié à la présence de grains de grande taille dans les couches minces de PEPI-GBL qui limiteraient la quantité de joints de grains. Les joints de grains sont en effet fortement soupçonnés d'être des centres de recombinaison non-radiative dans les pérovskites 3D, ce qui pourrait être aussi le cas dans les pérovskites 2D [7]. Enfin, le film de PEPI-GBL pourrait simplement posséder une plus faible densité de défauts que le film de PEPI-DMF grâce à une meilleure qualité cristalline.

L'étude des couches minces obtenues par spin-coating confirme donc que le GBL est le meilleur solvant pour assurer la cristallisation de PEPI. Cela pourrait être dû à la présence

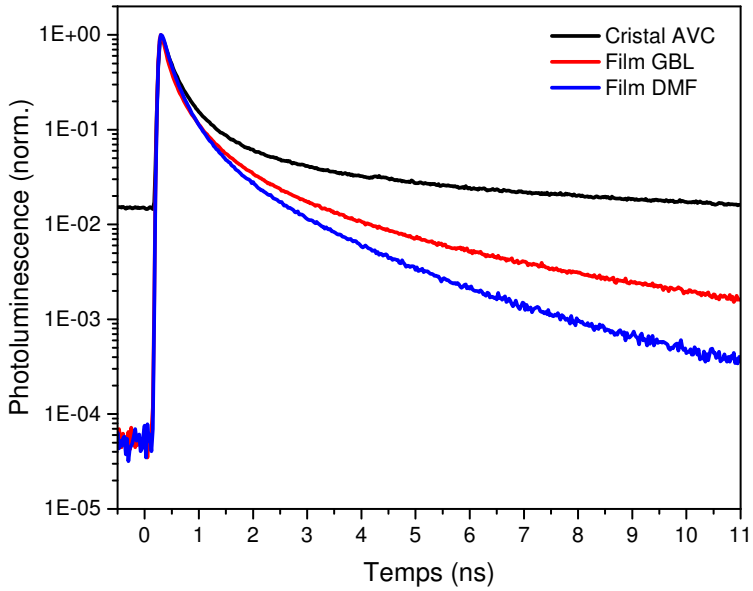


FIGURE III.15: Photoluminescence résolue en temps de couches minces de PEPI-DMF (bleu) et PEPI-GBL (rouge) et d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (noir). Couches minces : excitation 400 nm, puissance 48 μW, taux de répétition 25 MHz. Cristal : excitation 400 nm, taux de répétition 80 MhZ. Longueur d'onde de détection 524 nm. (échelle logarithmique)

de complexes de tetraiodopolombate $[PbI_4]^{2-}$ en majorité qui assureraient une bonne cristallisation de la pérovskite. Le GBL permet ainsi de réaliser des couches minces de PEPI de haute qualité dont les propriétés d'émission sont améliorées par rapport aux couches minces obtenues avec le DMF.

Il est cependant intéressant de constater que la qualité du matériau dans les couches minces de PEPI-GBL semble encore loin de celle des monocristaux de PEPI. On peut voir en effet sur la figure III.15 que la composante longue du déclin de luminescence de PEPI-GBL présente un temps caractéristique plus court que dans le cas d'un cristal de PEPI obtenu par AVC (en noir). Comme dans le cas des pérovskites 3D, la synthèse de couches minces monocristallines de pérovskite 2D pourrait permettre de se rapprocher encore plus des propriétés intrinsèques du matériau.

2 Synthèse de couches minces monocristallines de PEPI par diffusion de vapeur d'anti-solvant confinée à 2 dimensions (Anti-solvent Vapor Capped Crystallization ou "AVCC")

La cristallisation par diffusion de vapeur d'anti-solvant (AVC) s'est révélée comme étant une méthode efficace pour la synthèse de monocristaux de PEPI si elle est couplée avec l'utilisation du GBL comme solvant. Nous allons voir dans cette partie comment utiliser l'AVC pour synthétiser des couches minces monocristallines de PEPI au moyen d'une nouvelle méthode par diffusion de vapeur d'anti-solvant confinée à 2 dimensions (Anti-solvent Vapor-assisted Capped Crystallization ou "AVCC"). Cette méthode permet la croissance de cristaux de pérovskite 2D de haute qualité, de grande surface et d'épaisseur ajustable.

2.1 Principe de la méthode AVCC

Dissolution des précurseurs. Le principe de la synthèse de cristaux par AVCC reprend les bases de la méthode AVC. Comme dans cette dernière, les précurseurs sont dissous à température ambiante dans le GBL. Pour la synthèse de PEPI, 2 mmol de PEAI et 1 mmol de PbI_2 ont été dissous dans 1 mL de GBL sec afin de préparer une solution concentrée à 1 $mol.L^{-1}$. La solution a ensuite été placée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes afin d'assurer la bonne dissolution de tous les précurseurs. La solution obtenue est stable et peut être utilisée immédiatement ou être stockée pendant plusieurs mois dans un dessiccateur et dans le noir sans qu'elle ne se dégrade.

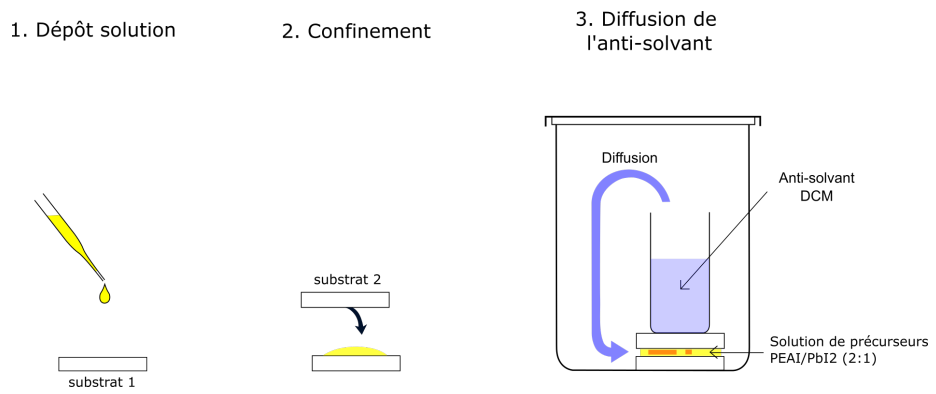


FIGURE III.16: Schéma du principe de la méthode de synthèse de couches minces monocristallines de PEPI par diffusion de vapeur d'anti-solvant confinée à 2 dimensions (AVCC).

Méthode. Le principe de la méthode AVCC est présenté en figure III.16. Un substrat de quartz est nettoyé et traité selon le même protocole que celui mis en place pour le dépôt par spin-coating (voir chapitre II). Brièvement, le substrat subit plusieurs nettoyages dans des

solvants différents (acétone puis éthanol), puis est traité avec une solution d'hydroxyde de potassium KOH concentrée à 10 % massique dans l'éthanol au moyen d'un bain à ultrasons. Une goutte (environ 10 μL) de solution de précurseurs est ensuite déposée sur le premier substrat. Ce dernier est immédiatement recouvert par un deuxième substrat de quartz lui aussi nettoyé et traité au KOH. Ceci permet à la goutte de s'étaler efficacement, formant ainsi un film mince de solution de précurseurs confinée entre les deux substrats. Cet assemblage est ensuite déposé avec précaution au fond d'un récipient possédant un bouchon hermétique en Teflon. Enfin, un flacon non-bouché rempli d'anti-solvant (ici le DCM) est posé au-dessus des deux substrats puis le récipient les contenant est bouché.

Le traitement des substrats est essentiel pour la méthode AVCC car il permet d'augmenter la mouillabilité des substrats, diminuant ainsi l'angle de contact de la goutte de solution de précurseurs. Ceci permet de répartir la solution sur toute la surface des substrats, et d'obtenir une plus grande uniformité d'épaisseur des cristaux. Le traitement de la surface des substrats peut se faire avec une solution de KOH dans l'éthanol (voie humide) ou bien avec un plasma cleaner UV/Ozone (voie sèche).

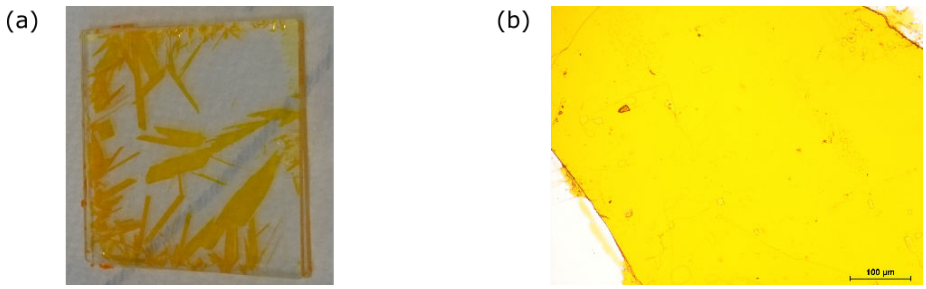


FIGURE III.17: Photographies (a) grand champ et (b) sous microscope de cristaux de PEPI synthétisés par AVCC. La taille du substrat de quartz est de 25 x 25 mm^2.

Croissance. Après une trentaine de minutes, la diffusion du DCM dans la solution confinée fait apparaître des cristaux oranges au niveau du bord des substrats. La vitesse de croissance de ces cristaux a été mesurée grâce à une série de photographies prises à intervales réguliers ("time-lapse", disponible en ligne à la référence [25]) et atteint la valeur impressionnante de 2 mm^2 par heure pendant cette première période de croissance. Cette vitesse de croissance est proche de celle atteinte avec la méthode ITC pour les pérovksites 3D [5]. Après quelques heures supplémentaires, la vitesse de croissance diminue à 0,5 mm^2 par heure et de nombreux cristaux rectangulaires sont observés entre les deux substrats (figure III.17 (a)). Certains de ces cristaux ont une longueur qui peut atteindre le centimètre. Ces cristaux sont translucides et présentent une surface de très bonne qualité (figure III.17 (b)).

Séchage. Les deux substrats peuvent ensuite être séparés afin d'avoir accès à la surface des cristaux pour la caractérisation. On obtient ainsi deux substrats présentant des cris-

taux oranges qui ne peuvent pas être décollés sans être détruits. Lors de la séparation des substrats, les cristaux peuvent rester attachés à l'un ou l'autre substrat aléatoirement.

La méthode AVCC peut être considérée comme terminée après 24 heures mais il est conseillé d'attendre 48 heures afin d'augmenter la taille des domaines cristallins pour la caractérisation. Après cette durée, les cristaux sont entourés d'une liqueur mère incolore composée d'un mélange de GBL et de DCM. Il est important de ne pas sécher les cristaux sous vide ou dans un four sous peine de concentrer la liqueur mère en GBL et de redissoudre en partie les cristaux. Le liqueur mère doit ainsi être d'abord évacuée sous flux d'air avant de séparer les substrats. Tout excès de liqueur mère éventuellement présent peut ensuite être retiré en tamponnant avec du papier absorbant. Il est conseillé d'évacuer un maximum de solution avec le flux d'air car le séchage au papier a tendance à faire précipiter de la poudre de PEPI entre les cristaux.

2.2 Caractérisation des cristaux AVCC

Les cristaux obtenus par AVCC ont été séchés puis caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie de PL afin de vérifier que PEPI avait bien été synthétisé. Il est à noter que les cristaux ont été laissés sur leur substrats d'origine pour les deux méthodes de caractérisation. Les substrats utilisés sont des lames de quartz de 25 x 25 mm^2.

2.2.1 Caractérisations structurales

La figure III.18 (a) présente le diagramme de DRX en mode $\theta - 2\theta$ des cristaux obtenus par AVCC (PEPI-AVCC, en rouge). Ce diffractogramme est identique au diffractogramme de poudre des cristaux de PEPI synthétisés par AVC (PEPI-AVC, en vert), et au diffractogramme d'une couche mince de PEPI de référence [95]. Ceci confirme que PEPI a bien été synthétisé pendant le procédé AVCC. Les pics de diffractions peuvent de plus être assignés d'après les données cristallographiques de PEPI adaptées de Calabrese *et al.* [29]. De manière prévisible, les cristaux de PEPI obtenus par AVCC ne présentent que la famille de plans (l 0 0) (l = 2p, p entier) avec a l'axe perpendiculaire à l'empilement des feuillets inorganiques. Ceci montre que les cristaux de PEPI effectuent leur croissance de manière parallèle au substrat pendant le procédé AVCC.

Les cristaux obtenus par AVCC ne peuvent pas être décollés du substrat sur lequel ils ont grandi sans les détruire. Ceci rend donc impossible la résolution de structure cristallographique par diffraction des rayons X. Cependant, la forme des cristaux suggère qu'il s'agit bien de monocristaux.

La figure III.19 présente des photographies sous microscope de cristaux de PEPI obtenues par AVCC. Ces clichés ont été réalisés au laboratoire GEMaC. La présence de terrasses macroscopiques dans l'image (a) confirme bien que la face visible des cristaux correspond aux plans d'octaèdres inorganiques (l 0 0). Les cristaux présentent des coins bien définis

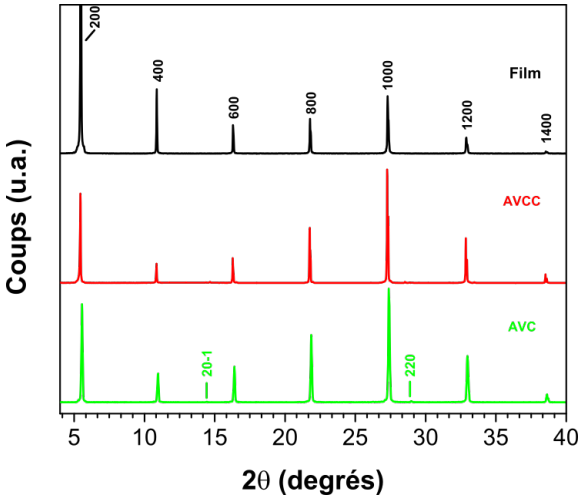


FIGURE III.18: Diagrammes de DRX en mode $\theta - 2\theta$ de cristaux obtenus par AVCC (ligne rouge), par AVC (ligne verte) et d'une couche mince de référence de PEPI (ligne noire)

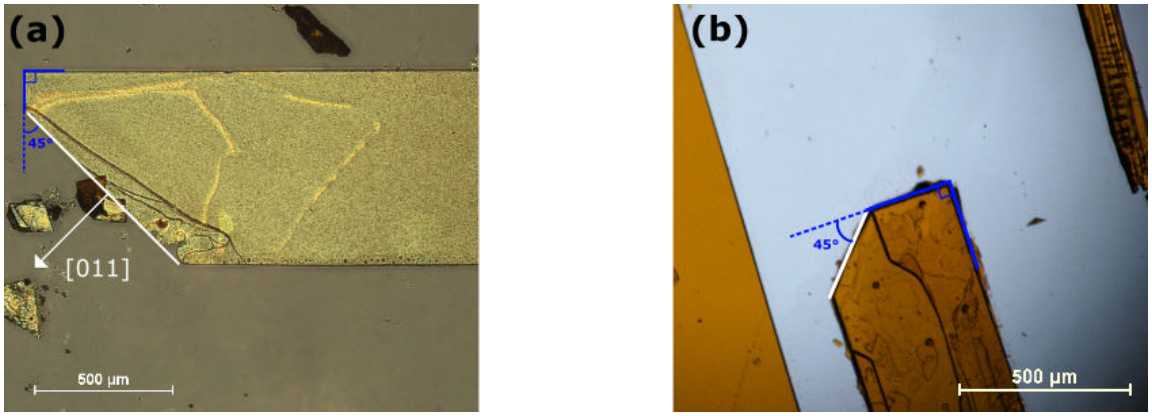


FIGURE III.19: Photographies sous microscope de cristaux de PEPI obtenus par AVCC. (a) éclairage en réflexion (epi) (b) éclairage en transmission (dia).

faisant des angles droits, ce qui est compatible avec la croissance du cristal monoclinique selon la direction <011>. De plus il est possible d'observer sur de nombreux cristaux une face faisant un angle de 45°avec les bords du cristal (figure III.19 en blanc). Cette face peut être assignée au plan (011) dans la maille monoclinique de Calabrese *et al.* [29]. La présence de ces angles très bien définis sur de nombreux cristaux suggère que chaque cristal est constitué d'un seul domaine cristallin.

2.2.2 Emission

Le spectre de PL des cristaux de PEPI obtenus par AVCC (PEPI-AVCC) est présenté en figure III.20. L'émission intense et étroite observée à 525 nm correspond bien à l'émission excitonique attendue de PEPI [95]. Ceci confirme sans ambiguïté que PEPI est bien obtenu lors du procédé AVCC.

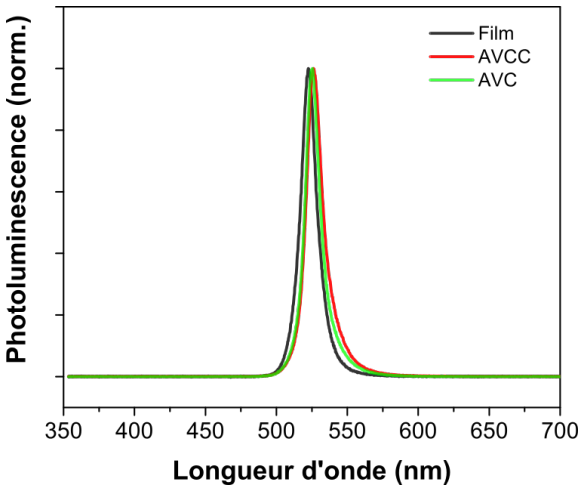


FIGURE III.20: Spectres de photoluminescence de cristaux obtenus par AVCC (rouge), par AVC (vert) et d'une couche mince de référence de PEPI (noir). Excitation 405 nm.

Les émissions excitoniques des cristaux de PEPI-AVCC et PEPI-AVC sont légèrement déplacées vers le rouge (environ 2 nm) par rapport à la couche mince de référence. Ceci est probablement dû à des effets de réabsorption (voir partie 1.3.3).

2.3 Morphologie des cristaux AVCC

La méthode AVCC permet de synthétiser efficacement des monocristaux de PEPI. Nous allons voir que leur morphologie est compatible avec une utilisation en tant que couche mince monocristalline.

2.3.1 Rapport d'aspect

Les cristaux de PEPI-AVCC et de PEPI-AVC possèdent des propriétés physiques comparables. Cependant, le confinement de la croissance du cristal à 2 dimensions lors de l'AVCC induit une modification du rapport d'aspect. Déjà introduit dans le chapitre 1, le rapport d'aspect r est défini ici comme le rapport entre la plus grande longueur du cristal et son épaisseur $r = L/e$. L'épaisseur du cristal de PEPI-AVCC a été mesurée par profilométrie. L'épaisseur du cristal de PEPI-AVC a été mesurée directement sous le microscope

grâce au logiciel incorporé.

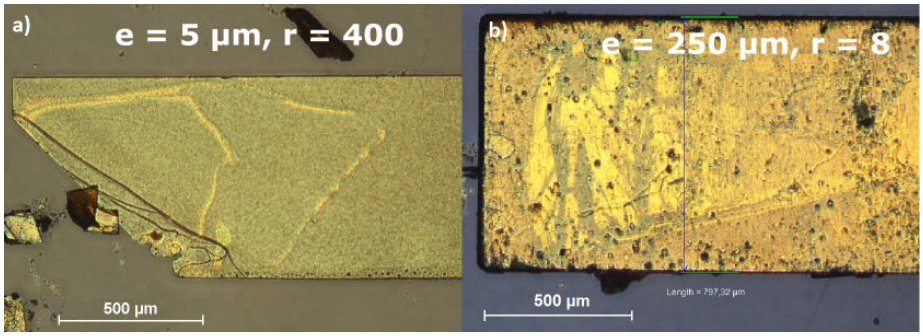


FIGURE III.21: Photographies sous microscope (a) d'un cristal de PEPI-AVCC et (b) d'un cristal de PEPI-AVC.

La figure III.21 présente deux photographies de cristaux de PEPI-AVCC et PEPI-AVC. Les deux cristaux possèdent une taille latérale comparable d'environ 2000 μm. Le cristal de PEPI-AVCC possède cependant une épaisseur de 5 μm, ce qui est deux ordres de grandeur plus petit que l'épaisseur du cristal de PEPI-AVC ayant grandi librement en solution. Cette différence d'épaisseur induit un rapport d'aspect r = 500 pour le cristal de PEPI-AVCC, contre un rapport d'aspect de seulement r = 8 pour le cristal de PEPI-AVC.

Le confinement de la croissance du cristal à 2 dimensions lors du procédé AVCC permet bien une augmentation du rapport d'aspect sans que la croissance cristalline dans la direction parallèle au substrat ne soit affectée. Les cristaux de PEPI-AVCC gardent en général la même taille latérale que les cristaux massifs de PEPI-AVC ayant grandi librement en solution, mais sont limités dans leur croissance perpendiculaire aux plans (l 0 0) par la présence des deux substrats. La méthode AVCC représente donc un moyen potentiel d'obtenir des couches minces monocristallines. De plus, cette méthode permet d'augmenter la qualité de la surface par rapport au cristal AVC.

2.3.2 Qualité de la surface

La qualité de la surface est un paramètre important dans l'élaboration d'une couche mince en vue d'être incorporée dans un dispositif opto-électronique en architecture planaire. En effet, la couche active ne doit pas posséder une rugosité trop élevée afin de permettre des dépôts postérieurs de contacts ou de couches conductrices de trous ou d'électrons. Or, les cristaux de PEPI-AVC présentés dans la figure III.9 possèdent de nombreuses irrégularités.

Le procédé AVCC semble toutefois augmenter la qualité de la surface des cristaux par rapport à l'AVC. Les cristaux de PEPI-AVCC visibles dans la figure III.17 sont translucides et exempts de fissures. Leur surface présente de plus beaucoup moins d'irrégularités que les cristaux PEPI-AVC et sont très lisses. La qualité de la surface du cristal de PEPI-AVCC

présenté en figure III.21 (a) a été estimée au moyen de spectroscopie de réflectivité spéculaire (figure III.22).

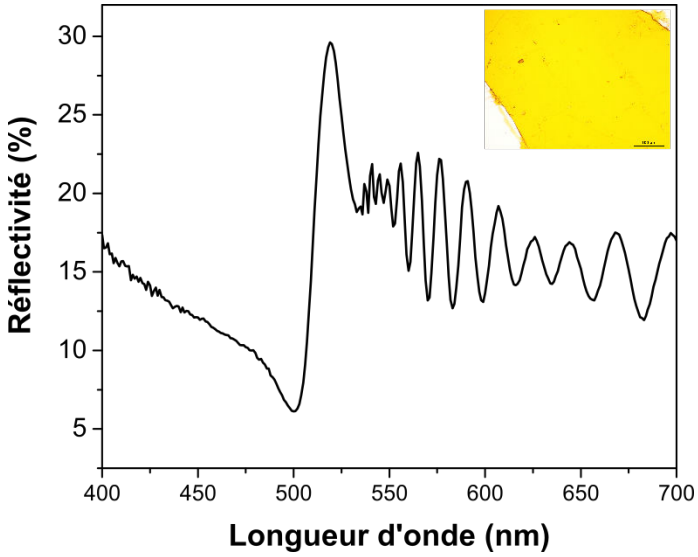


FIGURE III.22: Spectre de réflectivité spéculaire d'un cristal de PEPI-AVCC. Angle de détection 8°.

La résonance du spectre de réflectivité spéculaire située entre 500 et 520 nm peut être associée à la résonance excitonique de PEPI. En plus de cette résonance, des oscillations peuvent être observées à des longueurs d'onde supérieures (> 520 nm). Ces oscillations peuvent être interprétées comme des interférences dans une couche mince. Ce type d'interférences se produit lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique traverse une couche mince présentant deux parois parallèles assimilées à des miroirs semi-réfléchissants et séparées par une distance e. Le faisceau lumineux subit plusieurs réflexions à l'intérieur de la couche mince et il existe un déphasage entre les rayons lumineux réfléchis. Ce déphasage induit des interférences alternativement constructives et destructives pouvant créer des oscillations dans le spectre de réflectivité.

La condition d'interférence constructive est donnée par la relation $2ne\cos\theta = p\lambda$ avec n l'indice de réfraction de la couche mince, e l'épaisseur de la couche, θ l'angle d'incidence du faisceau lumineux, λ la longueur d'onde du faisceau incident et p un entier positif. Il est possible de retrouver l'épaisseur e en mesurant le décalage entre deux maxima d'interférence avec la formule suivante :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2\Delta\lambda\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \tag{III.6}$$

avec λ_1 et λ_2 les maxima de deux pics d'interférence constructive successifs et $\Delta\lambda$ l'écart

entre ces maxima. La figure III.23 présente l'épaisseur e tracée en fonction de la longueur d'onde réfléchie. L'indice de réfraction n de PEPI a été estimé grâce à un travail précédent de l'équipe [147]. Il est considéré constant et égal à 2 dans la fenêtre comprise entre 600 et 700 nm.

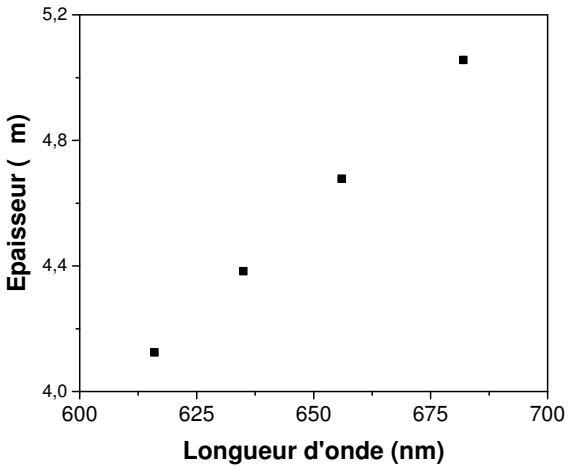


FIGURE III.23: Epaisseur e d'un cristal de PEPI-AVCC calculée en fonction de la longueur d'onde réfléchie.

L'épaisseur e résultante est comprise entre 4 et 5 μm, ce qui est une valeur comparable à l'épaisseur de 5 μm mesurée par profilométrie. La valeur calculée de l'épaisseur n'est ici pas constante avec λ probablement à cause de l'indice de réfraction n dont la valeur augmente sensiblement à proximité de la résonance excitonique [147]. La bonne corrélation entre l'épaisseur déduite des pics d'interférence et l'épaisseur réelle mesurée indique que le modèle d'interférences dans une couche mince convient bien dans ce cas. Cela suggère que la surface du cristal de PEPI-AVCC est de bonne qualité et que ses deux faces horizontales sont très planes.

2.3.3 Conclusion

La méthode AVCC est une méthode qui semble prometteuse pour l'élaboration de couches minces monocristallines de PEPI. Elle permet d'augmenter de deux ordres de grandeur le rapport d'aspect sans modifier pour autant la taille latérale des cristaux. Les cristaux obtenus présentent de plus une surface très plane dont la qualité est améliorée par rapport aux cristaux grandissant librement en solution.

Il faut cependant que la méthode AVCC satisfasse deux conditions supplémentaires afin d'être réellement applicable à la synthèse de couches minces monocristallines de pérovskite 2D directement incorporées dans un dispositif. Il est tout d'abord impératif de pouvoir

contrôler l'épaisseur de la couche mince active. Il faut de plus que la méthode soit adaptée à d'autres substrats que le quartz pour pouvoir apporter plus de flexibilité dans la conception du dispositif.

2.4 AVCC pour la synthèse de couches minces monocristallines

Nous allons voir dans cette partie que la méthode AVCC est prometteuse pour la synthèse de couches minces monocristallines grâce à sa flexibilité. Il est en effet facile de moduler l'épaisseur des cristaux grâce à l'utilisation d'étaux. De plus, son procédé à température ambiante lui permet d'être applicable à un grand nombre de substrats différents.

2.4.1 Contrôle de l'épaisseur

L'épaisseur des cristaux obtenus avec la méthode AVCC peut facilement être réduite en diminuant l'épaisseur de liquide piégée entre les deux substrats. Cela peut être par exemple réalisé en posant des poids sur les substrats. La méthode la plus simple consiste cependant à enfermer les substrats dans un étau. La pression exercée par l'étau permet ainsi d'obtenir des cristaux plus fins que dans le cas "standard" où seul le flacon rempli d'anti-solvant exerce une pression sur la solution de précurseurs.

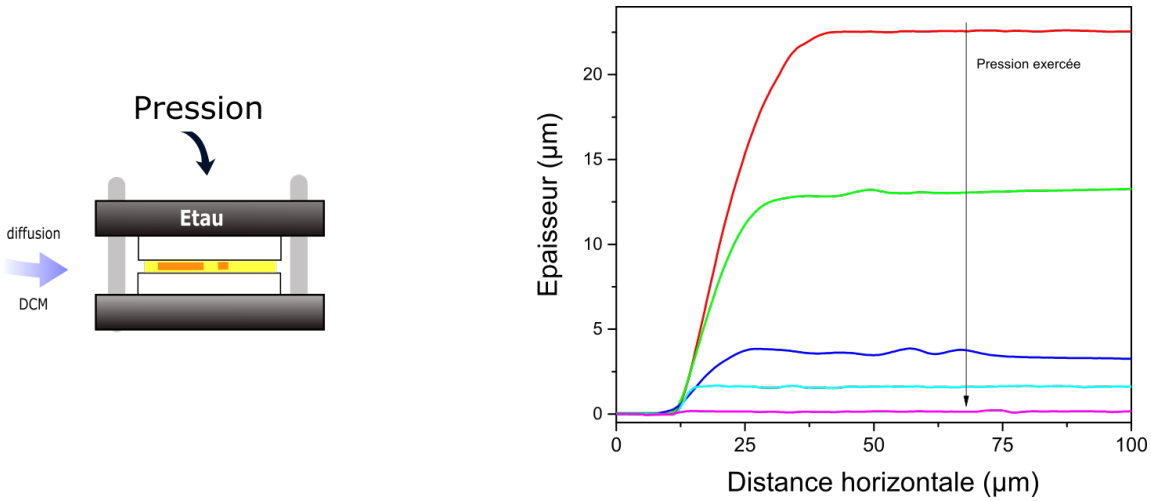


FIGURE III.24: Epaisseurs de différents cristaux de PEPI-AVCC mesurées par profilométrie en fonction de la pression exercée sur les substrats.

La figure III.24 présente les épaisseurs mesurées par profilométrie de plusieurs cristaux de PEPI-AVCC. La pression exercée sur le substrat supérieur a été augmentée de manière à ce que l'épaisseur des cristaux soit diminuée. La courbe rouge correspond au cas où aucune pression à part le poids du substrat supérieur ne vient contraindre le liquide. Les cristaux obtenus dans ce cas ont une épaisseur moyenne de 20 μm. A l'inverse, la courbe violette correspond au cas où la pression est maximale. Les cristaux obtenus dans ce cas ont une

épaisseur moyenne de 150 nm. Ce dernier essai a été réalisé en serrant l'étau au maximum jusqu'à la cassure des deux substrats. Les courbes intermédiaires correspondent à des cas où des poids de 1 ou 5 kg ont été appliqués sur le substrat supérieur.

Cette expérience montre qu'il faut appliquer des pressions très importantes (plusieurs centaines de kPa) pour contraindre la solution de précurseurs à former un film liquide d'épaisseur intéressante pour les dispositifs (i.e. inférieure à 500 nm). Ceci a déjà pu être observé pour d'autres méthodes de synthèse de couches minces monocristallines de pérovskite 3D avec étau [75]. Une explication possible pour ce phénomène peut provenir de l'hydrodynamique. Les liquides moléculaires deviennent en effet fortement non-newtoniens lorsqu'ils sont contraints entre deux plaques très rapprochées. Leur viscosité effective augmente ainsi de manière radicale lorsque l'espace entre les plaques diminue [148]. Cet effet a tendance à réduire le flux sortant de solution de précurseurs lorsque la pression exercée sur le substrat supérieur augmente, rendant plus difficile l'obtention de film minces.

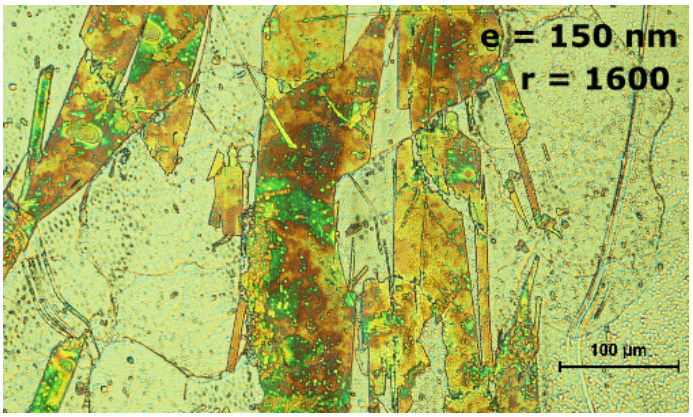


FIGURE III.25: Photographie sous microscope d'un cristal de PEPI-AVCC d'environ 150 nm d'épaisseur. Substrat en silicium.

Une photographie d'un cristal obtenu avec la pression maximale dans un étau est présenté en figure III.25. Ce cristal possède une longueur latérale d'environ 250 μm, ce qui est plus faible que la longueur des cristaux obtenus par AVCC "classique" (environ 1 mm). Cette diminution de la taille latérale est cependant compensée par l'épaisseur qui est réduite à seulement 150 nm. Cette très faible épaisseur permet ainsi d'augmenter le rapport d'aspect $r = L/e$ de quatre fois par rapport à l'AVCC standard (1600 pour l'AVCC sous étau contre 400 pour l'AVCC standard sans pression exercée). La croissance latérale des cristaux de PEPI lors de l'AVCC semble ainsi peu affectée par la diminution de l'épaisseur du film liquide de solution de précurseurs, augmentant ainsi le rapport d'aspect lorsque l'espace entre les substrats diminue.

Cette nouvelle valeur de rapport d'aspect est encourageante car elle est équivalente au meilleur rapport d'aspect publié à notre connaissance dans la littérature. Zhenqian *et al.*

ont en effet rapporté récemment une couche mince monocristalline de $CH_3NH_3PbBr_3$ par ITC possédant un rapport d'aspect de 1600 et épaisse de 420 nm [76]. Cependant il est à noter que la pérovskite synthétisée est dans ce cas une pérovskite 3D. Il est probable que la nature 2D de PEPI joue pour beaucoup dans les valeurs de rapport d'aspect mesurées dans notre cas.

2.4.2 Variabilité des substrats

Il est possible de faire croître des cristaux de PEPI par AVCC sur de nombreux autres substrats que le quartz. Par exemple, des cristaux de PEPI-AVCC peuvent être synthétisés sur silicium (figure III.25). De plus, il peut être intéressant de vérifier que l'AVCC est compatible avec des substrats en oxydes conducteurs transparents. Ce travail a été effectué avec Hesham Hawashin, un doctorant du laboratoire XLim à Limoges. Des essais de croissance de PEPI-AVCC ont été réalisés sur des substrats divers tels que l'oxyde d'étain dopé indium (ITO), l'ITO recouvert d'un film de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), l'oxyde d'étain dopé fluor (FTO) ainsi que l'oxyde de molybdène MoO_3. Ces substrats possèdent tous des surfaces conductrices et sont généralement utilisés dans les dispositifs opto-électroniques comme les LEDs ou les cellules solaires.

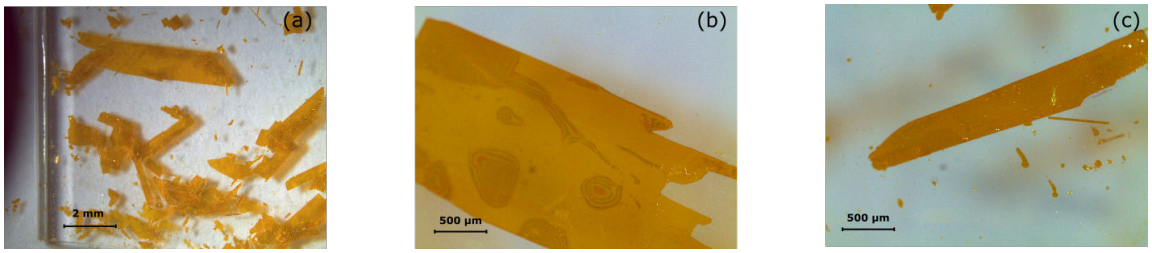


FIGURE III.26: Photographies sous microscope de cristaux de PEPI-AVCC (a) sur ITO (b) sur ITO-PEDOT (c) sur MoO_3.

La figure III.26 présente des photographies de cristaux de PEPI obtenus par AVCC sur ITO, PEDOT et MoO_3 respectivement. Les cristaux présentent la même qualité de surface et la même taille latérale que sur quartz, ce qui signifie que la nucléation et la croissance de PEPI n'est pas affectée par le changement de substrat. De plus, la conductivité de la surface des substrats a été mesurée au début et à la fin de la méthode AVCC afin de vérifier que les propriétés conductrices des substrats n'étaient pas altérées. Les solutions de précurseurs de pérovskite sont en effet relativement acides et contiennent des ions iodures en grande concentration. Ces deux espèces (H^+ et I^-) peuvent potentiellement corroder la surface des substrats d'ITO et de PEDOT. Or, aucun changement dans la conductivité des substrats n'a pu être observé lors du procédé AVCC. Des essais préalables ont pourtant montré que l'ITO était corrodé par la solution de pérovskite lorsqu'elle était chauffée à 100 °C. Le fait que la méthode AVCC se déroule à température ambiante représente donc un avantage car elle permet probablement de limiter la corrosion des substrats.

Il est à noter qu'il est aussi nécessaire d'augmenter la mouillabilité de ces substrats afin d'obtenir des cristaux homogènes en épaisseur. Il n'est cependant pas possible d'augmenter la mouillabilité par voie humide avec une solution d'hydroxyde de potassium KOH car les ions hydroxyde HO^- corrodent la surface du silicium, de l'ITO, du FTO et des autres substrats. Pour ces substrats, un traitement par voie sèche au moyen d'un plasma cleaner UV/Ozone pendant 5 minutes a été préféré.

2.4.3 Limites de la méthode AVCC

La méthode AVCC semble prometteuse pour l'élaboration de couches minces monocristallines de pérovskite 2D. Elle présente toutefois certaines limites qui doivent être surmontées pour la rendre compétitive par rapport aux techniques de dépôt de couches minces polycristallines.

Premièrement, les rapports d'aspect des cristaux obtenus par AVCC sont encore limités. Nous avons pu obtenir un cristal présentant un rapport d'aspect de 1600, ce qui est comparable à la meilleure valeur trouvée dans la littérature [76]. Ces rapports d'aspect semblent cependant insuffisants pour pouvoir incorporer les cristaux directement dans des dispositifs. Il faudrait dans l'idéal obtenir des cristaux d'épaisseur comparable mais avec une taille latérale de l'ordre du centimètre, c'est-à-dire qu'il faudrait augmenter d'un ordre de grandeur le rapport d'aspect.

Une couche mince entièrement monocristalline n'est cependant pas une obligation pour un dispositif. En effet, une couche mince composée de plusieurs grains monocristallins peut suffire tant que la taille moyenne des grains est grande par rapport à la longueur de diffusion des charges. C'est notamment le cas pour les cellules solaires à base de silicium polycristallin. Toutefois, dans le cas de l'AVCC, la solubilité limitée des précurseurs dans le solvant implique forcément un faible taux de recouvrement du substrat. On imagine par exemple vouloir recouvrir en totalité un substrat de 1 x 1 cm^2 sur une épaisseur de 100 nm, ce qui représente un volume de 10^{-5} cm^3. PEPI possèdant une densité théorique d'environ 3 $g.cm^{-3}$, il faudrait 0,03 mg de PEPI pour remplir ce volume [149]. Or, les solutions de PEPI dans le GBL ont une solubilité maximale de 1,5 $mol.L^{-1}$ et PEPI possède une masse molaire de 960 $g.mol^{-1}$ (par motif cristallin). Cela signifie qu'un volume de 10^{-5} cm^3 de solution de PEPI dans le GBL contient seulement 0,015 mg de pérovskite. Cette solution de PEPI pourrait donc former en théorie un film de 50 nm d'épaisseur recouvrant tout le substrat. En pratique, les cristaux ont plutôt tendance à croître de manière séparée et le taux de recouvrement du substrat est de moins de 50 % pour une solution saturée de PEPI dans le GBL.

Ces deux problèmes (rapport d'aspect et taux de recouvrement) sont liés et proviennent de la nucléation trop importante de PEPI pendant le procédé d'AVCC. En effet lors de la croissance de PEPI de nombreux germes se forment, ce qui a pour effet de créer un grand

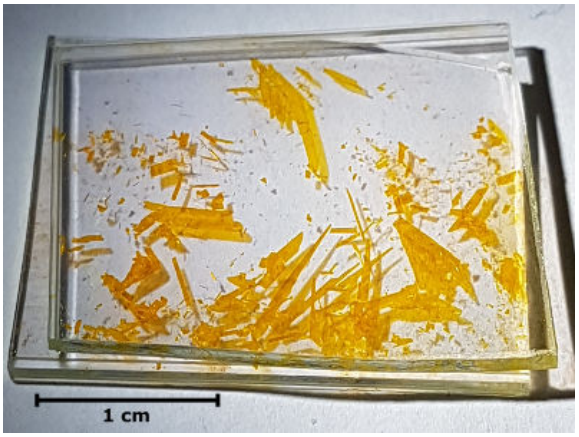


FIGURE III.27: Photographie de cristaux de PEPI-AVCC synthétisés à partir d'une solution saturée de PEPI dans le GBL.

nombre de cristaux (figure III.27). Or, pour les raisons exposées ci-dessus, la croissance de plusieurs germes est néfaste à la fois pour le rapport d'aspect ainsi que pour le taux de recouvrement du substrat. Une solution consisterait alors à augmenter la barrière énergétique de nucléation de PEPI afin de favoriser la croissance d'un seul germe. C'est notamment ce que proposent plusieurs équipes pour la croissance de couches minces monocristallines de $CH_3NH_3PbBr_3$ par ITC [76, 77, 124]. Dans ces travaux, des substrats hydrophobes ont été utilisés afin d'inhiber la nucléation hétérogène de la pérovskite sur le substrat, ce qui a permis d'obtenir des rapports d'aspect élevés. Cependant, l'ITC permet aussi d'obtenir des cristaux à grand rapport d'aspect car cette méthode favorise naturellement la croissance par rapport à la nucléation [5].

Une autre solution pourrait consister à approvisionner continuellement la solution en précurseurs. C'est notamment ce qu'ont réalisé Liu *et al.* avec la synthèse de substrats fins ("wafer") monocristallins de $CH_3NH_3PbI_3$ de dimensions 20 x 20 x 0,15 mm^3 par ITC alimenté en précurseurs par un système de pompes [8]. Cette méthode pose cependant de nombreux défis techniques pour réaliser des couches minces d'épaisseur sub-micrométrique à cause de la viscosité des solutions de précurseurs dans ces gammes d'épaisseurs.

3 Synthèse de cristaux de la pérovskite 2D n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$

Nous avons mis en évidence dans la première partie de ce chapitre que l'utilisation du GBL et de la méthode AVC permettait d'obtenir des monocristaux de PEPI de bonne qualité. Dans la deuxième partie, nous avons démontré que la méthode AVCC pouvait permettre de faire croître des couches minces monocristallines de PEPI. Cependant, la réalisation de cellules solaires ou de LEDs à partir de ces couches minces paraît difficile. En effet, PEPI a tendance à croître préférentiellement de manière parallèle au substrat, c'est-à-dire avec ses

plans inorganiques (l 0 0) parallèles au substrat. Cette orientation des cristaux ne permet pas de conduction dans la direction perpendiculaire au substrat, ce qui n'est pas compatible avec la présence de contacts au-dessus et en-dessous de la couche active dans un dispositif en architecture planaire.

Ce problème peut être résolu par l'utilisation de pérovskites RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (voir chapitre I figure I.16). Les pérovskites RP n>2 ont en effet tendance à croître naturellement en orientant leurs feuillets inorganiques de manière parallèle au substrat, ce qui les rend adaptées à une incorporation dans des dispositifs en architecture planaire [112]. De plus, après seulement deux années de recherche, les pérovskites RP présentent des premiers rendements encourageants pour le photovoltaïque [22], ainsi que pour les LEDs [100]. La synthèse de couches minces monocristallines de pérovskite RP n>1 peut être intéressante afin d'accroître encore les rendements de ces dispositifs, ou afin de comprendre les propriétés photophysiques encore mal connues de cette famille de pérovskites hybrides [18].

Nous allons voir dans cette partie comment adapter les méthodes AVC et AVCC afin de synthétiser des cristaux de la pérovskite n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$. L'obtention de cristaux de RP de phase pure représente un défi à cause de la tendance qu'ont ces pérovskites à former des hétérostructures de phases RP de nombre n différent.

3.1 Introduction

3.1.1 Mélanges de phases

La synthèse de pérovskites RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ de phase pure pose problème car la plupart des phases RP sont thermodynamiquement stables à température ambiante. Cela signifie que la synthèse d'une pérovskite RP mène le plus souvent à un mélange de phases. Pour illustrer cela, on peut imaginer par exemple la synthèse de la pérovskite n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$. Les précurseurs (PEAI, MAI et PbI_2) sont placés ici dans les proportions stœchiométriques. Il est possible d'établir les réactions bilans suivantes à partir de ces réactifs :

$$2\,PEAI + MAI + 2\,PbI_2 \longrightarrow (PEA)_2(MA)Pb_2I_7 \tag{III.7}$$

$$2\,PEAI + MAI + 2\,PbI_2 \longrightarrow (PEA)_2PbI_4 + MAPbI_3 \tag{III.8}$$

$$2\,PEAI + MAI + 2\,PbI_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\,(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10} + \frac{1}{2}\,(PEA)_2PbI_4 \tag{III.9}$$

Ceci nous montre que les précurseurs placés dans les proportions stoechimétriques de la pérovskite n=2 peuvent former en théorie de nombreuses phases RP différentes depuis la 2D "pure" n=1 jusqu'à la 3D "pure" n=∞. La totalité de ces phases peuvent être observées en même temps dans un échantillon lorsque la cristallisation n'est pas contrôlée. C'est notamment le cas lorsque des pérovskites RP sont synthétisées par spin-coating. Dans ce type d'échantillon, il est possible d'observer une ségrégation de phases en fonction de la position dans la couche mince, les phases à caractère "3D" de nombre n élevé (riches en MA) étant

plutôt situées en haut de la couche alors que les phases à caractère "2D" de nombre n faible (riches en PEA) sont plutôt situées en bas de couche.

Les raisons pouvant expliquer cette ségrégation de phase dans les couches minces de pérovskite RP sont multiples. Ce phénomène pourrait provenir d'interactions supplémentaires aux interfaces liquide-air et liquide-substrat pendant le spin-coating qui stabiliseraient respectivement mieux les phases "3D" (n élevé) d'un côté et les phases "2D" (n faible) de l'autre [21, 73]. Le mélange de phases lui-même peut aussi provenir de la formation de solvatomorphes lors du spin-coating. En effet, de nombreux solvatomorphes de composition variée (MAI−PbI_2, PEA−MAI−PbI_2, PEA−PbI_2,...) sont susceptibles de se former dans ces solutions. Chaque solvatomorphe pouvant favoriser la croissance d'une certaine phase RP, le mélange de solvatomorphes résulte en un mélange de phases RP après recuit [138]. Il est possible de réduire partiellement ces mélanges de phases grâce à l'utilisation du procédé de hot-casting dans un mélange de DMF-DMSO approprié [22, 138, 150].

3.1.2 Hétérostructures dans les pérovskites RP

Il est raisonnable de penser que le mélange de phases RP est un problème propre à la méthode de spin-coating qui est par définition une méthode très rapide ne favorisant pas une bonne cristallisation du matériau. Toutefois, des mélanges de phases peuvent aussi être observés même lors de la cristallisation lente d'une pérovskite RP via des méthodes de cristallogenèse. La figure III.28 présente par exemple des photographies sous microscope de cristaux de pérovskites RP obtenus par AVC dans des proportions de précurseurs 0,67 :0,7 :1 (PEA :MA :Pb) (voir partie 3.2). Les cristaux rouges possèdent une forme en parallélépipède carré qui correspond à la forme macroscopique attendue de la pérovskite n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ [23]. Le centre des cristaux est cependant composé d'une partie noire correspondant à une phase RP n>2. Les bords des cristaux sont quant à eux composés d'une phase orange correspondant à la pérovskite n=1 $(PEA)_2PbI_4$. Ces images montrent qu'il est possible de former facilement des hétérostructures de pérovskites RP de nombre n différent sans que la forme macroscopique des cristaux ne soit dérangée, ce qui laisse envisager un bon accord de maille entre les différentes phases.

Les hétérostructures entre plusieurs phases RP sont favorables car leurs structures cristallographiques sont très proches. En effet, seul le nombre de feuillets inorganiques diffère entre les phases RP, la nature du double feuillet organique qui les intercale restant la même. Il est ainsi facile d'imaginer des hétérostructures entre plusieurs phases RP selon le schéma présenté en figure III.29. La formation de ces hétérostructures est facilitée par les désaccords de maille très faibles entre les phases RP de différent n, ce qui permet de réduire grandement les contraintes aux interfaces. Grancini *et al.* ont pu notamment le vérifier en simulant l'interface entre plusieurs phases RP via une méthode ab-initio [45]. Enfin, Wang *et al.* ont rapporté que le très bon accord de maille entre les phases RP permettait d'obtenir des interfaces de très bonne qualité et dont la présence diminuait la quantité de recombinaisons non-radiatives dans la couche mince [31].

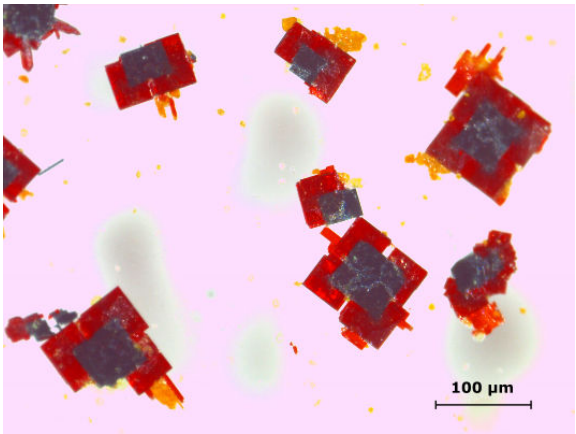


FIGURE III.28: Photographies sous microscope de cristaux de pérovskites RP présentant des hétérostructures de plusieurs phases de nombre n différent.

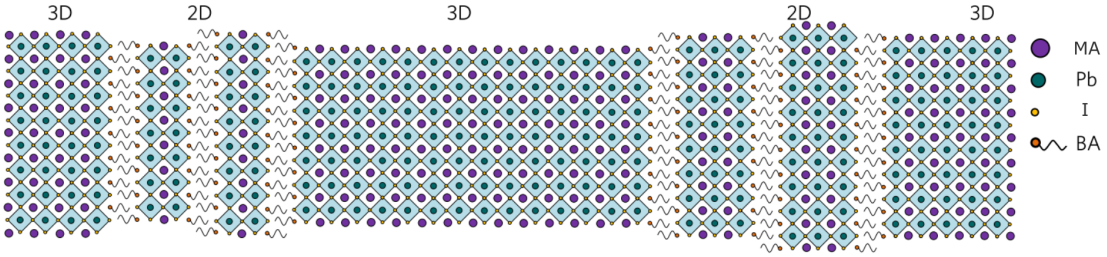


FIGURE III.29: Schéma représentant l'organisation possible des phases RP $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ de différents nombres n. [31]

La présence d'hétérostructure n'est donc à priori pas un problème pour les performances des dispositifs incoporant des mélanges de pérovskites RP car elles n'induisent pas de recombinaisons non-radiatives supplémentaires aux interfaces entre les phases RP. Au contraire, les hétérostructures peuvent aider à augmenter considérablement les performances des dispositifs opto-électroniques. Leur rôle a notamment été central lors du développement des semi-conducteurs III-V comme le GaAs pour le photovoltaïque ou le GaN pour les LEDs.

Les hétérostructures de type II peuvent ainsi être intéressantes pour le photovoltaïque car elles permettent d'induire la séparation des excitons à l'interface entre deux phases de gaps différents (figure III.30 (b)). Cela peut être particulièrement utile pour les pérovskites RP qui possèdent des énergies de liaison de l'exciton relativement élevées en comparaison de k_BT ($E_b \approx 125$ meV pour une pérovskite n=5 [19]). Certains auteurs assignent notamment les bonnes performances des pérovskites RP dans des cellules solaires à la présence d'hétérostructures de type II dans les couches minces de pérovskite RP [115, 116]. Les hétérostructures de type I peuvent quant à elles être intéressantes pour les LEDs car elles

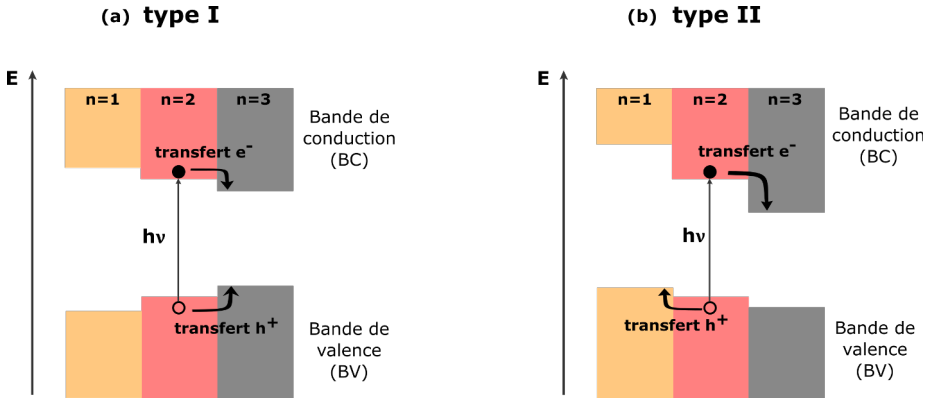


FIGURE III.30: Diagramme énergétique représentant la position hypothétique des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) de phases RP de différents n formant des hétérostructures (a) de type I et (b) de type II.

induisent un confinement des charges à l'intérieur des phases de gap faible, ce qui permet d'augmenter la densité de porteurs (III.30 (a)). Yuan *et al.*, ainsi que Wang *et al.*, assignent notamment les rendements quantiques externes élevés (8,8 % et 11,7 % respectivement) de leur LEDs à base de mélanges de phases RP à la présence de ces hétérostructures de type I dans les films polycristallins [100, 151].

Cette brève étude de la littérature montre que le type d'hétérostructure formé par les phases RP n'est pas encore clairement défini. Cela est dû au fait que la position absolue de l'énergie des BC et BV par rapport à l'énergie du vide n'est pas encore connue. Ces points sont globalement en discussion dans la littérature. Une étude très récente sur des monocristaux de pérovskite 2D et RP faite par C. Katan et J. Even a notamment montré que la position des bandes d'énergie dans ces pérovskites n'était pas triviale et devait être déterminée au cas par cas [152]. La synthèse de cristaux de pérovskites RP est donc plus que jamais nécessaire afin de connaître réellement leurs propriétés opto-électroniques. Cependant, la présence des hétérostructures de phases RP rend également difficile la synthèse de cristaux de pérosvkites RP de phase pure.

3.2 Synthèse de cristaux de pérovskites RP par diffusion de vapeur d'anti-solvant

La synthèse de cristaux de pérovskites RP de phase pure n'est pas triviale et les conditions de synthèse doivent être minutieusement contrôlées afin d'éviter la formation d'hétérostructures. Cette partie présentera les travaux réalisés pour la synthèse de la pérovskite RP n=2 de formule $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure via des méthodes par diffusion d'anti-solvant (AVC et AVCC). Ces nouvelles méthodes permettent de compléter le nombre de méthodes disponibles pour la synthèse de ces pérovskites en phase pure.

3.2.1 Essai en proportions stœchiométriques

Un essai préliminaire a été réalisé afin de synthétiser la pérovskite RP n=2 de formule $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$. Pour cet essai, 249 mg de PEAI, 79,5 mg de MAI et 461 mg de PbI_2 ont été dissous dans 1 mL de GBL sec. La solution ainsi réalisée est concentrée à 1 $mol.L^{-1}$ selon la quantité totale de Pb^{2+}, ce qui servira de référence de concentration pour toutes les solutions de pérovskite RP. Sa composition molaire est 2 :1 :2 (PEA :MA :Pb), c'est-à-dire que les réactifs sont dissous dans les proportions stœchiométriques de la pérovskite n=2. La solution a ensuite été placée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes à 30 °C, ce qui a permis la dissolution totale des précurseurs.

Environ 20 μL de cette solution de pérovskite n=2 ont ensuite été déposés sur une lame de quartz nettoyée et traitée préalablement au KOH. Cette solution a ensuite été recouverte par un autre substrat traité. Le tout a été placé dans un récipient saturé en DCM. Le résultat de la méthode AVCC après 24 heures de diffusion de l'anti-solvant est présenté en figure III.31.

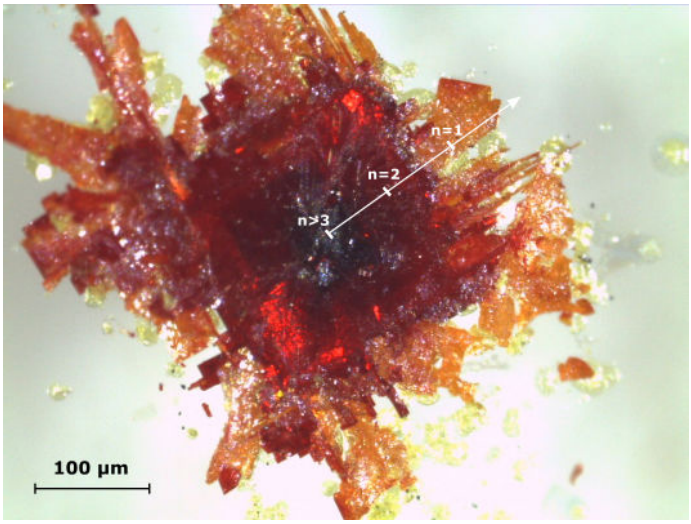


FIGURE III.31: Photographies sous microscope d'un cristal AVCC issu d'une solution de pérovskite n=2 de composition stœchiométrique (2 :1 :2) (PEA :MA :Pb).

Les cristaux formés selon ces conditions de synthèse possèdent une couleur majoritairement rouge, ce qui correspond à la phase n=2. Cependant, il est aussi possible d'observer de nombreuses autres phases RP dans le cristal (n>3 en noir et n=1 en orange). Placer les réactifs de la pérovskite n=2 dans les proportions stœchiométriques ne permet donc pas d'obtenir un cristal de phase pure n=2 par diffusion de DCM dans le GBL car les phases de grand nombre n (riches en MA, noires) semblent se former plus rapidement que la phase n=2. En modulant les concentrations des précurseurs à partir de cet essai préliminaire, il est possible d'obtenir uniquement la phase désirée.

3.2.2 Synthèse de cristaux de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure par AVCC

Des cristaux de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure ne peuvent donc pas être obtenus en se plaçant dans des proportions stœchiométriques. Néanmoins, l'expérience préliminaire présentée dans le paragraphe précédent nous a appris que les phases n>3 riches en MA cristallisaient les premières lors de la synthèse par anti-solvant. Il est alors possible d'obtenir des cristaux de pérovskite n=2 de phase pure en limitant la quantité de MA dans la solution. Les mécanismes pouvant expliquer ce phénomène seront discutés en partie 3.4.

Après plusieurs essais, nous avons pu observer que les conditions optimales pour l'obtention de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure sont les suivantes. Une solution concentrée à 0,8 $mol.L^{-1}$ a été préparée en dissolvant 249 mg (1 mmol) de PEAI, 59,6 mg (0,375 mmol) de MAI et 369 mg (0,8 mmol) de PbI_2 dans 1 mL de GBL sec. La solution ainsi réalisée est de composition molaire 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb), et donc en défaut de MA par rapport à la pérovskite n=2 de composition stœchiométrique 2 :1 :2. Le PbI_2 est lui aussi placé en défaut afin d'éviter la précipitation de la phase n=1 avec l'excès de PEA non consommé à la fin de la cristallisation. Cette solution a ensuite été placée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes à 30 °C jusqu'à dissolution totale des précurseurs. Environ 20 μL de cette solution ont ensuite été déposés sur une lame nettoyée et traitée au KOH. Cette solution a ensuite été recouverte par un autre substrat traité, et l'assemblage a été placé dans un récipient saturé en DCM. Le résultat de la méthode AVCC après 24 heures de diffusion de l'anti-solvant est présenté en figure III.32.

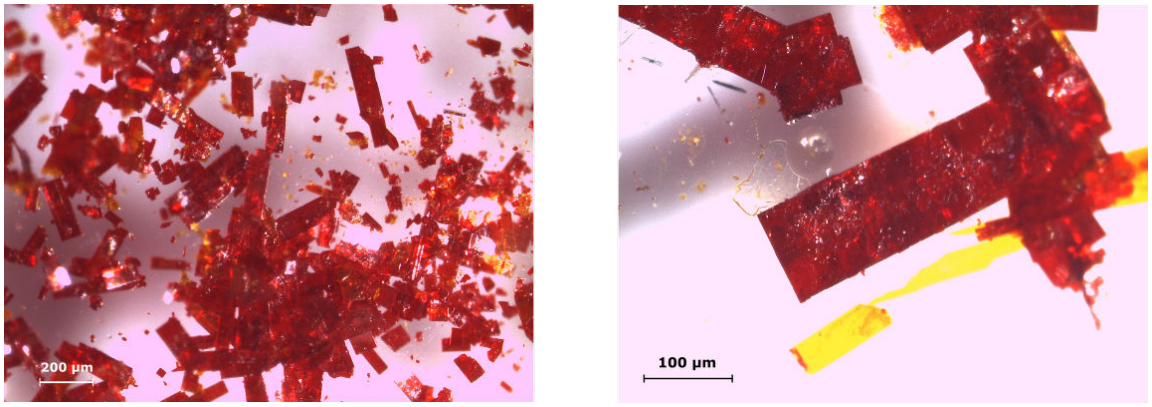


FIGURE III.32: Photographies sous microscope de cristaux AVCC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb).

Dans ce nouvel essai, de nombreux cristaux rouges et rectangulaires sont formés. Leur couleur correspond à des pérovskites n=2 mais leur forme est différente de celle observée avec d'autres méthodes [23]. Ces cristaux sont translucides et semblent exempts d'impuretés d'autres phases. Cependant, des cristaux oranges correspondant probablement à la phase n=1 peuvent être observés sporadiquement sur le substrat. La phase cristalline de ces cristaux a été vérifiée par diffraction des rayons X. Après séparation des deux substrats,

les cristaux ont été placés directement sur le porte-échantillon du diffractomètre. La figure III.33 présente le diffractogramme d'un échantillon obtenu par AVCC avec les conditions décrites ci-dessus.

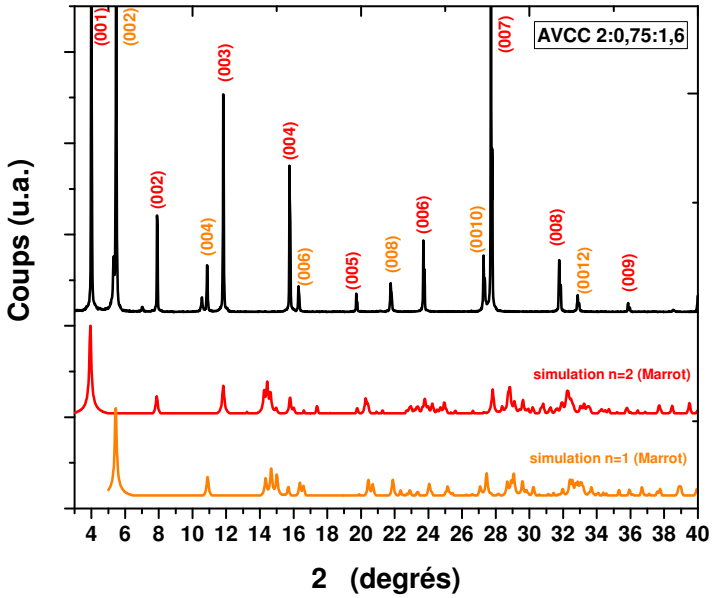


FIGURE III.33: Diffractogramme RX en mode $\theta - 2\theta$ de cristaux AVCC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb) (courbe noire). Les courbes rouge et orange sont simulées à partir des données cristallographiques des pérovskite n=2 et n=1 respectivement obtenues par Jerôme Marrot. Les indexations correspondent respectivement aux phases n=2 en rouge et n=1 en orange.

Les pics de diffraction obtenus peuvent être assignés grâce aux courbes simulées par le logiciel Mercury à partir des données de la résolution cristallographique réalisée par Jérôme Marrot de l'ILV. Ces données proviennent respectivement d'un cristal de pérovskite n=1 obtenu par AVC (voir partie 1.3.4) et d'un cristal de pérovskite n=2 synthétisé selon le protocole publié par Peng *et al.* [118]. Dans ce dernier cas, la maille obtenue est triclinique (groupe d'espace P -1) et l'axe c correspond à l'axe perpendiculaire à l'empilement des double feuillets inorganiques.

Les données cristallographiques permettent de très bien assigner les pics de diffraction observés sur l'échantillon AVCC. De manière prévisible, les principaux pics détectés correspondent aux plans inorganiques (0 0 l), l = 2p, p entier, pour la phase n=1 (en orange) et aux plans (0 0 l'), l' = p pour la phase n=2 (en rouge). Cela permet de confirmer la synthèse de la pérovskite n=2. Cependant, ces données ne permettent pas d'affirmer la pureté de la

phase des cristaux de pérovskite n=2 synthétisés car de nombreux pics correspondant à la phase n=1 sont aussi observés. Ceci est dû à la taille importante du spot RX qui détecte aussi les cristaux n=1 présents en faible quantité sur le substrat. Ces derniers induisent un signal très visible en RX même s'ils ne sont présents qu'en minorité. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique possédant une résolution spatiale plus élevée afin de vérifier la pureté de la phase des cristaux n=2 synthétisés.

Les montages de spectroscopie de photoluminescence classiques possédant une taille de spot de l'ordre de la centaine de μm^2, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des cristaux synthétisés, il est nécessaire d'utiliser une technique encore plus résolue spatialement. La micro-PL a donc été utilisée afin de vérifier la pureté des cristaux de pérovskite RP synthétisés par AVCC. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des mélanges de phases RP car les raies excitoniques de ces dernières sont très espacées en énergie (en moyenne 200 meV pour des n compris entre 1 et 5), ce qui assure une bonne résolution de la phase cristalline [19]. La micro-PL possède de plus une résolution spatiale de l'ordre du μm^2, ce qui permet d'étudier facilement des objets d'une centaine de μm. Les cartes de micro-PL ont été réalisées avec l'aide de Géraud Delport et Gabriel Chehade, respectivement post-doctorant et stagiaire de Master 2 de notre équipe.

Les cristaux synthétisés par AVCC ont été excités par un laser à 405 nm. Les longueurs d'onde de détection ont été fixées à 525, 575, 621 et 655 nm respectivement pour les 4 cartes de micro-PL présentées en figure III.34 (a)-(d). Ces longueurs d'onde correspondent aux maxima d'émission excitonique des phases RP de formule $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec n variant de 1 à 4 (voir figure I.26). La figure III.34 (b), réglée à 575 nm, fait apparaître un signal fort de PL correspondant à la phase n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$. L'émission de PL est relativement homogène sur tout l'échantillon, et il est possible de discerner clairement la forme rectangulaire du cristal. Au contraire, les cartes de micro-PL réglées aux autres longueurs d'onde (figure III.34 (a),(c) et (d)) ne font pas apparaître de signal correspondant aux phases n=1, 3 et 4 respectivement. Cela laisse supposer que le cristal synthétisé par AVCC est un cristal de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure. Pour le vérifier, des spectres de PL ont été effectués à différents points ("spots") du cristal.

La forme des spectres présentés en figure III.35 (a) est strictement identique pour tous les spots sondés (figure III.35 (b)). Les maxima d'intensité des spectres sont tous situés à 576 nm, ce qui correspond bien à la phase n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$. Aucun signal correspondant à une autre phase, notamment la phase n=1, n'est détectable dans les spectres. De manière surprenante, les spectres font apparaître des oscillations à basse énergie. Même si leur origine est toujours en cours de discussion dans l'équipe, il s'agirait probablement d'interférences de type Fabry-Pérot dans le cristal. Si cette hypothèse est avérée, cela montrerait que les cristaux synthétisés par AVCC possèdent des surfaces horizontales planes et de très bonne qualité. Enfin, on peut noter que l'intensité de PL peut différer d'un facteur 4 entre plusieurs points du cristal. L'origine de cette inhomogénéité de PL est toujours en discussion dans l'équipe. Elle pourrait provenir par exemple d'une séparation des excitons au niveau de la surface du cristal, comme cela a été rapporté par Blancon *et al.* sur des

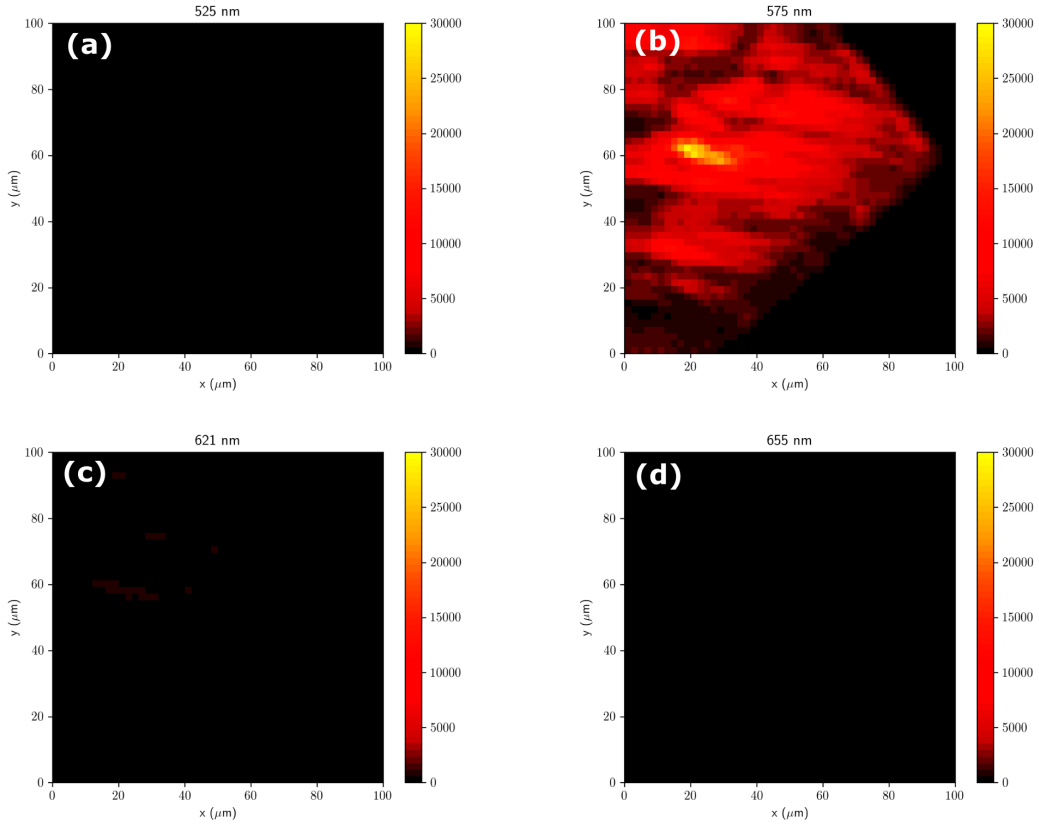


FIGURE III.34: Cartes de micro-PL de cristaux AVCC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb). Longueurs d'onde de détection : (a) 525 nm (b) 575 nm (c) 621 nm (d) 655 nm. Ces longueurs d'onde correspondent aux maxima d'emission excitonique des phases de nombre n=1, n=2, n=3 et n=4 respectivement. L'échelle d'intensité de PL et la longueur d'onde d'excitation (405 nm) sont les mêmes pour toutes les cartes.

cristaux de $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ [18].

Pour conclure, ces expériences de micro-PL apportent une preuve assez solide pour la synthèse de cristaux de la pérovskite n=2 $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure par AVCC. Nous avons vérifié dans un second temps si les proportions 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb) permettent aussi de synthétiser ces mêmes cristaux de manière massive par AVC.

3.2.3 Synthèse de cristaux de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure par AVC

Les conditions de synthèse de pérovskite n=2 par AVCC présentées dans la partie précédente sont applicables à la synthèse de cristaux massifs par AVC. Ainsi, une solution

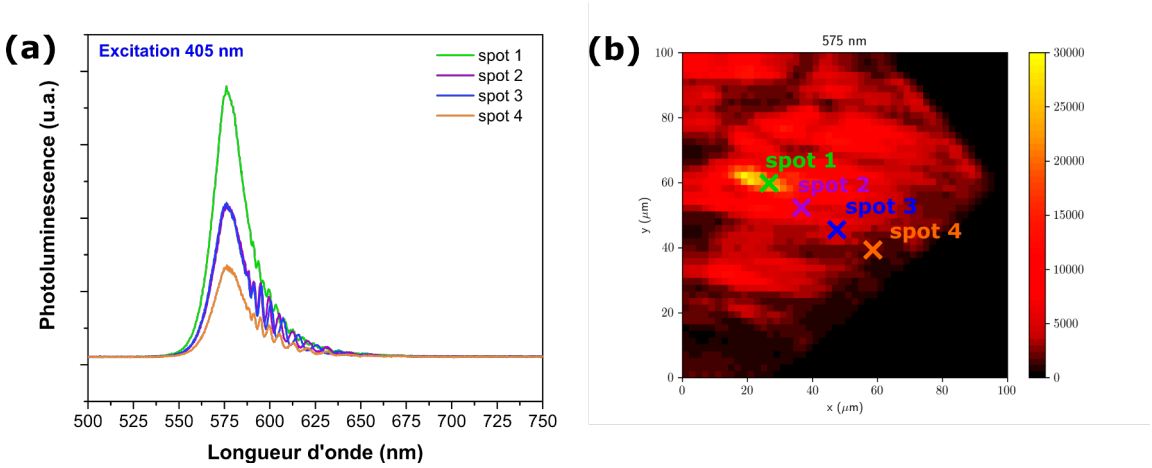


FIGURE III.35: (a) Spectres d'émission de PL en plusieurs points ("spots") de la carte de micro-PL présentée en (b). Longueur d'onde d'excitation 405 nm, fréquence de répétition du laser 5 MHz, puissance d'excitation 115-230 nW.

concentrée à 0,8 $mol.L^{-1}$ de composition molaire 2 :0,75 :1,6 a été préparée en dissolvant 498 mg (2 mmol) de PEAI, 119 mg (0,75 mmol) de MAI et 738 mg (1,6 mmol) de PbI_2 dans 2 mL de GBL sec. Cette solution a été placée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes à 30 °C jusqu'à dissolution totale des précurseurs. Elle a ensuite été déposée dans un récipient contenant du DCM afin de réaliser une méthode AVC. Des cristaux rouges et rectangulaires peuvent être observés dans le flacon après quelques heures de diffusion de l'anti-solvant. Ces cristaux sont translucides et semblent constitués uniquement de la phase n=2.

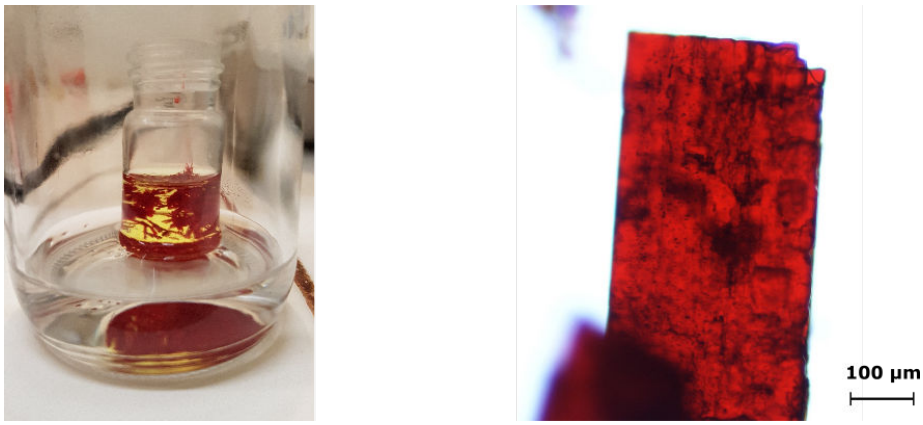


FIGURE III.36: Photographies de cristaux AVC de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n=2) avec le DCE comme anti-solvant

De plus, il est possible d'augmenter la taille des cristaux en utilisant du dichloroéthane

(DCE) à la place du DCM, comme spécifié dans la partie 1.2.3. Il est possible ainsi d'obtenir des cristaux de pérovskite n=2 dont la taille latérale moyenne est d'environ 500 μm et qui peut atteindre 1 mm (figure III.36). Ces cristaux ont ensuite été filtrés sous vide et rincés avec du diéthyléther sec. Après séchage sous vide à température ambiante, ils ont été broyés finement avec un mortier et analysés par DRX.

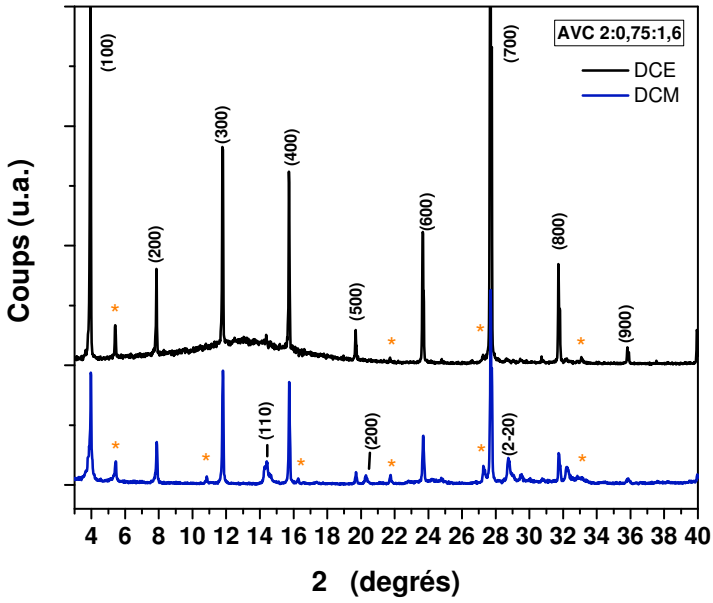


FIGURE III.37: Diffractogrammes RX de poudre de cristaux AVC issus d'une solution de pérovskite n=2 de composition 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb) avec anti-solvant = DCM (courbe bleu), anti-solvant = DCE (courbe noire). Les indexations correspondent à la phase n=2. Les étoiles oranges correspondent à la phase n=1.

Les diffractogrammes de poudre des cristaux AVC obtenus avec le DCM et le DCE sont présentés en figure III.37. Pour les deux anti-solvants, des pics correspondant majoritairement à la phase n=2 peuvent être observés. L'intensité relative des pics correspondant à la phase n=1 (étoiles oranges) est très diminuée par rapport au cas des cristaux AVCC, ce qui laisse envisager une homogénéité de phase améliorée dans le cas de la croissance par AVC.

Les proportions de précurseurs 2 :0,75 :1,6 utilisées provoquent donc la formation en minorité de cristaux de pérovskite n=1 lors de la synthèse de la pérovskite n=2. Néanmoins, la synthèse des cristaux de pérovskite n=2 synthétisés semble assurée avec cette méthode. Des futures résolutions de structure cristallographique se chargeront d'apporter une preuve définitive de la pureté de ces cristaux.

3.3 Couches minces monocristallines de pérovskites n=2

Les épaisseurs des cristaux n=2 obtenus par AVCC peuvent être diminuées grâce à l'utilisation de poids ou d'étaux. Ceci permet d'obtenir des couches minces monocristallines de pérovskite n=2 à grand rapport d'aspect. La figure III.38 présente par exemple des couches minces monocristallines n=2 obtenues par AVCC avec un poids d'un kilogramme (a) et dans un étau (b) respectivement. Malgré leur caractère 2D moins important que dans le cas des pérovskites n=1, ces cristaux n=2 présentent une croissance dans le plan favorisée grâce au confinement de la solution. Cela leur confère des rapports d'aspect r relativement grands, même si ces derniers restent plus faibles que dans le cas des pérovskites n=1. Néanmoins, les figures III.38 (b) démontrent que des couches minces monocristallines très fines de pérovskite n=2 peuvent être réalisées par AVCC et que l'augmentation de la pression exercée permet ici aussi d'augmenter le rapport d'aspect jusqu'à 500 pour une croissance dans un étau à pression maximale.

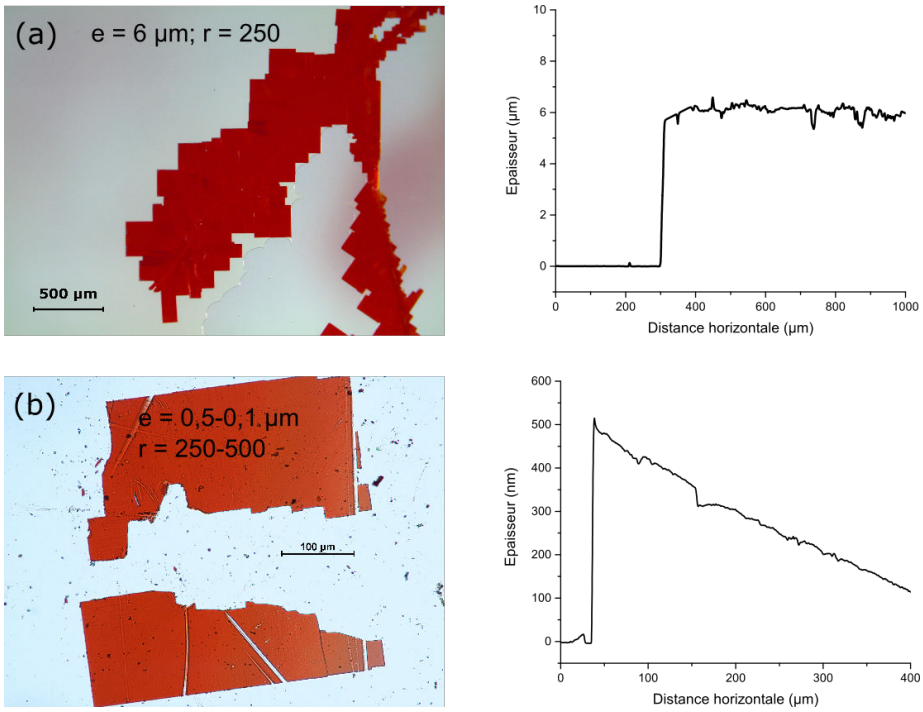


FIGURE III.38: Couches minces monocristallines de $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n=2) obtenues par AVCC à partir d'une solution de composition 2 :0,75 :1,6 et avec le DCM comme anti-solvant. (a) Pression exercée d'un kilogramme. (b) Pression maximale dans un étau.

3.4 Discussion

Il est possible de comprendre simplement les phénomènes observés lors de la croissance de cristaux de pérovskites RP par AVCC et AVC en considérant que la croissance de la pérovskite est limitée par la diffusion des précurseurs. Ce scénario simple suffit à expliquer

qualitativement la formation de l'hétérostructure des phases RP observée en figure III.31. Cependant, il ne prend pas en compte tous les mécanismes mis en jeu pendant la cristallisation (nucléation, barrière d'activation) et sert seulement à illustrer les phénomènes observés.

Nous partons du postulat que la vitesse de réaction associée à la croissance hétérogène d'une pérovskite RP de nombre n quelconque à partir d'un germe de nombre n' est la même pour tout nombre n, n'. Ainsi, la composition d'un cristal de pérovskite RP croissant à partir d'un germe ne dépend que de la composition de la solution et non de la nature initiale du germe. Cette hypothèse se base sur les observations montrant que les interfaces entre phases RP possèdent des désaccords de maille très faibles [31]. De plus, nous considérons que la vitesse de cristallisation de la pérovskite est très élevée, de telle sorte que la concentration locale en précurseurs à la surface du germe est proche de 0. Il se crée en conséquence un gradient de concentration entre les précurseurs situés à la surface du germe et ceux situés loin du germe alimentant sa croissance. La diffusion des précurseurs vers la surface du cristal est déterminée par la loin de Fick :

$$J = -D\nabla C \tag{III.10}$$

On indicera J_{PEA} le flux de molécules de PEA vers le germe, J_{MA} le flux de molécules de MA vers le germe, ainsi que D_{PEA} et D_{MA} leurs coefficients de diffusion respectifs. D étant inversement proportionnel à la masse molaire, D_{MA} est à priori beaucoup plus élevé que D_{PEA} ($M_{MA} = 32\ g.mol^{-1}$; $M_{PEA} = 122\ g.mol^{-1}$). Ainsi, même si le gradient de concentration de MA est plus faible que celui de PEA à l'instant initial, il est raisonnable d'établir que $J_{MA} \gg J_{PEA}$ aux premiers stades de la cristallisation (période t_1). Pendant cette période t_1, le germe est alimenté en majorité par MA, induisant la cristallisation des phases n>3 noires (figure III.39 t_1).

MA est donc plus rapidement consommé que PEA, ce qui a pour conséquence de diminuer J_{MA} plus rapidement que J_{PEA}. A partir d'un certain moment, le flux de MA devient plus faible que celui de PEA (période t_2). Pendant cette période t_2, le cristal est alimenté en précurseurs selon les proportions du cristal n=2 (2 :1 PEA :MA) et la phase n=2 commence à croître (figure III.39 t_2). Enfin, lorsque tout le MA est consommé, seul PEA reste dans la solution et la phase n=1 $(PEA)_2PbI_4$ finit par croître (figure III.39 t_3). Cette piste de réflexion permet d'expliquer en première approximation les résultats observés en figure III.31 pendant le procédé d'AVCC dans le GBL.

En plaçant le MA en réactif limitant, il est ainsi possible de diminuer le flux de MA lors des premiers stades de la cristallisation et de se placer directement dans les conditions de la période t_2 favorable à la croissance de la phase n=2. Ce modèle simple permet d'expliquer pourquoi les proportions 2 :0,75 :1,6 (PEA :MA :Pb) induisent la cristallisation de la pérosvkite n=2 de phase pure. Dans ces proportions, seul un excès de PEAI (optiquement inactif) peut précipiter à la fin de la réaction. Le PbI_2 a ainsi été placé en réactif limitant afin d'éviter la cristallisation de la phase n=1 lorsque tout le MA a été consommé.

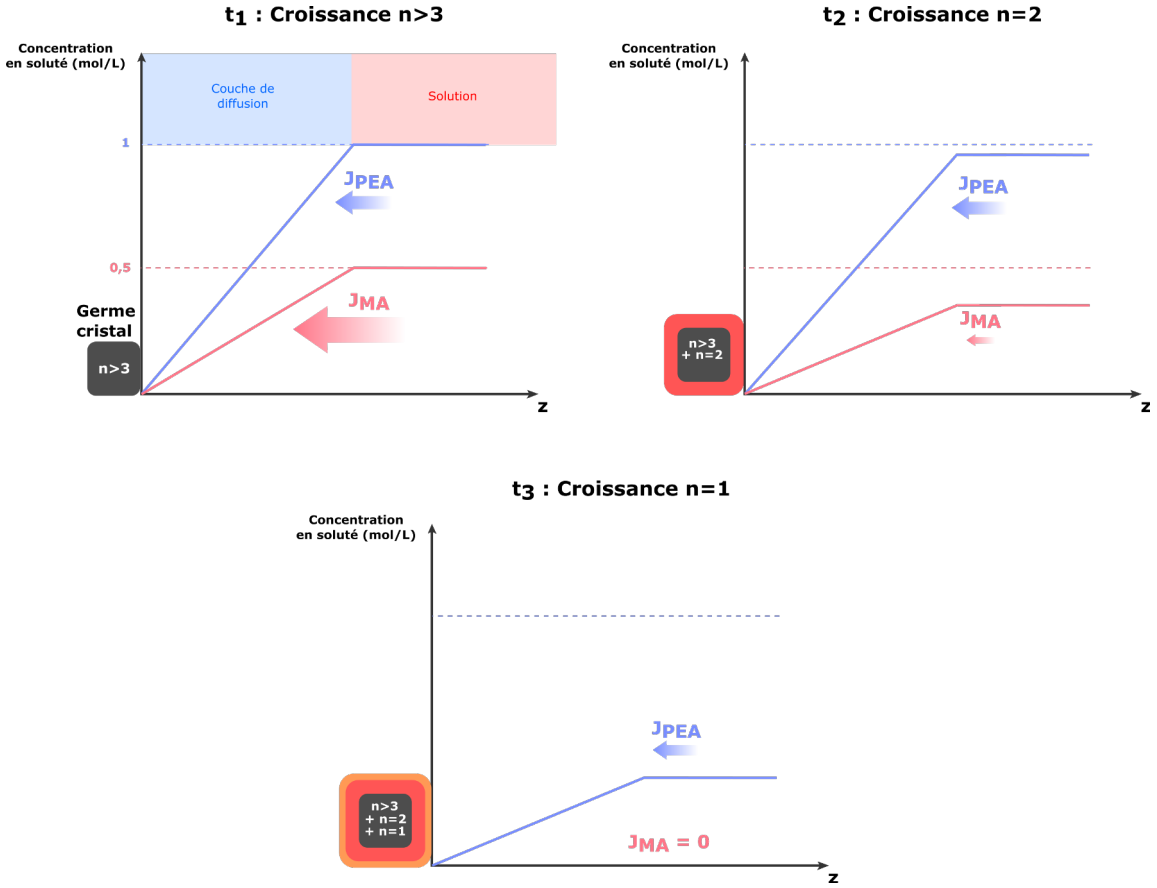


FIGURE III.39: Mécanisme hypothétique expliquant la formation d'hétérostructures de pérovskites RP lors d'une synthèse par AVC/AVCC. Les flèches sont représentées de manière à être proportionnelles aux flux de matière ayant lieu dans la solution à chaque instant de la cristallisation.

3.5 Conclusion

Les méthodes par diffusion d'anti-solvant (AVC et AVCC) à partir du GBL présentent de nombreux avantages pour la synthèse de cristaux de pérovksite 2D faite à partir de PbI_2. D'abord, ces méthodes sont faciles à mettre en œuvre et nécessitent peu de matériel. De plus, elles possèdent un rendement élevé de plus de 90 % par rapport à la quantité totale de Pb^{2+} (96 % pour la pérovskite n=1). Pour comparaison la méthode la plus utilisée à ce jour pour la synthèse de pérovskites 2D, à savoir la méthode par refroidissement lent à partir d'une solution dans l'acide iodhydrique HI, possède un rendement limité à 50 % [30, 118]. Le rendement élevé de la méthode AVC permet d'éviter des problèmes de précipitation d'autres phases lors du rinçage et du séchage des cristaux. Il permet de plus d'assurer un taux de recouvrement maximal du substrat lors de la synthèse de couche mince monocristalline par AVCC.

En outre, nous pensons que l'utilisation du GBL est la pierre angulaire permettant la réussite de ces méthodes et qu'il est, à notre connaissance, le solvant le plus adapté à la synthèse de pérovskites 2D et RP à base de PbI_2. En effet, contrairement au DMF ou au DMSO, le GBL ne forme pas de solvatomorphes dans les solutions de pérovskite 2D, ce qui a été confirmé très récemment par Fateev *et al.* par spectroscopie Raman [130]. De plus, la grande majorité des cations organiques $R{-}NH_3{}^+$ utilisés pour la synthèse de pérovskites 2D possèdent tous une solubilité très élevée dans le GBL. Nous prévoyons donc que les conditions expérimentales permettant la synthèse de la pérovkite RP n=2 $(R{-}NH_3)_2(MA)Pb_2I_7$ sont approximativement les mêmes pour toute molécule $R{-}NH_3{}^+$. A l'inverse, les cations organiques $R{-}NH_3{}^+$ possèdant des solubilités très variables dans le HI selon la nature de la chaîne alkyle R, les conditions expérimentales de la synthèse de pérovskites 2D dans le HI doivent être grandement modifiées en fonction de la chaîne R. [13, 118].

Enfin, nous prévoyons que la synthèse des pérovskites de la série $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ de nombre n élevé (n=4, 5) sera facilitée par l'utilisation du GBL. Ces pérovskites possèdent des propriétés physiques particulièrement intéressantes pour le photovoltaïque (E_g et E_b faibles), mais sont très difficiles à synthétiser de manière pure. Or, il est très peu probable que le HI permette la synthèse des pérovskites n>3 à cause de la très faible solubilité du PEA dans ce solvant [118]. Des résultats préliminaires de notre équipe montrant qu'il est possible de synthétiser la pérovskite n=4 $(PEA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ par AVC à partir du GBL vont dans ce sens.

Chapitre IV

Fonctionnalisation de pérovskites 2D n=1 par un fluorophore

1 Introduction

1.1 Fonctionnalisation des pérovskites 2D

Les pérovskites 2D sont intéressantes pour leur flexibilité car elles ne nécessitent pas de respecter le facteur de Goldschmidt pour le grand cation $R-NH_3^+$. Elles offrent grâce à cela la possibilité de fonctionnaliser la partie organique inactive optiquement avec des molécules permettant d'améliorer certains aspects de la pérovskite ou même d'apporter des nouvelles propriétés. La plupart des travaux sur la fonctionnalisation des pérovskites 2D ont été effectués sur les pérovskites n=1 dont les propriétés physiques intrinsèques sont les mieux connues et dont les méthodes de synthèse sont bien maîtrisées. Cependant, certaines équipes commencent à utiliser le savoir-faire acquis sur les pérovskites n=1 depuis presque trois décennies pour fonctionnaliser des pérovskites RP n>1 en vue d'applications dans le photovoltaïque [45], pour les LEDs [153], ou bien simplement pour des études photophysiques [154].

En modulant la nature de la partie organique de la pérovskite 2D, il est possible d'améliorer une ou plusieurs propriétés du matériau, telles que les propriétés de transport ou la stabilité. Les travaux publiés se concentrent en général sur l'amélioration d'une propriété en particulier.

Stabilité. Même si les pérovskites hybrides 2D sont beaucoup plus stables que leurs équivalents 3D, il reste toujours intéressant d'augmenter leur stabilité en vue d'améliorer la durée de vie des dispositifs. Une piste pour augmenter leur stabilité consiste à augmenter l'hydrophobicité de la partie organique afin de diminuer leur dégradation par l'humidité. Cela a notamment été réalisé par Jia *et al.* qui ont montré que l'incorporation de la 3,4,5-trifluoroaniline dans une pérovskite 2D n>1 à base de PbI_2 permettait d'augmenter la stabilité des dispositifs vis-à-vis de l'humidité [153]. De plus, dans le cadre de la thèse de

Y.Wei, notre équipe a pu montrer que les pérovskites 2D n=1 incorporant des dérivés fluorés du phényléthylammonium présentaient une meilleure photo-stabilité que leur équivalent non fluoré $(PEA)_2PbI_4$ (figure IV.1 (a)). Enfin, Grancini *et al.* ont montré que l'incorporation de cations organiques portant une fonction acide carboxylique $HOOC(CH_2)_2NH_3^+$ dans une pérovskite 2D/3D permettait de créer des interactions plus fortes avec le réseau inorganique, ce qui augmente la stabilité de la pérovskite. Ce type de fonctionnalisation de la partie organique a permis récemment d'obtenir des records de stabilité dans des cellules solaires [45].

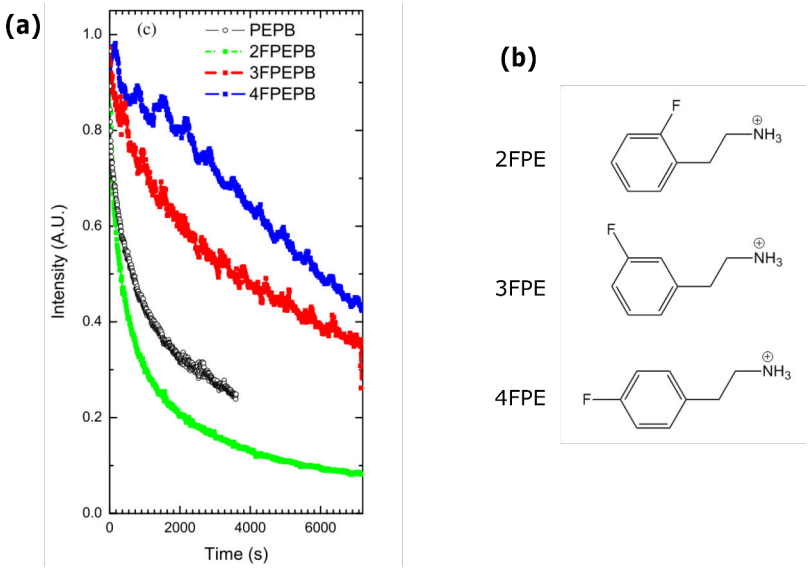


FIGURE IV.1: (a) Photostabilité de différentes pérovskites 2D à base de $PbBr_2$ incorporant des dérivés fluorés du phényléthylammonium [32] (b) Structures moléculaires des dérivés fluorés du phényléthylammonium.

Propriétés de transport. Les propriétés de transport très anisotropes des pérovskites 2D n=1 compliquent leur incorporation dans des dispositifs opto-électroniques. Ces pérovskites possèdent en outre des mobilités de porteurs de charge dans la direction parallèle aux plans inorganiques deux ordres de grandeur plus faibles que celles des pérovskites 3D en raison du confinement quantique et diélectrique [136]. L'utilisation de pérovskites RP n>1 permet de diminuer le confinement et d'améliorer les propriétés de transport dans la direction des couches, mais elles restent moins stables que les pérovskites 2D "pures" n=1 [20]. Une solution possible à ce problème consisterait alors à fonctionnaliser la partie organique des pérovskites n=1 avec des "ponts" liant les feuillets inorganiques entre eux en vue de diminuer l'anisotropie des propriétés de transport. Mercier *et al.* ont par exemple rapporté la synthèse d'une pérovskite 2D de formule $[Cu(O_2C-(CH_2)_3-NH_3)_2]PbBr_4$ présentant un pontage covalent des feuillets inorganiques $PbBr_6$ avec un cluster organométallique de cuivre (figure IV.2 (a)) [33]. Xu *et al.* ont quant à eux réduit la distance séparant deux plans inorganiques en incorporant dans la pérovskite un cation organique à chaîne courte

$(CH_3)_3NCH_2CH_2NH_3^+$ (figure IV.2 (b)) [34]. Enfin, Leblanc *et al.* ont récemment rapporté la synthèse de pérovskites 3D déficientes en plomb et en iode pouvant être considérées comme des pérovskites 2D dont les plans organiques sont pontés par des octaèdres PbI_6 supplémentaires (figure IV.2 (c)) [26].

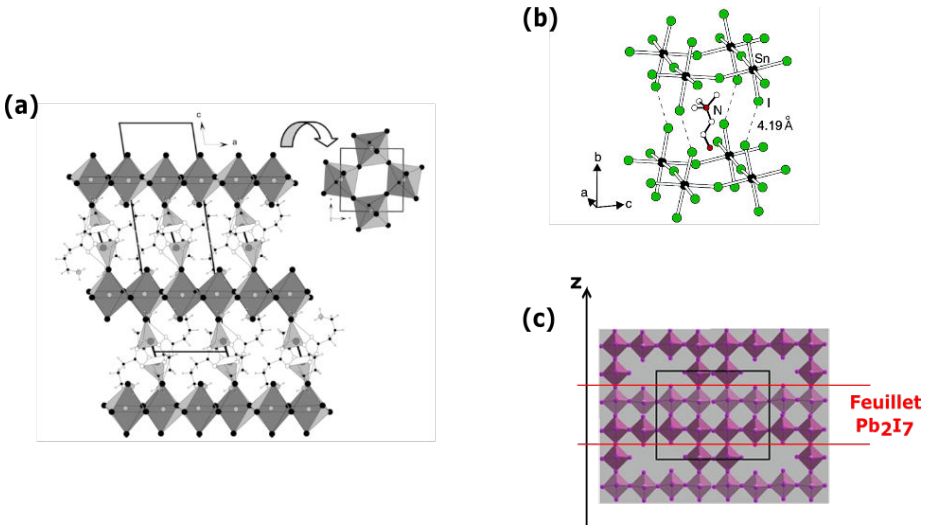


FIGURE IV.2: (a) Structure cristallographique de la pérovskite $[Cu(O_2C-(CH_2)_3-NH_3)_2]PbBr_4$ [33] (b) Structure cristallographique de la pérovskite $[(CH_3)_3NCH_2CH_2NH_3]SnI_4$ mettant en avant les intéractions I-I entre les feuillets inorganiques [34] (c) Schéma du réseau hypothétique de d-MAPI $Pb_{0,83}I_{2,83}$ consistant en une interconnection des feuillets inorganiques d'un réseau n=2 Pb_2I_7 par des octaèdres supplémentaires PbI_6 [26].

Enfin, la partie inorganique des pérovskites 2D peut être utilisée comme structurant afin d'améliorer les propriétés de transport de certains matériaux organiques. Era *et al.* ont par exemple rapporté la formation d'hétérostructures de carbazole avec une pérovskite 2D n=1 à base de $PbBr_2$. L'effet structurant apporté par la partie inorganique améliore le π-stacking entre les molécules de carbazole, permettant ainsi d'augmenter la mobilité des charges dans la partie organique [155]. Mitzi *et al.* ont rapporté la synthèse de pérovskites 2D incorporant des dérivés du quaterthiophène, oligomère conjugué classé dans la catégorie des semi-conducteurs organiques [156]. L'auto-assemblage par la pérovskite leur a permis d'observer une augmentation de la mobilité des charges dans leur système par rapport au quaterthiophène seul. Ils ont obtenu grâce à cela des rendements d'électro-luminescence relativement bons [157].

Outre ces améliorations de stabilité et de propriétés de transport, la majeure partie des équipes travaillant sur la fonctionnalisation des pérovskites 2D s'y sont intéressées dans le but de créer des systèmes présentant des transferts d'énergie entre les parties organique et inorganique. Ces transferts d'énergie peuvent avoir de l'intérêt à la fois pour le photovol-

taïque et l'émission de lumière.

1.2 Transferts d'énergie dans les systèmes pérovskite-luminophore

1.2.1 Rappels sur les transferts d'énergie

Lorsqu'une molécule D absorbe un photon incident d'énergie $h\nu$, elle passe dans un état excité noté D^*. Cette molécule peut alors transférer son énergie à une autre molécule A selon la "réaction" suivante :

$$D^* + A \longrightarrow D + A^* \tag{IV.1}$$

La molécule D est appelé le donneur et la molécule A l'accepteur. Il existe deux mécanismes de transfert d'énergie : le mécanisme de Dexter et le mécanisme de Förster.

Lors du mécanisme de Dexter, la molécule excitée transfère de manière non-radiative son électron vers l'orbitale LUMO (plus basse orbitale vacante) de l'accepteur. Ce dernier transfère simultanément un électron vers l'orbitale HOMO (plus haute orbitale occupée) du donneur (figure IV.3 (a)). Le mécanisme de Dexter nécessite un recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur et ne se produit donc qu'à très faible distance (< 10 Å).

Le mécanisme de Förster résulte quant à lui de l'interaction dipôle-dipôle entre les molécules et peut donc se produire à plus grande distance (jusqu'à 100 Å). L'énergie de l'électron promu dans la LUMO du donneur est transférée de manière non-radiative à l'électron dans la HOMO de l'accepteur sans que les électrons ne soient échangés entre les molécules (figure IV.3 (b)). L'efficacité d'un transfert d'énergie par mécanisme FRET (pour "Förster Resonance Energy Transfer") dépend fortement de la distance séparant les molécules ainsi que de leur compatibilité énergétique. Le FRET se produisant à énergie constante, il nécessite que les énergies de transition $S_1 \longrightarrow S_0$ du donneur correspondent à des énergies de transition $S_0 \longrightarrow S_1$ de l'accepteur (figure IV.4 (a)). Cette condition énergétique se traduit par un recouvrement des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur (figure IV.4 (b)). Enfin, le mécanisme de Förster nécessite un alignement des dipôles du donneur et de l'accepteur, ce qui peut devenir un critère particulièrement impactant dans les matériaux cristallins.

Un dernier mécanisme appelé transfert d'électron photo-induit ("Photoinduced Electron Transfer" ou PET) peut se produire entre le donneur et l'accepteur et induire une extinction de la luminescence. Dans ce dernier cas, le donneur dans l'état excité transfère son électron dans la LUMO de l'accepteur. Cependant, contrairement au mécanisme de Dexter, la HOMO du donneur est d'énergie trop élevée pour permettre le transfert d'électron dans le sens inverse. Le donneur est dans ce cas oxydé en D^+ alors que l'accepteur est réduit en A^- (figure IV.5). Le même type de transfert peut avoir lieu si l'accepteur passe dans son état excité. Dans ce cas, un électron de la HOMO du donneur peut être transféré vers la HOMO de l'accepteur. Par analogie avec les semi-conducteurs, ce transfert d'électron peut alors être vu comme un transfert de "trou" dans le sens inverse (de la HOMO de l'accepteur vers la HOMO du donneur).

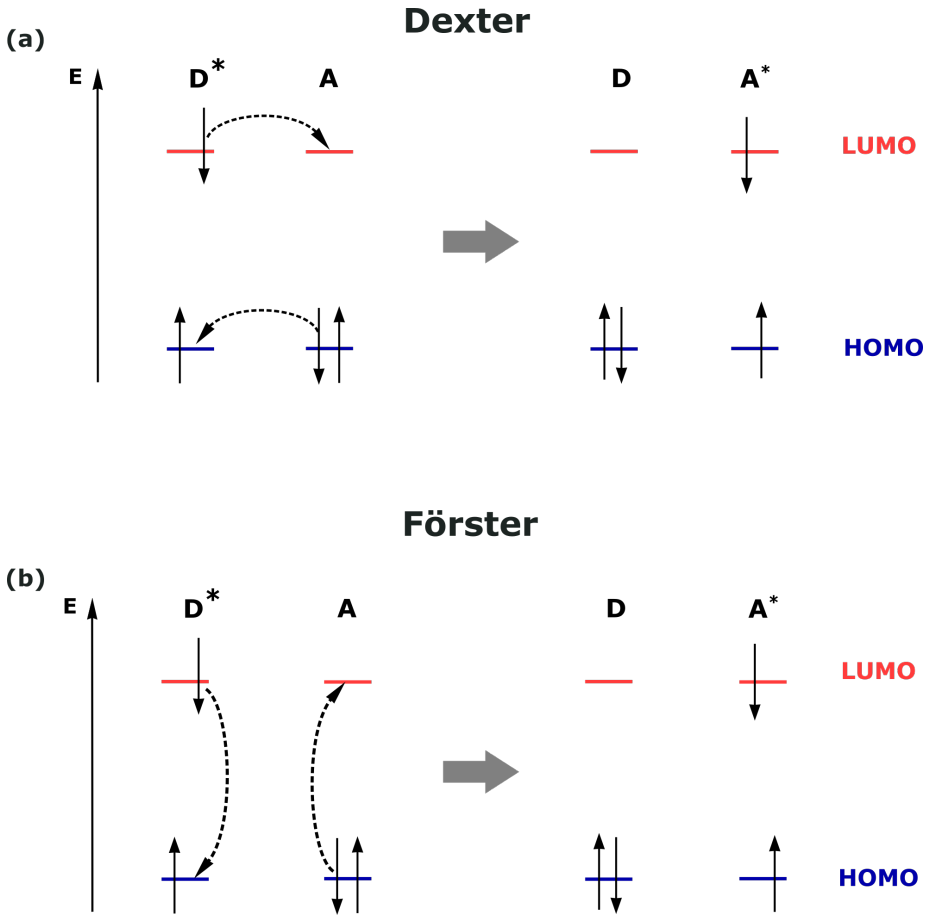


FIGURE IV.3: Schémas présentant (a) le mécanisme de transfert d'énergie de Dexter. (b) le mécanisme de transfert d'énergie de Förster.

1.2.2 Transferts d'énergie dans la littérature

Plusieurs groupes ont pu démontrer l'existence de transferts d'énergie dans des pérovskites 2D n=1 de formule $(R{-}NH_3)_2PbX_4$ incorporant des luminophores en tant que chaîne R. Les transferts d'énergie ont généralement été constatés de la partie inorganique vers la partie organique constituée de luminophores. Par exemple, Era *et al.* ainsi que Kawano *et al.* ont rapporté des transferts d'énergie entre la bande excitonique de pérovskites à base de $PbBr_2$ vers les états triplets de dérivés du naphtalène [158,159]. Ema *et al.* ont rapporté que le mécanisme à l'origine du transfert d'énergie dans ce système était de type Dexter et que l'efficacité de ce dernier était proche de 100 % [160]. Morimoto *et al.*, Braun *et al.* ainsi que Mitzi *et al.* ont de plus observé des transferts d'énergie dans des pérovskites à base de $PbCl_2$ allant de la partie inorganique vers des dérivés de naphtalène [161], de l'anthracène [162], et de quaterthiophène [156] respectivement. Enfin, Papavassiliou *et al.* ont rapporté des transferts d'énergie semblables dans une pérovskite RP n=2 [154].

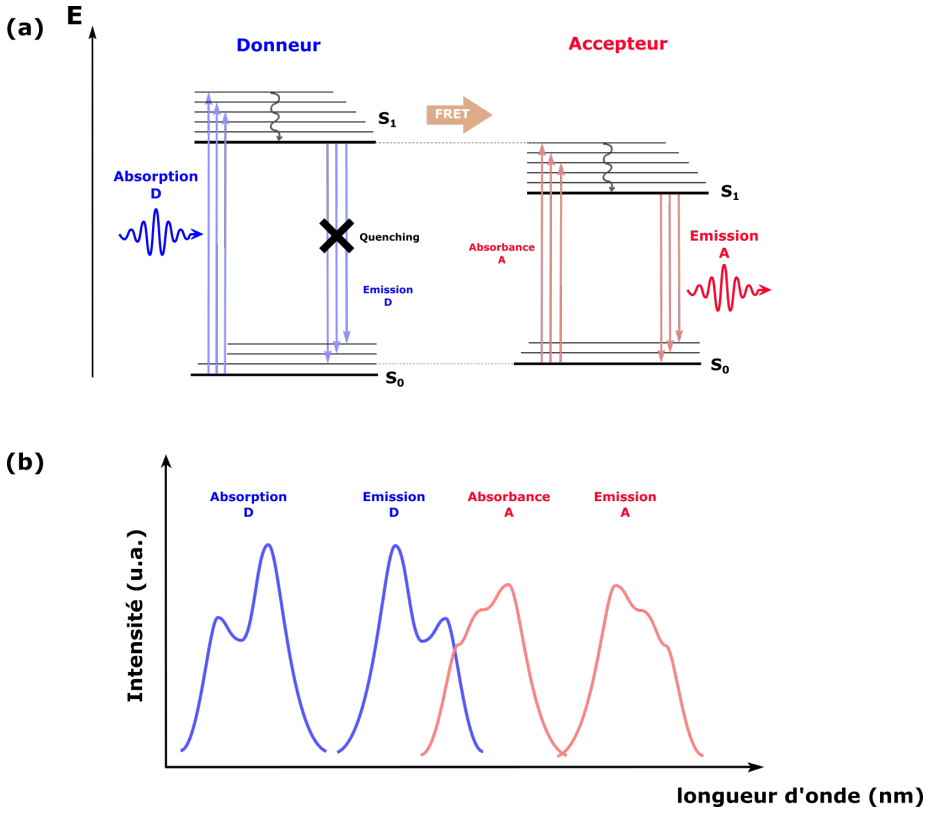


FIGURE IV.4: (a) Diagramme énergétique de Jablonski présentant les transitions énergétiques du donneur D et de l'accepteur A pendant un mécanisme de Förster (FRET) (b) Recouvrement spectral entre les spectres d'émission et d'absorption des donneur et accepteur.

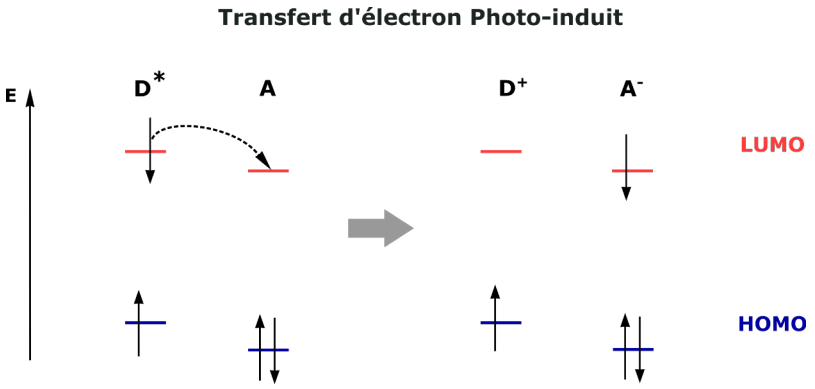


FIGURE IV.5: Schéma présentant le mécanisme de transfert d'électron photo-induit.

Des transferts d'énergie dans le sens inverse, à savoir de la partie organique vers la partie inorganique, ont été beaucoup plus rarement observés. Afin que le transfert d'énergie se

produise dans ce sens, il est nécessaire que la bande excitonique de la partie inorganique soit située à plus basse énergie que les bandes d'énergie S_1 ou T_1 du luminophore. Dans cette optique, Mitzi *et al.* ont diminué l'énergie du gap de la pérovskite 2D en incorporant leur dérivé du quaterthiophène dans une pérovskite à base de PbI_2. Cependant, les auteurs n'ont pas pu observer de luminescence de la partie inorganique à cause d'un probable transfert d'électron de la partie pérovskite vers le quaterthiophène qui empêche la recombinaison radiative de l'exciton [156]. Plus récemment, dans le cadre de la thèse de K. Jemli, notre équipe a pu mettre en évidence un transfert d'énergie de dérivés de la naphtalimide (NAAB) vers la partie inorganique d'une pérovskite à base de $PbBr_2$. Dans ce travail, les molécules de NAAB ont été ajoutées en tant que dopants dans une pérovskite de formule $(PEA)_2PbBr_4$ afin qu'elles puissent transférer leur énergie aux octaèdres $PbBr_6$. Le dopage par des luminophores NAAB permet ainsi d'augmenter la brillance des couches minces de pérovskite par rapport au matériau non dopé (figre IV.6).

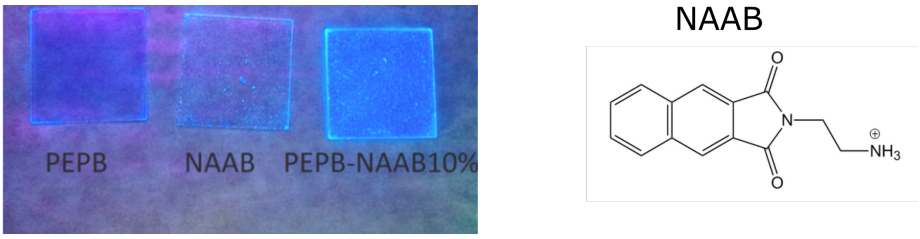


FIGURE IV.6: Photographies de couches minces prises sous une lampe UV (360 nm). De gauche à droite : $(PEA)_2PbBr_4$, Bromure de 2,3-naphtalimide-éthylammonium (NAAB), $(PEA)_2PbBr_4$ dopé NAAB 10% [35].

1.3 Conclusion

L'utilisation de pérovskites hybrides 2D pour l'étude de transferts d'énergie est particulièrement intéressante car il est possible de moduler le gap de la partie inorganique en modifiant la composition en halogène ou en formant des phases RP n>1. Cette modulation permet d'induire un transfert d'énergie de la pérovskite vers le luminophore ou du luminophore vers la pérovskite. Le choix du sens de transfert se fait en fonction du domaine d'application.

Les transferts de la pérovskite vers le luminophore peuvent être intéressants pour une application dans les LEDs. Dans ce cas, il pourrait être possible d'injecter électriquement des charges dans la partie inorganique dont l'énergie serait ensuite transférée vers le luminophore émetteur. Chondroudis *et al.* ont notamment démontré que ce type de dispositif est réalisable avec une pérovskite 2D $(R{-}NH_3)_2PbCl_4$ avec R = quaterthiophène [157].

D'un autre côté, les transferts du luminophore vers la pérovskite peuvent être intéressants pour des applications dans le photovoltaïque. En effet, dans les pérovskites 2D

standards, la partie organique ne sert que de structurant et est optiquement inactive. L'insertion de luminophores dont les coefficients d'absorption molaire sont élevés ($10^4 - 10^5$ $mol^{-1}.cm^{-1}$) pouvant transmettre leur énergie à la partie inorganique permettrait d'augmenter l'absorbance de la pérovskite dans certains domaines de longueurs d'ondes et améliorer l'efficacité du dispositif. Ce type d'effet a été nommé "nano-antenne" et a été décrit pour la première fois par S.I. Weissman en 1942 [163]. Le travail réalisé par K. Jemli *et al.* a démontré que ce type d'effet pouvait être réalisé avec une pérovskite 2D $(R{-}NH_3)_2PbBr_4$ avec un ratio NAAB/PEA 10%/90% [35]. Cependant dans ce dernier cas, la concentration de molécules de chromophore dans la structure pérovskite ne peut pas excéder 20% à cause de la gêne stérique qu'elles induisent dans la pérovskite. Il pourrait donc être intéressant d'utiliser des luminophores de taille plus réduite. Pour cela, nous nous sommes intéressés à une famille de luminophores dont la taille est des plus restreinte : les tétrazines.

2 Synthèse d'un système pérovskite-tétrazine

Cette partie sera consacrée à la synthèse de pérovskites 2D de type $(R{-}NH_3)_2PbX_4$ incorporant des molécules de tétrazines en tant que cation organique $R{-}NH_3{}^+$. Après une brève présentation des tétrazines, nous détaillerons les synthèses des sels d'ammonium halogénés de tétrazine réalisées pendant cette thèse. Enfin, la synthèse et la caractérisation structurale des pérovskites incorporant ces tétrazines seront présentées.

2.1 Présentation des tétrazines

Les dérivés de la tétrazine constituent la famille de luminophores de plus petite taille connue émettant dans le visible. En effet, l'obtention de luminophores organiques à faible gap HOMO-LUMO se fait généralement en augmentant la conjugaison des liaisons C=C grâce à des molécules aromatiques polycycliques (naphtalène, anthracène,...) ou avec des polymères ou oligomères π-conjugués (polythiophènes, polyphénylène-vinylènes). De manière originale, les tétrazines possèdent un gap HUMO-LUMO à faible énergie, ainsi qu'une taille très réduite : le noyau tétrazine consiste en seulement un cycle benzénique substitué par 4 atomes d'azote, ce qui représente une taille inférieure à 3 Å.

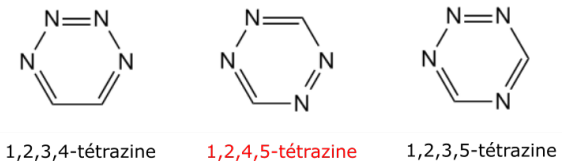


FIGURE IV.7: Isomères de la molécule de tétrazine $C_2H_2NH_4$.

Il existe plusieurs isomères des tétrazines, la forme 1,2,4,5-tétrazine ou s-tétrazine (notée Tz dans la suite du manuscrit) étant la plus étudiée. Les s-tétrazines possèdent deux

transitions optiques dans la gamme UV/Visible lorsqu'elles sont substituées par des hétéroatomes en position 3 et 6. La première transition à basse énergie (environ 2,3 eV, 530 nm) correspond à la transition entre l'état fondamental S_0, pour lequel les orbitales n et π sont occupées et l'orbitale π^* vide, et l'état excité S_1, pour lequel un électron a été promu de l'orbitale n vers l'orbitale π^* (figure IV.8 S_1). La transition $S_0 \longrightarrow S_1$ est partiellement interdite par les règles de symétrie. La deuxième transition à haute énergie (environ 3,4 eV, 360 nm) correspond à la transition entre l'état fondamental S_0 et le deuxième état excité S_2 pour lequel un électron a été promu de l'orbitale π vers l'orbitale π^* (figure IV.8 S_2). La transition $S_0 \longrightarrow S_2$ est permise par les règles de symétrie [164].

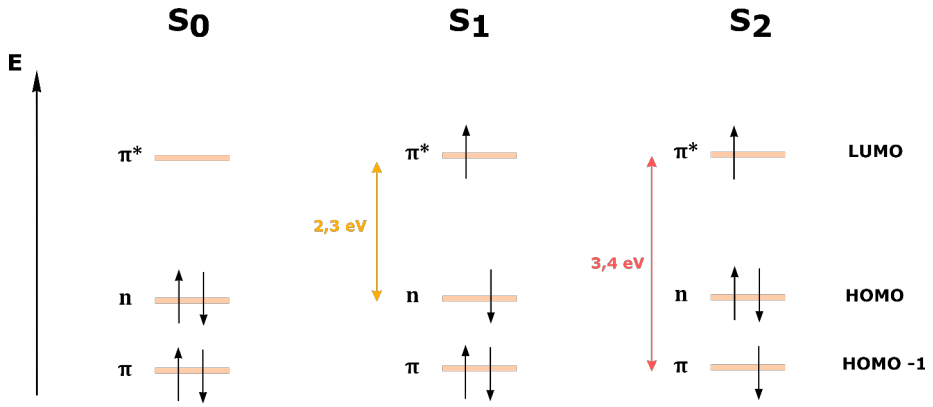


FIGURE IV.8: Représentation de la position des orbitales frontières d'une s-tetrazine substituée par des hétéroatomes [36]. S_0 correspond à l'état fondamental, S_1 et S_2 aux premier et deuxième états excités respectivement.

Une émission dans le visible correspondant à la transition basse énergie $S_1 \longrightarrow S_0$ (électron relaxant de π^* vers n) peut être observée en solution ainsi qu'en phase solide [165]. L'efficacité du croisement inter-système $S_1 \longrightarrow T_1$ (où T_1 représente le premier état excité triplet) étant très faible, aucune phosphorescence ne peut être détectée [166]. Enfin, la luminescence de la transition UV à haute énergie $S_2 \longrightarrow S_0$ n'est pas détectable à cause de la conversion interne non-radiative très rapide (de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes) de l'état S_2 vers l'état S_1. Ainsi, seule la luminescence de la transition visible $S_1 \longrightarrow S_0$ est observée lorsque la s-tétrazine est excitée dans l'UV (figure IV.9).

La position des bandes d'énergie $S_0 \longrightarrow S_1$ et $S_0 \longrightarrow S_2$ peut être modulée en modifiant le caractère électro-donneur ou électro-attracteur des substituants situés en position 3 et 6 du cycle aromatique. Les groupes électro-donneurs auront tendance à déplacer les bandes vers les basses énergies ("red-shift") tandis que les groupes électro-attracteurs auront tendance à déplacer les bandes vers les hautes énergies ("blue-shift"). Ainsi, une dialcoxytétrazine de type RO−Tz−OR, avec R un groupe alkyl, présentera une émission à plus basse énergie par rapport à une chloroalcoxytétrazine de type Cl−Tz−OR. Cet effet se remarque essentiellement pour la bande UV $S_0 \longrightarrow S_2$ qui met en jeu l'orbitale π. Les orbitales n et

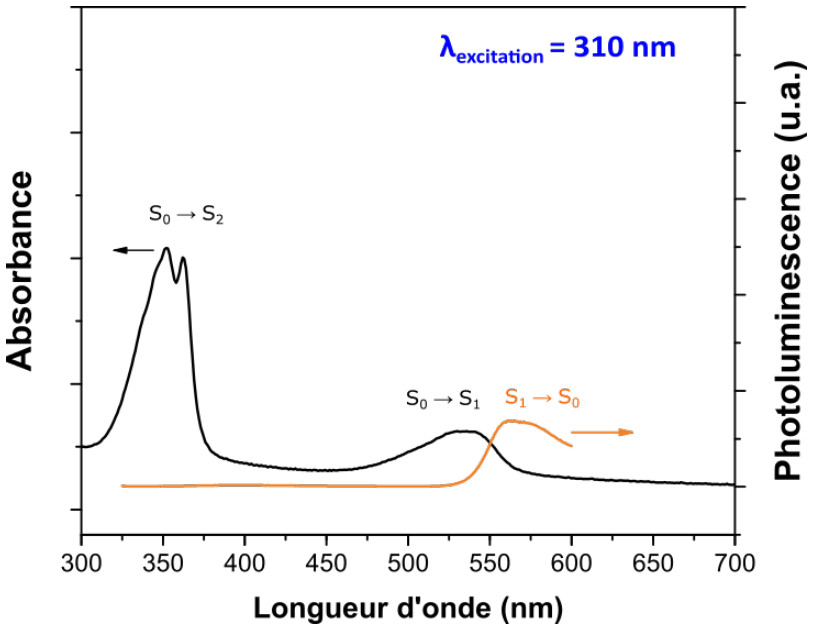


FIGURE IV.9: Spectre d'absorbance (noir) et de fluorescence (orange) d'une tétrazine de type RO−Tz−OR en couche mince. Excitation 310 nm.

π^* étant exclusivement localisées sur les atomes d'azote du cycle aromatique, elles ne sont pratiquement pas modifiées par la nature des substituants [165].

2.2 Synthèse des sels d'ammonium halogénés de tétrazine

La molécule de tétrazine doit répondre à plusieurs critères avant d'être incorporée dans une pérovskite 2D. Tout d'abord, elle doit posséder une fonction ammonium terminale NH_3^+ afin de former des liaisons hydrogènes avec le réseau inorganique. De plus, des travaux précédents de l'équipe ont montré que la présence d'un espaceur d'une longueur de 1 à 3 carbones est favorable pour la cristallisation de la pérovskite [104]. Enfin, la molécule doit pouvoir résister chimiquement aux solvants basiques (de Lewis) utilisés pour la solubilisation des sels de plomb ainsi qu'être relativement stable thermiquement.

Pour les raisons listées ci-dessus, nous avons choisi de synthétiser des sels halogénés de 3-éthoxyammonium-6-éthoxy-s-tétrazine de formule $C_2H_5O-Tz-OC_2H_4-NH_3X$ (figure IV.10). Les substituants éthoxy (abrégés EtO) en position 3 et 6 permettent de stabiliser grandement la tétrazine et d'éviter sa dégradation par des nucléophiles comme l'eau ou les solvants polaires utilisés dans la synthèse des pérovskites (DMF, DMSO et GBL). La synthèse de ces sels d'ammonium a été réalisée en deux grandes étapes, selon le schéma présenté en figure IV.11.

Tout d'abord, l'amine **3** protégée par un groupement tert-butoxycarbonyle (Boc) a été synthétisée en deux étapes à partir de la seule tétrazine commerciale, la 3,6-dichlorotétrazine

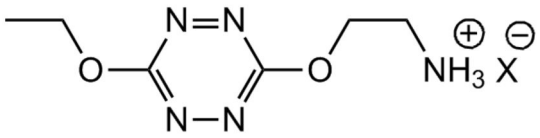


FIGURE IV.10: Structure chimique du sel d'halogénure de 3-éthoxyammonium-6-éthoxy-s-tétrazine (molécule cible).

1. Tout d'abord, la 3-chloro-6-ethoxytétrazine **2** est synthétisée en faisant réagir le composé dichloré **1** avec de l'éthanol. Par réaction entre la tétrazine **2** et la N-Boc-éthanolamine, l'amine protégée **3** est ensuite obtenue. La substitution nucléophile doit être activée dans cette étape avec une base forte comme la 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Enfin, la déprotection et la protonation de l'azote sont réalisées simultanément en faisant réagir l'amine protégée **3** avec un acide halogéné afin d'obtenir le sel d'ammonium **4**.

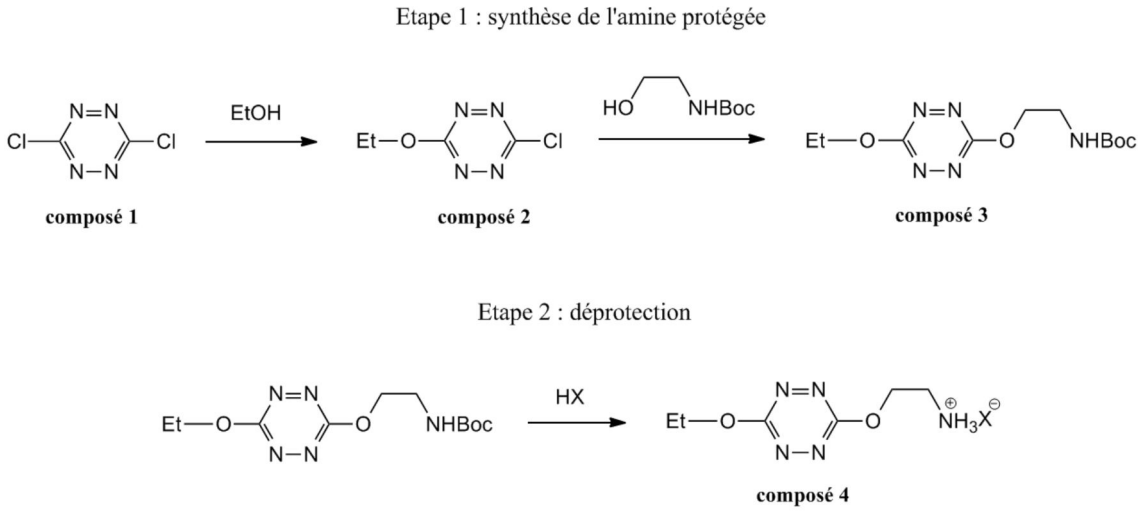


FIGURE IV.11: Etapes de synthèse des sels d'ammonium halogénés de tétrazine EtO – Tz – OEt – NH_3X (composé 4) à partir de la 3,6-dichlorotétrazine (composé 1).

2.2.1 Synthèse de l'amine protégée EtO – Tz – OEt – NHBoc

La synthèse de l'amine protégée **3** peut se faire par réaction successive en 2 étapes, l'intermédiaire **2** étant isolé (voie 1). La seconde méthode consiste à réaliser une synthèse "one-pot" en introduisant successivement les différents réactifs (voie 2).

Voie 1 : Synthèses successives. La réaction de substitution nucléophile de la 3,6-dichlorotétrazine **1** est généralement activée par une base relativement forte. Dans la voie 1, le nucléophile utilisé est aussi le solvant (l'éthanol). Comme ce dernier est en large excès, il n'est pas nécessaire d'introduire une base.

2,69 g (18 mmol) de 3,6-dichlorotétrazine **1** ont été dissous à température ambiante dans 150 mL d'éthanol absolu (>99,9 %, VWR Chemicals). La solution est agitée pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un adaptateur muni d'un filtre en coton a été placé entre le ballon et le corps de l'évaporateur afin de récolter les vapeurs de Cl−Tz−Cl n'ayant pas réagi (la forme dichloro-substituée est très volatile). 2,66 g de brut réactionnel sont récupérés. La chromatographie sur couche mince révèle une partie de diéthoxytétrazine EtO−Tz−OEt dans le brut. La formation de ce composé est favorisée par le chauffage, et se produit probablement pendant l'étape d'évaporation du solvant dans l'évaporateur rotatif. La diéthoxytétrazine étant très faiblement réactive, nous n'avons pas jugé nécessaire de purifier le brut réactionnel.

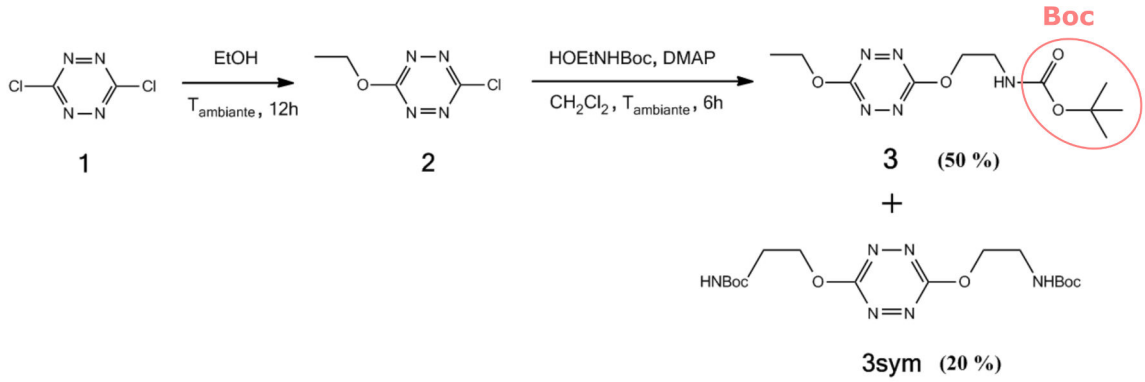


FIGURE IV.12: Première voie de synthèse de l'amine protégée avec la méthode par synthèses successives.

Dans une seconde étape, la substitution nucléophile par la N-Boc-éthanolamine a été activée avec la DMAP.

1,73 g du composé **2** brut ont été dissous dans 150 mL de dichlorométhane. 2 mL (12,9 mmol) de N-Boc-éthanolamine (98 %, Sigma-Aldrich) et 1,58 g (12,9 mmol) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (≥ 99 %, Sigma-Aldrich) ont été ajoutés à la solution. Le mélange prend une couleur rouge vive lors de l'ajout de la DMAP. Le mélange a été laissé sous vive agitation à température ambiante pendant 6 heures. La solution a ensuite été concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le brut réactionnel est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane (DCM)/acétate d'éthyle (AcEt) 90/10).

La chromatographie permet d'obtenir trois fractions. La première fraction est constituée d'un mélange de 3-chloro-6-éthoxytétrazine Cl−Tz−OEt et de diéthoxytétrazine EtO−Tz−OEt.

Cette fraction migre très rapidement même avec un éluant composé uniquement de DCM. La deuxième fraction est constituée du composé asymétrique recherché EtO – Tz – OEt – NHBoc (composé **3**) (rendement 50 %). Enfin, la troisième fraction est constituée de la tétrazine substituée symétriquement par le groupe éthanolamine protégé BocHN – EtO – Tz – OEt – NHBoc (composé **3sym**). Il est nécessaire d'augmenter la proportion en AcEt jusqu'à 50/50 (DCM/AcEt) afin de récupérer cette dernière fraction qui est présente de manière minoritaire (rendement 20 %).

Les spectres RMN ^{1}H des composés 3 et 3sym dans $CDCl_3$ sont présentés en annexe A1 et A2 respectivement. Les déplacements chimiques suivants sont observés :

Composé 3 (EtO – Tz – OEt – NHBoc) RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,46 (s, 9H, $3CH_3$) ; 1,56 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_3) ; 3,67 (q, J = 5.4 Hz, 2H, CH_2N), 4,63 (t, J = 5.2 Hz, 2H, OCH_2CH_2N) ; 4,66 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3) ; 5,04 (m, 1H, NH).

Composé 3sym (BocHN – EtO – Tz – OEt – NHBoc) RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,46 (s, 18H, $6CH_3$) ; 3,67 (q, J = 5.3 Hz, 4H, CH_2N), 4,64 (t, J = 5.1 Hz, 4H, OCH_2) ; 5,04 (m, 2H, NH).

Voie 2 : Synthèse "one-pot". Dans cette méthode, le solvant utilisé est le dichlorométhane et seul un équivalent d'éthanol est ajouté afin d'éviter de former la diéthoxytétrazine. Une base plus faible que la DMAP, la collidine, est utilisée pour activer uniquement la première substitution nucléophile de la 3,6-dichlorotétrazine **1**.

2,1 g (13,9 mmol) de 3,6-dichlorotétrazine **1** ont été dissous à température ambiante dans 180 mL de dichlorométhane. 0,8 mL (13,9 mmol, 1 eq) d'éthanol absolu (>99,9 %, VWR Chemicals) et 2 mL (15 mmol, 1,1 eq) de 2,4,6-triméthylpyridine (collidine) (99%, Sigma-Aldrich) ont été versés dans la solution. La solution passe du rouge clair au rouge sombre lorsque la collidine est ajoutée. Le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante.

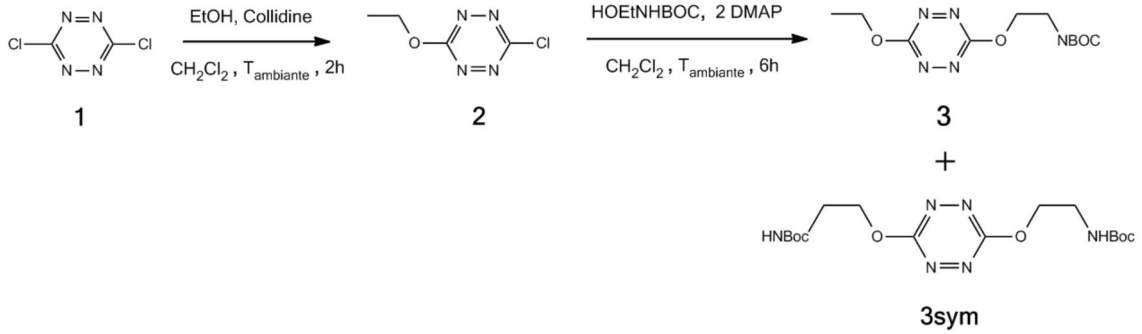


FIGURE IV.13: Deuxième voie de synthèse de l'amine protégée avec la méthode "one-pot".

Dans un second temps, la deuxième substitution nucléophile par la N-Boc-éthanolamine est activée avec la DMAP. Les sels de collidinium étant toujours présents dans le milieu

réactionnel, il est nécessaire d'ajouter deux équivalents de DMAP.

2,2 mL (13,85 mmol, 1 eq) de N-Boc-éthanolamine et 3,7 g (30,5 mmol, 2,2 eq) de DMAP sont ensuite versés dans la solution. La solution prend une couleur rouge vive lorsque la DMAP est ajoutée. Le mélange a été laissé sous vive agitation à température ambiante pendant 6 heures. La solution a ensuite été concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis les produits ont été séparés par chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane (DCM)/acétate d'éthyle (AcEt) 90/10).

Comme dans la voie 1, la chromatographie sur colonne permet d'obtenir trois fractions : EtO – Tz – OEt, le composé **3** asymétrique recherché EtO – Tz – OEt – NHBoc ainsi que le composé **3sym** BocHN – EtO – Tz – OEt – NHBoc. Il est nécessaire d'augmenter la proportion en AcEt jusqu'à 50/50 (DCM/AcEt) afin de récupérer cette dernière fraction. La collidine ne migre presque pas dans ces conditions et reste en haut de colonne.

Les spectres RMN ^{1}H des composés **3** et 3sym dans $CDCl_3$ sont présentés en annexe A3 et A4 respectivement. La caractérisation par RMN donne les mêmes résultats que ceux obtenus par la voie 1.

Bilan. Les deux voies de synthèse du composé **3** présentent toutes deux des avantages et des inconvénients différents. La voie 1 est légèrement plus longue que la voie 2. La voie 2 utilise quant à elle une plus grande quantité de bases (DMAP et collidine) et est par conséquent moins économe en atomes que la voie 1. De plus, la collidine peut être difficile à éliminer lors de l'étape de purification de la voie 2.

Il est enfin à noter que la molécule **3sym** synthétisée dans les deux méthodes, bien que d'intérêt certain, n'a pas été utilisée dans le cadre de cette thèse.

2.2.2 Déprotection et synthèse des sels d'ammonium de tétrazine EtO – Tz – OEt – NH_3X

Le groupement protecteur Boc doit être ensuite clivé afin d'obtenir un sel d'ammonium. La réaction de déprotection de la fonction Boc par un acide fort est la suivante :

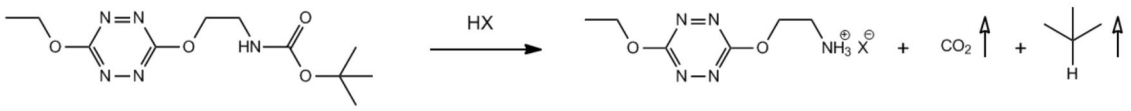


FIGURE IV.14: Réaction de déprotection du groupement Boc par un acide halogéné.

Ici, les acides HCl, HBr et HI ont été utilisés afin d'obtenir des sels d'ammonium halogénés. Ces acides sont des gaz à température ambiante et à pression atmosphérique, et ne sont donc disponibles commercialement qu'en solution (généralement dans l'eau). Or, l'eau dégrade très rapidement et irréversiblement la tétrazine en hydroxyéthoxytétrazine

HO−Tz−OR ou dihydroxytétrazine HO−Tz−OH. Ces formes hydratées de la tétrazine possèdent une couleur rouge-orange caractéristique et ne sont pas fluorescentes. Il est donc nécessaire de solubiliser les acides halogénés dans un solvant non aqueux afin de ne pas dégrader la tétrazine.

Le montage présenté en figure IV.15 permet d'obtenir un sel d'ammonium halogéné à partir d'une amine protégée par un groupement Boc en milieu non aqueux. La tétrazine protégée est d'abord dissoute dans du diéthyléther Et_2O sec. L'acide aqueux est versé goutte à goutte sur un desséchant comme le pentoxyde de phosphore (P_2O_5). La vapeur de HX dégagée barbote dans le réacteur contenant la solution de tétrazine dans Et_2O. L'acide halogéné gazeux se dissout dans l'éther et déprotège ensuite la fonction amine de la tétrazine. Enfin, les vapeurs d'acide sont neutralisées en faisant barboter les gaz dans un flacon rempli d'une solution de soude NaOH saturée.

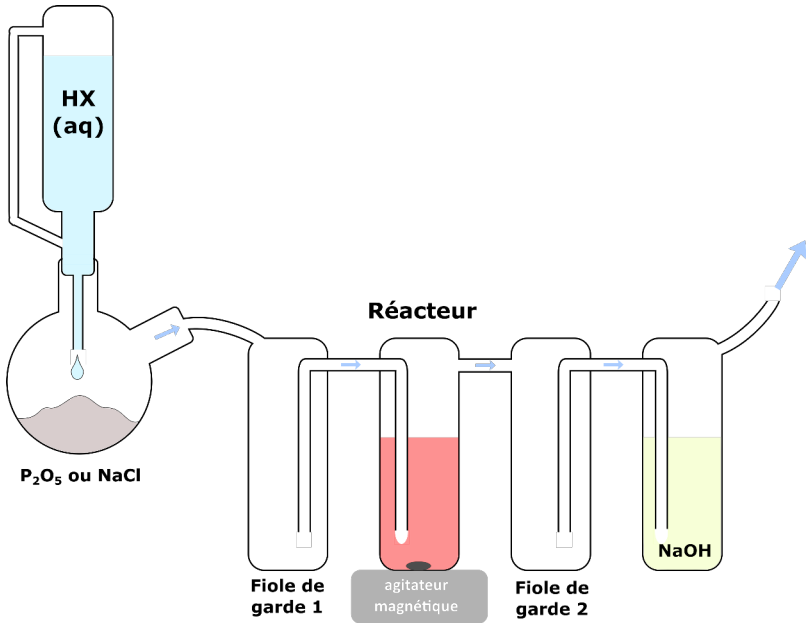


FIGURE IV.15: Schéma du montage de déprotection de l'amine protégée par un groupement Boc en milieu non aqueux.

Deux flacons de garde ont été placés respectivement avant et après le flacon réacteur afin d'éviter les problèmes dus aux dépressions. Il faut veiller à bien positionner les barboteurs comme indiqué sur la photographie de la figure IV.16 pour empêcher les retours de solution dans le flacon précédent.

Synthèse du sel chloré. 1 g (3,5 mmol) de 3-N-Boc-éthoxyamine-6-éthoxytétrazine EtO−Tz−OEt−NHBoc préalablement synthétisé a été dissous dans 100 mL de diéthyléther Et_2O. Le diéthyléther a préalablement été séché sur sodium pendant plusieurs jours. La solution a été versée dans un flacon hermétique fermé par un bouchon troué et équipé d'un joint en Teflon. Environ 30

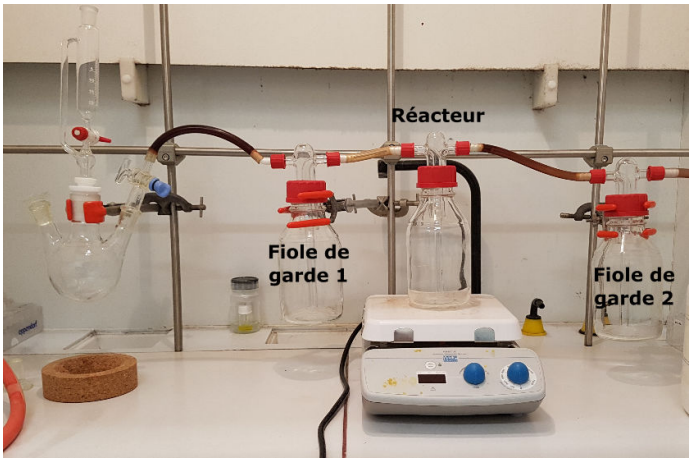


FIGURE IV.16: Photographie du montage de déprotection de l'amine protégée par un groupement Boc en milieu non aqueux.

mL de HCl aqueux (37 % dans H_2O, VWR Chemicals) ont ensuite été placés dans une ampoule de coulée bouchée. L'acide a été versé goutte à goutte sur environ 50 g de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) (99 %, Sigma-Aldrich) dans un bicol de 250 mL afin de générer l'acide chlorhydrique gazeux. Le débit de HCl aqueux a été régulé afin d'obtenir environ une bulle de gaz par seconde dans le flacon réacteur. Après quelques dizaines de minutes de barbotage de HCl, une poudre rose commence à précipiter dans le flacon réacteur. Ce dernier a ensuite été laissé sous vive agitation jusqu'à ce que tout le P_2O_5 ait été consommé, puis le flacon a été bouché et laissé sous agitation pendant toute une nuit. Le lendemain, la poudre rose a été filtrée sous vide puis rincée avec Et_2O sec. Le précipité rose a enfin été séché sous pression réduite à température ambiante et stocké dans un dessiccateur contenant du desséchant (P_2O_5). Masse obtenue : 560 mg, rendement : 72 %.

La réaction d'hydratation de P_2O_5 est très exothermique. Une alternative consiste à utiliser le chlorure de sodium NaCl pour la synthèse de HCl gazeux. NaCl réagit en effet avec l'acide sulfurique concentré selon la réaction acido-basique suivante :

$$H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow \tag{IV.2}$$

Cette réaction est très peu exothermique et permet d'éviter les retours violents de solution dans les flacons de garde lorsque le bicol où se déroule la réaction de génération de HCl se refroidit. Dans ce cas, 30 mL de H_2SO_4 concentré (> 95 %, Fischer Chemical) ont été versés goutte à goutte sur environ 50 g de NaCl (Fluka Analytical). Il est à noter que cette réaction n'a pas lieu pour les autres acides halogénés (HBr et HI) car les ions bromures et iodures sont oxydés par H_2SO_4.

Les spectres RMN du sel d'ammonium de tétrazine EtO−Tz−OEt−NH_3Cl sont présentés en annexe A5 et A6.

RMN ^{1}H (DMSO$-$D$_6$, 500 MHz, 30 °C) : δ (ppm) = 1,41 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3) ; $3,40^a$ (m, 2H, $OCH_2\mathit{CH_2}N$) ; 4,53 (q, J = 7.2 Hz, 2H, $O\mathit{CH_2}CH_3$) ; 4,68 (t, J = 5.2 Hz, 2H, $O\mathit{CH_2}CH_2N$) ; 8,18 (m, 3H, NH_3). ^{a} un pic parasite correspondant à H_2O est présent à ce δ et cache le signal correspondant aux protons $OCH_2\mathit{CH_2}N$.

RMN ^{13}C (DMSO$-$D$_6$, 500 MHz, 30 °C) : δ (ppm) = 165,8-166,3 (C_{sp2} de la tétrazine) ; 66,1 ($H_3C-\mathbf{C}H_2O$) ; 66,0 ($O\mathbf{C}H_2-CH_2-NH_3$), 38,4 ($\mathbf{C}H_2-NH_3$) ; 14,7 ($\mathbf{C}H_3$).

De plus, le sel d'ammonium a été analysé par spectrométrie de masse haute résolution. Les résultats sont présentés en annexe B1 et B2. HRMS (ESI) : m/z calculée 186,0991, m/z mesurée 186,0988. (formule brute $C_6H_{12}N_5O_2$).

Synthèse du sel bromé. 1 g de 3-N-Boc-éthoxyamine-6-éthoxytétrazine EtO$-$Tz$-$OEt$-$NHBoc préalablement synthétisé a été dissout dans 100 mL de diéthyléther Et_2O. Le diéthyléther a préalablement été séché sur sodium pendant plusieurs jours. La solution a été versée dans un flacon hermétique fermé par un bouchon troué équipé d'un joint en Teflon. 30 mL d'acide bromhydrique aqueux (47 % dans H_2O, Merck) ont ensuite été placés dans une ampoule de coulée bouchée. L'acide a été versé goutte à goutte sur environ 50 g de pentoxyde de phosphore P_2O_5 (99 %, Sigma-Aldrich) dans un bicol de 250 mL afin de générer le gaz d'acide bromhydrique. Le débit de HBr aqueux a été réglé afin d'obtenir environ une bulle de gaz par seconde dans le flacon réacteur. Après quelques dizaines de minutes de barbotage de HBr, le flacon réacteur prend une couleur rouge-orange brique. Cette couleur indique la formation de la forme hydratée de la tétrazine HO$-$Tz$-$OR ou HO$-$Tz$-$OH.

Il semble donc que la réaction de déprotection de la tétrazine soit particulièrement sensible à l'eau en présence d'acide bromhydrique. Ceci est peut-être dû à la formation de bromoéthoxytétrazine Br$-$Tz$-$OR dans le milieu réactionnel. En effet, les groupements ethoxy sont des bons groupes partant en milieu acide, favorisant la substitution nucléophile par des ions bromure Br^-. Or, ces derniers sont aussi des bons groupes partant, facilitant la substitution nucléophile par l'eau. Cette eau provient probablement de la génération de HBr avec P_2O_5. Cette réaction est en effet très exothermique et de la vapeur d'eau peut se former facilement. En définitive, aucun sel d'ammonium bromé n'a été synthétisé avec succès.

Synthèse du sel iodé. La synthèse du sel iodé de tétrazine n'a pas été réalisé pendant cette thèse pour plusieurs raisons. Premièrement, I^- est un très bon groupe partant, ce qui rendrait en théorie la tétrazine encore plus sensible à l'eau en présence d'acide iodhydrique qu'en présence d'acide bromhydrique. De plus, la tétrazine est connue pour être photo-oxydante. Or, le potentiel d'oxydation de I^- en I_2 étant relativement bas ($E^\circ(I_2/I^-) = +0,54\ V_{ESH}$), les ions iodures sont particulièrement sensibles aux oxydants. Il faudrait donc réaliser la réaction dans le noir afin de pas avoir de tétrazine à l'état excité dans le milieu réactionnel.

2.2.3 Conclusion

Pour conclure, le sel chloré de tétrazine EtO−Tz−OEt−NH_3Cl a été synthétisé avec succès pendant cette thèse. Le sel bromé n'a pas été obtenu à cause d'une probable dégradation de la tétrazine par l'eau catalysée par la présence d'ions bromure dans le milieu réactionnel. Le sel iodé n'a quant a lui pas été réalisé dans le cadre de cette thèse. Pour obtenir ces sels, il faudrait contrôler mieux les conditions de synthèse, en ajoutant par exemple un flacon supplémentaire contenant un déshydratant non pulvérulent comme des zéolithes.

Le sel chloré EtO−Tz−OEt−NH_3Cl suffit cependant à réaliser toutes les pérovskites 2D de formule $(R-NH_3)_2PbCl_{4-x}Br_x$ avec x variant de 0 à 2. Il faut pour cela utiliser le sel de plomb $PbBr_2$ en tant que source de bromures.

Dans la suite du manuscrit, le sel d'ammonium de tétrazine EtO−Tz−OEt−NH_3Cl (composé **4**) sera abrégé TzCl. Deux pérovskites incorporant des molécules de tétrazine ont été synthétisées : la pérovskite chlorée Tz_2PbCl_4 et la pérovskite "mixte" $Tz_2PbCl_2Br_2$. Des couches minces de ces deux pérovskites ont été réalisées afin d'étudier leurs propriétés physiques.

2.3 Synthèse de la Pérovskite 2D chlorée Tz_2PbCl_4

2.3.1 Couches minces

Couche mince TzPbCl. Une solution concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ en Pb^{2+} a été préparée en dissolvant 22,2 mg (0,1 mmol) de TzCl (composé **4**) préalablement synthétisés et 13,9 mg (0,05 mmol) de $PbCl_2$ (99,999 %, Aldrich) dans 0,5 mL de DMF sec. La solution a été placée dans un bain à ultrasons à 30 °C pendant 2 heures jusqu'à dissolution totale des précurseurs. Quatre lames de quartz ont été nettoyées successivement dans l'acétone puis dans l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes chacun. Elles ont ensuite été traitées avec une solution de KOH 10 % dans l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons. La solution a été déposée par spin-coating avec les paramètres explicités dans le tableau IV.1 (dépôt dynamique). Cette couche mince sera référencée par la suite sous le nom de TzPbCl.

Couches minces de référence. Trois autres couches minces ont de plus été élaborées afin de servir de références. D'une part, une couche mince de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_4$ a été réalisée à partir d'une solution concentrée à 0,05 $mol.L^{-1}$ dans le DMF sec selon le protocole explicité dans le chapitre II. D'autre part, une couche mince du sel de tétrazine (TzCl) a été préparée à partir d'une solution concentrée à 0,2 $mol.L^{-1}$ dans le DMF sec. Enfin, une couche mince de $PbCl_2$ a été réalisée à partir d'une solution de $PbCl_2$ concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le DMF sec. Les solutions ont été déposées par spin-coating sur des substrats de quartz avec les paramètres décrits dans le tableau IV.1 (dépôt dynamique).

	vitesse (rpm)	temps de rotation (s)	temps recuit (min)
TzPbCl	2000	15	2
$(PEA)_2PbCl_4$	2000	30	2
TzCl	2000	15	1
$PbCl_2$	2000	15	20

TABLE IV.1: Conditions de dépôt des couches minces à base de $PbCl_2$. Accélération 500 $rpm.s^{-2}$ et température de recuit 80 °C pour toutes les couches minces.

Les couches minces TzPbCl, TzCl et $PbCl_2$ ont été analysées par diffraction des rayons X en mode $\theta - 2\theta$. Les diffractogrammes sont présentés en figure IV.17. Étonnamment, le diffractogramme de TzCl ne présente qu'une famille de pics équidistants, ce qui suggère que la couche mince possède une orientation préférentielle des grains. Le diffractogramme de $PbCl_2$ ne présente quant à lui pas de pics distincts, mais un fond de diffusion suggérant que la couche mince de $PbCl_2$ est amorphe. Enfin, le diffractogramme de TzPbCl présente une série de pics de diffraction qui ne sont pas en commun avec ceux des deux précurseurs TzCl et $PbCl_2$, ce qui montre qu'une nouvelle phase cristalline s'est formée lors du spin-coating.

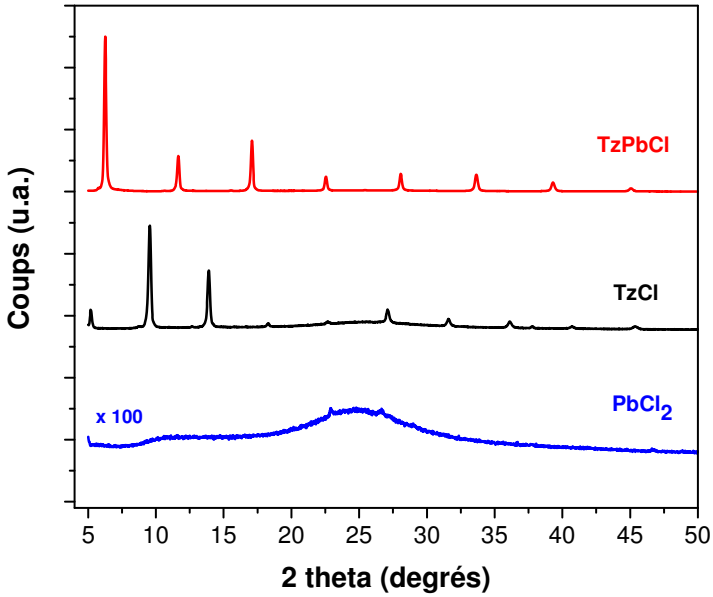


FIGURE IV.17: Diffractogrammes en mode $\theta - 2\theta$ de la couche mince TzPbCl (ligne rouge), de la couche mince de TzCl (ligne noire) et d'une couche mince de $PbCl_2$ (ligne bleue). Source Cobalt $K_\alpha = 1.788\,965$ Å.

Les couches minces ont de plus été caractérisées par spectroscopie d'absorbance UV/Visible

afin d'obtenir des informations sur la phase cristalline formée lors du spin-coating de la couche mince TzPbCl. Les spectres des couches minces TzPbCl, TzCl et $(PEA)_2PbCl_4$ sont présentés dans la figure IV.18. Le spectre de la pérovskite $(PEA)_2PbCl_4$ (en bleu) laisse apparaître un pic intense et étroit situé à 341 nm correspondant à l'absorption excitonique de la partie inorganique de la pérovskite. Le spectre de la couche mince TzPbCl (en rouge) présente lui aussi un pic étroit situé à 337 nm. La présence de ce pic, ainsi que la forme du spectre à plus haute énergie, laisse clairement supposer que la nouvelle phase formée pendant le spin-coating correspond à une phase pérovskite 2D. De plus, le spectre présente aussi des bandes à environ 525 nm et 360 nm correspondant aux transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ et $S_0 \longrightarrow S_2$ de la tétrazine respectivement. Ces bandes peuvent également être observées aux mêmes positions sur le spectre du sel d'ammonium de tétrazine (en noir). Ceci suggère que l'environnement proche de la tétrazine n'est pas grandement modifié lorsque cette dernière est incorporée dans la pérovskite.

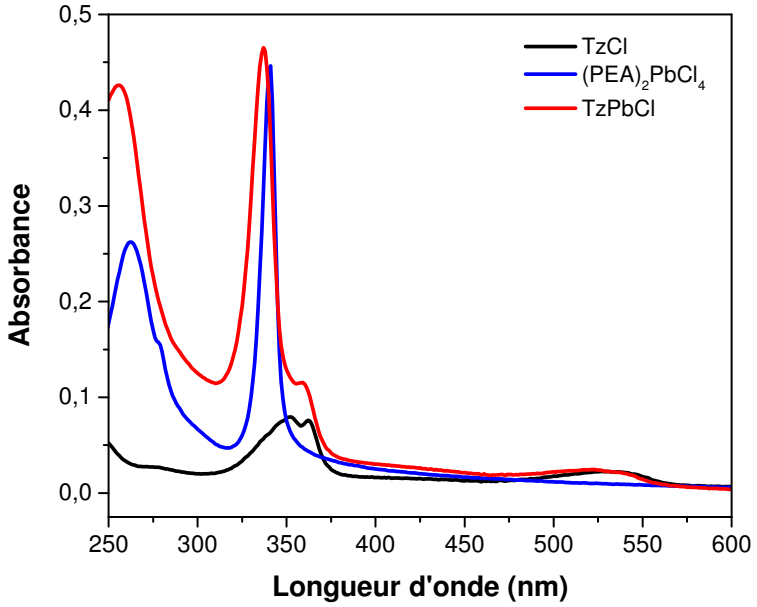


FIGURE IV.18: Spectres d'absorbance de la couche mince chlorée TzPbCl (ligne rouge), de la couche mince TzCl (ligne noire) et d'une couche mince de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_4$ (ligne bleue).

La spectroscopie d'absorbance permet donc de mettre en évidence une transition excitonique intense dans la couche mince de TzPbCl. La position de ce pic est très semblable à celle de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_4$ de référence, ce qui laisse supposer que leurs phases cristallines sont proches. Cependant, ces données ne suffisent pas à déterminer exactement la phase et la stœchiométrie de l'échantillon TzPbCl. En effet, le léger décalage de 4 nm

entre les pics excitoniques de TzPbCl et $(PEA)_2PbCl_4$ peuvent potentiellement être dûs à la formation d'une phase 2D déformée de dimensionnalité réduite [12]. Or, la formation de ce type de structure cristalline peut changer la stœchiométrie de la pérovskite, et avoir des conséquences sur ses propriétés opto-électroniques. Il faut donc résoudre la structure cristalline de l'échantillon TzPbCl. Pour cela, des monocristaux de TzPbCl ont été synthétisés par la méthode AVC et leur structure cristallographique été résolue par Jérôme Marrot de l'Institut Lavoisier à l'Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines.

2.3.2 Monocristaux

Synthèse par AVC. 216 mg (1 mmol) de TzCl et 136 mg (0,5 mmol) de $PbCl_2$ ont été dissous dans 5 mL de DMF sec. La solution a été placée dans un bain à ultrasons pendant 2 heures à 30 °C jusqu'à dissolution complète des précurseurs. Le flacon contenant la solution a ensuite été placé dans un récipient fermé contenant du 1,2-dichloroéthane (DCE). Après une semaine de diffusion de l'anti-solvant, des petits cristaux roses et rectangulaires de quelques centaines de micromètre de longueur apparaissent au fond du flacon. Les cristaux ont été prélevés de la solution mère avec une pipette puis enrobés de paratone. Enfin, un cristal a été fixé sur un porte-échantillon pour la résolution de structure (figure IV.19 (a)).

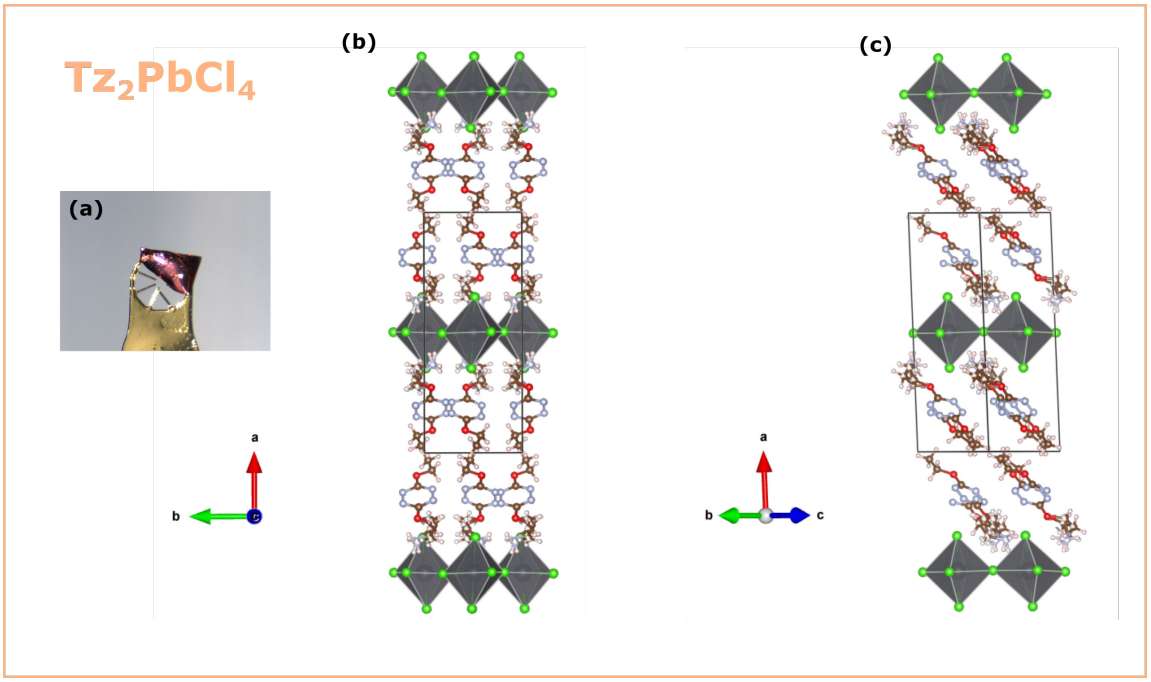


FIGURE IV.19: (a) Cristal de Tz_2PbCl_4 synthétisé par AVC. (b-c) Structure cristallographique de la pérovskite 2D incorporant une tétrazine Tz_2PbCl_4 projetée selon (b) [001] et (c) [011].

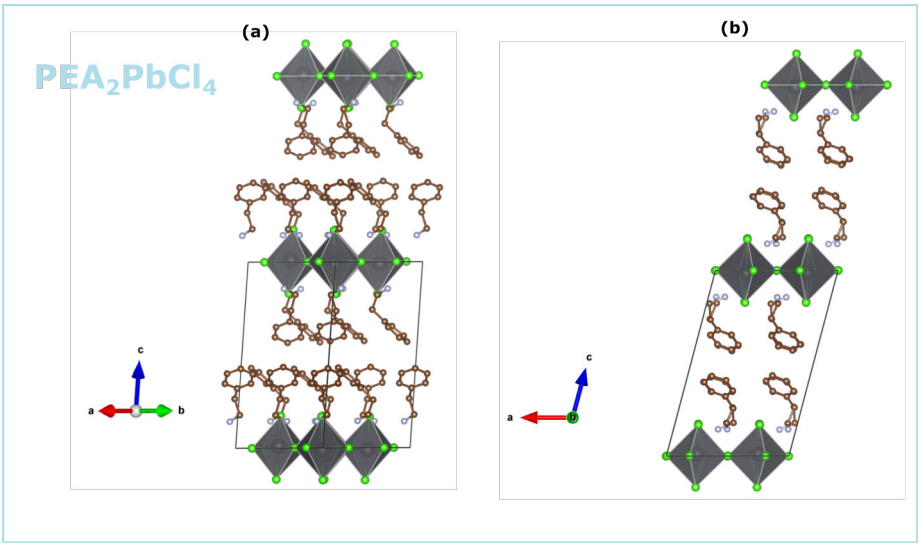


FIGURE IV.20: Structure cristallographique de la pérovskite 2D PEA_2PbCl_4 projetée selon (a) [011] et (b) [010] [24].

La résolution de structure cristallographique du cristal permet d'obtenir une maille monoclinique (groupe d'espace P 2(1)/c) et la formule brute Tz_2PbCl_4. La structure de Tz_2PbCl_4 correspond bien à une pérovskite 2D de type <100> telle que $(PEA)_2PbCl_4$. Pour comparaison, la structure cristallographique de cette dernière est présentée en figure IV.20 (données adaptées de Mitzi *et al.* [24]). Les fonctions ammonium terminales des molécules de tétrazine sont dirigées vers le réseau inorganique $PbCl_6$ et forment des liaisons hydrogènes avec les atomes de chlore du réseau inorganique. Comme cela a déjà été remarqué par notre équipe dans des travaux précédents, les cycles aromatiques des molécules de tétrazine ne forment pas entre elles d'interactions avec leurs nuages π ("*pi*-stacking") car elles sont très éloignées les unes des autres : la distance entre deux noyaux aromatiques voisins de tétrazine est d'environ 8.3 Å (figure IV.21). Ceci explique notamment pourquoi la position des bandes d'absorption de la tétrazine n'est pas modifiée lorsque celle-ci est organisée dans la pérovskite (voir figure IV.18).

Enfin, la résolution de structure cristallographique permet d'assigner les pics de diffraction observés dans la couche mince de TzPbCl. Pour cela, le diffractogramme de poudre de Tz_2PbCl_4 a été simulé grâce au logiciel Mercury. Le diffractogramme de TzPbCl présente de manière prévisible une série de pics correspondant à la série de plans (l 0 0) (l entier positif) de Tz_2PbCl_4 où a représente l'axe perpendiculaire à l'empilement des feuillets inorganiques. Ceci suggère une croissance préférentielle de Tz_2PbCl_4 selon la direction <011> parallèlement aux feuillets, comme pour les autres pérovskites 2D n=1.

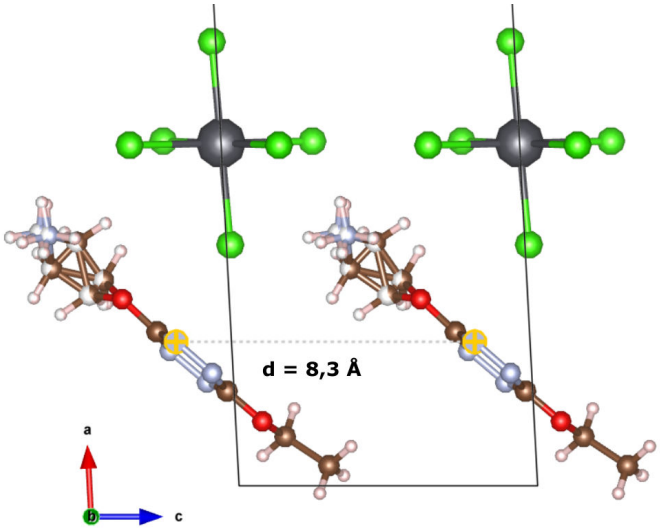


FIGURE IV.21: Distance entre deux cycles aromatiques de molécules de tétrazine dans la pérovskite Tz_2PbCl_4.

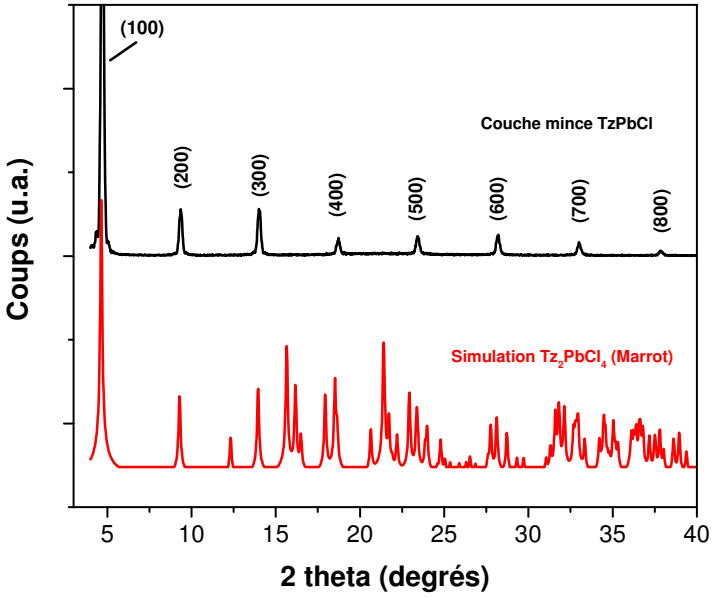


FIGURE IV.22: Comparaison entre le diffractogramme en mode $\theta - 2\theta$ de la couche mince TzPbCl et le diffractogramme de poudre simulé de Tz_2PbCl_4. Source Cuivre K_α = 1.540 56 Å.

2.4 Synthèse de la Pérovskite 2D mixte $Tz_2PbCl_2Br_2$

Couche mince TzPbClBr. Une solution concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ en Pb^{2+} a été préparée en dissolvant 22,2 mg (0,1 mmol) de TzCl préalablement synthétisés et 18,4 mg (0,05 mmol) de $PbBr_2$ (99 %, Sigma-aldrich) dans 0,5 mL de DMF sec. La solution a été placée dans un bain à ultrasons à 30 °C pendant 2 heures jusqu'à dissolution totale des précurseurs. Quatre lames de quartz ont été nettoyées successivement dans l'acétone, puis l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes chacun, puis traitées avec une solution de KOH 10 % dans l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons. La solution a ensuite été déposée par spin-coating avec les paramètres décrits dans le tableau IV.2 (dépôt dynamique). Cette couche mince sera référencée par la suite sous le nom de TzPbClBr.

Couches minces de référence. Trois autres couches minces ont de plus été élaborées afin de servir de références. D'une part, une couche mince de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_2Br_2$ a été réalisée à partir d'une solution concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le DMF sec selon le protocole explicité dans le chapitre II. D'autre part, une couche mince du sel de tétrazine a été préparée à partir d'une solution concentrée à 0,2 $mol.L^{-1}$ dans le DMF sec. Enfin, une couche mince de $PbBr_2$ a été réalisée à partir d'une solution de $PbBr_2$ concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le DMF sec. Ces trois solutions ont ensuite été déposées par spin-coating sur des substrats de quartz avec les paramètres explicités dans le tableau IV.2 (dépôt dynamique).

	vitesse (rpm)	temps de rotation (s)	temps recuit (min)
TzPbClBr	2000	30	2
$(PEA)_2PbCl_2Br_2$	2000	30	2
TzCl	2000	30	1
$PbBr_2$	2000	15	20

Table IV.2: Conditions de dépôt des couches minces à base de $PbBr_2$. Accélération 500 $rpm.s^{-2}$ et température de recuit 80 °C pour toutes les couches minces.

Les couches minces TzPbClBr, TzCl et $PbBr_2$ ont été analysées par diffraction des rayons X en mode $\theta - 2\theta$. Les diffractogrammes sont présentés en figure IV.23. Le diffractogramme de $PbBr_2$ ne présente pas de pics distincts, mais un fond de diffusion suggérant que la couche mince de $PbBr_2$ est amorphe tout comme la couche mince de $PbCl_2$ synthétisée précédemment. Le diffractogramme de TzPbClBr présente une série de pics de diffraction qui ne sont pas en commun avec les deux précurseurs TzCl et $PbBr_2$, ce qui montre qu'une nouvelle phase cristalline s'est formée lors du spin-coating.

Les couches minces ont de plus été caractérisées par spectroscopie d'absorbance UV/Visible. Les spectres des couches minces TzPbClBr, TzCl et $(PEA)_2PbCl_2Br_2$ sont présentés dans la figure IV.24. Le spectre de la pérovskite $(PEA)_2PbCl_2Br_2$ (en bleu) laisse apparaître

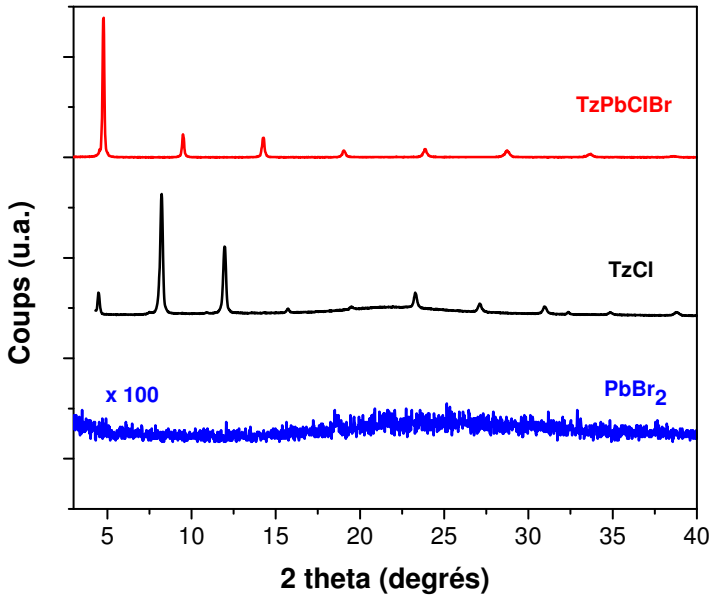


FIGURE IV.23: Diffractogrammes en mode $\theta - 2\theta$ de la couche mince TzPbClBr (en rouge), de la couche mince de TzCl (en noir) et d'une couche mince de $PbBr_2$ (en bleu). Source Cuivre $K_\alpha = 1.540\,56$ Å.

un pic situé à 370 nm correspondant à l'absorption excitonique de la partie inorganique de la pérovskite. La position de ce pic excitonique correspond bien au gap attendu pour une solution solide composée à 50 % d'atomes de chlore et 50 % d'atomes de brome dans la pérovksite. Par ailleurs, le pic excitonique de $(PEA)_2PbCl_2Br_2$ est élargi par rapport à $(PEA)_2PbCl_4$ à cause de l'augmentation du désordre dû à la différence de taille entre les atomes de chlore et de brome [108].

Le spectre de la couche mince TzPbClBr (en rouge) présente lui aussi un pic intense situé à 373 nm. Par analogie avec la couche mince de Tz_2PbCl_4 synthétisée précédemment, la présence et la position de ce pic indiquent la formation de la pérovskite 2D de formule $Tz_2PbCl_2Br_2$. L'épaulement aux alentours de 350 nm correspond à la transition $S_0 \longrightarrow S_2$ de la tétrazine. Comme dans le cas de Tz_2PbCl_4, les transitions de la tétrazine peuvent être observées aux mêmes positions dans $Tz_2PbCl_2Br_2$ que dans TzCl.

En conclusion, les techniques de caractérisation à notre disposition nous apportent des preuves permettant d'affirmer la formation de deux nouvelles pérovskites 2D incorporant des luminophores : Tz_2PbCl_4 et $Tz_2PbCl_2Br_2$. Ces deux pérovskites possèdent des énergies de gap différentes en raison de leur composition différente en halogènes. Ceci devrait permettre de moduler le sens du transfert d'énergie entre les parties organique et inorganique.

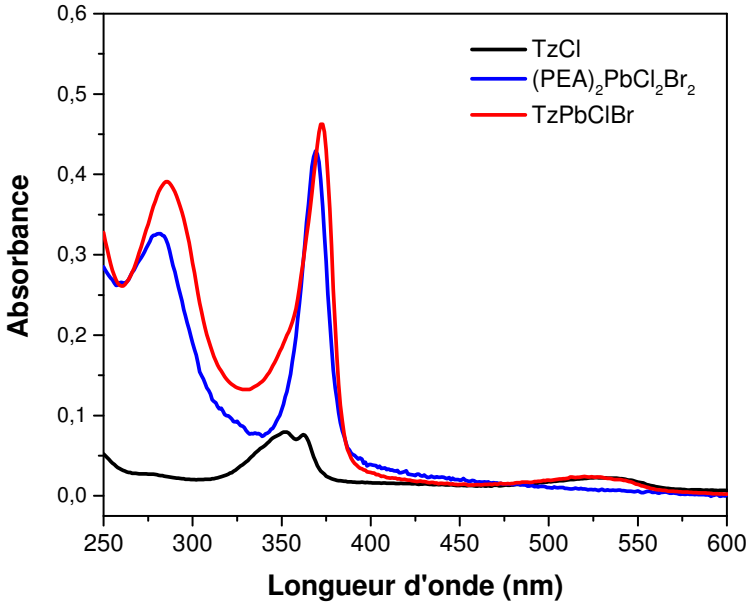


FIGURE IV.24: Spectres d'absorbance de la couche mince mixte TzPbClBr (ligne rouge), de la couche mince TzCl (ligne noire) et d'une couche mince de la pérovskite 2D $(PEA)_2PbCl_2Br_2$ (ligne bleu).

3 Etude des transferts d'énergie dans les systèmes pérovskite-tétrazine

Dans cette partie, les transferts d'énergie dans les couches minces de pérovskites 2D incorporant des molécules de tétrazine Tz_2PbCl_4 et $Tz_2PbCl_2Br_2$ seront étudiés. Ces deux pérovskites possèdent des énergies de gap respectivement supérieure et inférieure à l'énergie de la transition $S_0 \longrightarrow S_2$ de la tétrazine, ce qui permet de faire varier le sens théorique du transfert d'énergie entre les parties inorganique et organique.

3.1 Sens hypothétique des transferts d'énergie

La flexibilité chimique des pérovskites 2D est particulièrement intéressante pour l'étude de transferts d'énergie car elle peut permettre de faire varier le gap de la partie inorganique afin d'induire un transfert d'énergie dans un sens ou dans l'autre.

Dans le cas de Tz_2PbCl_4, la bande excitonique de la partie pérovskite se recouvre avec le haut de la bande correspondant aux transitions vibroniques $S_0 \longrightarrow S_2$ de la partie té-

trazine (figure IV.25 (a)). L'énergie de l'exciton de Wannier de la partie pérovskite peut donc hypothétiquement être transférée vers l'un des niveaux vibrationnels du deuxième état excité S_2 de la tétrazine. Après relaxation vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état S_2 et conversion interne vers l'état S_1, la molécule de tétrazine se désexcite en émettant de la fluorescence orange correspondant à la transition $S_1 \longrightarrow S_0$ à environ 560 nm (voir partie 2.1). Si le transfert d'énergie de la pérovskite vers la tétrazine est très efficace, une extinction de l'émission excitonique de la pérovskite, ainsi qu'une exaltation de l'intensité de la fluorescence de la tétrazine, sont censées être observées.

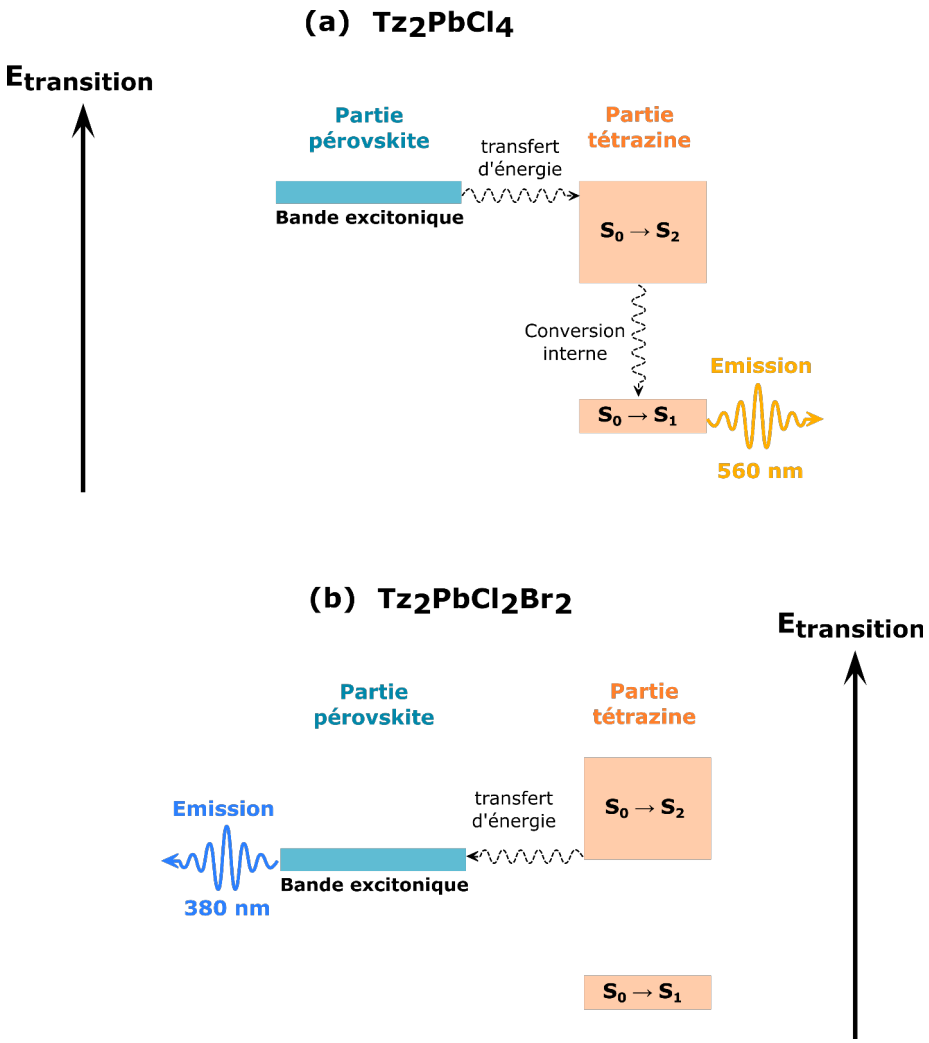


FIGURE IV.25: Diagramme représentant les énergies de transition des parties organique et inorganique dans les systèmes (a) Tz_2PbCl_4 et (b) $Tz_2PbCl_2Br_2$. Les flèches pointillées représentent les mécanismes non-radiatifs et les transferts d'énergie hypothétiques entre les deux parties.

Dans le cas de $Tz_2PbCl_2Br_2$, la bande excitonique de la pérovskite se recouvre avec le bas de la bande correspondant aux transitions vibroniques $S_0 \longrightarrow S_2$ de la tétrazine (figure IV.25 (b)). L'énergie de l'état S_2 de la tétrazine peut donc hypothétiquement être transférée vers le niveau excitonique de la pérovskite. Si le transfert d'énergie tétrazine vers pérovskite est très efficace, une extinction de la fluorescence de la tétrazine et une exaltation de l'émission excitonique de la pérovskite à environ 380 nm sont supposées être observées.

3.2 Pérovskite chlorée Tz_2PbCl_4

Afin d'étudier les transferts d'énergie dans le sens pérovskite vers tétrazine, une couche mince de Tz_2PbCl_4 a été synthétisée à partir d'une solution de précurseurs concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ par rapport à la quantité de Pb^{2+} et 0,2 $mol.L^{-1}$ par rapport à la quantité de Tz. Une couche mince de TzCl a de plus été préparée à partir d'une solution concentrée à 0,2 $mol.L^{-1}$. Ces deux couches minces ont été réalisées selon le protocole présenté dans la partie 2.3.1. Les concentrations en précurseurs ont été choisies de telle sorte que les deux couches minces présentent la même densité optique au niveau de la bande correspondant à la transition $S_0 \longrightarrow S_1$ de la tétrazine située à 530 nm. De ce fait, la densité optique correspondant à l'absorption de la tétrazine est la même dans les deux couches minces, et ce pour l'ensemble de la gamme de longueur d'onde étudiée.

3.2.1 Structure électronique du système pérovskite-tétrazine dans Tz_2PbCl_4

En plus de la différence entre les énergies des transitions de la pérovskite et de la tétrazine, il peut être utile de connaître la position absolue des bandes de conduction, de valence et des orbitales moléculaires de la tétrazine par rapport au vide. En effet, la position relative des niveaux d'énergie peut mener à la formation d'une hétérostructure de type I ou de type II entre les parties organique et inorganique de la pérovskite. En fonction du type d'hétérostructure, des transferts de charge (électron pour la BC, trou pour la BV) peuvent être favorisés par rapport aux transferts d'énergie [156]. La connaissance de la structure électronique des deux parties de Tz_2PbCl_4 permettra donc de mieux comprendre quel type de transfert peut être favorisé dans ce matériau.

La position des bandes d'énergie et des orbitales moléculaires par rapport au vide ont été obtenues dans la littérature via des mesures de photo-émission inverse (IPES) ou des mesures électrochimiques, et sont présentées en figure IV.26.

Dans le cas de la partie pérovskite, en première approximation, l'énergie du bas de la bande de conduction E_c ne varie pas en fonction de la composition en halogène car les états de la BC sont composés uniquement par les orbitales du plomb. Elle peut donc être considérée égale à -2,9 eV par rapport au vide [35,167]. L'énergie du haut de la bande de valence E_v est quant à elle déduite par la relation $E_v = E_c - E_g$ où E_g est l'énergie du gap bande-à-bande. E_g étant difficile à mesurer, nous l'avons déduit de la relation $E_g = E_{exc} + E_b$ avec E_{exc} l'énergie du maximum de la bande excitonique et E_b l'énergie de liaison de l'exciton.

E_{exc} a été estimée à 3,7 eV grâce au spectre d'absorbance présenté en figure IV.18 et E_b a été pris égal à 300 meV par analogie avec les autres pérovskites hybrides 2D [95, 109]. Ceci permet de positionner l'énergie du haut de la bande valence E_v à -6,9 eV par rapport au vide.

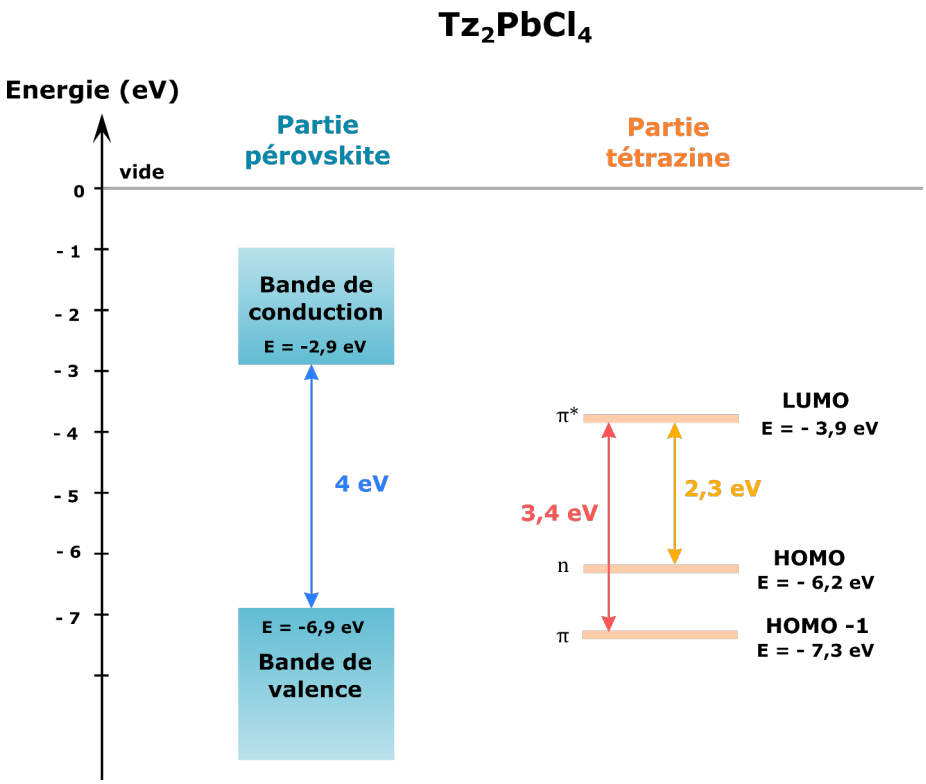


FIGURE IV.26: Diagramme des niveaux énergétiques des deux parties de la pérovskite Tz_2PbCl_4.

La position de la plus basse orbitale vacante (LUMO) de la tétrazine a été déterminée grâce à son potentiel de réduction V_{redox}. Nous estimerons que le potentiel de réduction des dialcoxytétrazines RO−Tz−OR ne change pas en fonction de la nature de la chaîne alcoxy R. V_{redox} est donc égal à -0,8V par rapport à l'électrode Ag/Ag^+, c'est-à-dire -0,3V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE) [165, 168]. L'énergie de la LUMO par rapport au vide peut être ensuite déduite avec la formule suivante : $E_{LUMO}(eV) = -e(V_{redox}(V) + 4,3)$ [169]. Les positions de la plus haute orbitale vacante n (HOMO) et la deuxième plus haute orbitale vacante π (HOMO-1) peuvent ensuite être déduites grâce à la connaissance des énergies des transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ (électron promu de l'orbitale n à π^*) et $S_0 \longrightarrow S_2$ (électron promu de l'orbitale π à π^*) respectivement (voir spectre d'absorbance figure IV.18).

Ce diagramme permet de mettre en évidence la présence de deux types d'hétérostructure formées par les niveaux d'énergie des parties organique et inorganique. D'une part,

la position des orbitales n et π^* de la tétrazine forme une hétérostructure de type I par rapport aux BC et BV de la pérovskite. D'autre part, la position des orbitales π et π^* de la tétrazine forme une hétérostructure de type II par rapport aux BC et BV de la pérovskite. Ceci pourrait entraîner plusieurs mécanismes possibles d'extinction de la luminescence ("quenching").

Premièrement, la présence de l'hétérostructure de type I pourrait favoriser un transfert d'énergie de la pérovskite vers la tétrazine et entrainer une augmentation possible de la luminescence de la transition $S_1 \longrightarrow S_0$ (électron relaxant de l'orbitale π^* à n). Deuxièmement, la présence de l'hétérostructure de type II pourrait favoriser un transfert d'électrons de la BC de la pérovskite vers l'orbitale π^* de la tétrazine, et un transfert de trous de l'orbitale π de la tétrazine vers la BV de la pérovskite, induisant une séparation des excitons et un quenching de la luminescence dans les deux parties. Ces transferts de charge rentreraient en compétition avec les transferts d'énergie. Notamment, le transfert d'électron de la pérovskite vers la tétrazine paraît très favorable car l'énergie de la LUMO (π^*) de la tétrazine est très basse par rapport à l'énergie de la BC de la pérovskite ($\Delta E = 1$ eV) [170]. Le transfert de trou de l'orbitale π de la tétrazine vers la BV de la pérovskite rentrerait quant à lui en compétition avec la conversion interne $S_2 \longrightarrow S_1$. Les méthodes de caractérisation spectroscopique permettront de mettre en avant l'un ou l'autre de ces phénomènes.

3.2.2 Spectres d'émission (PL)

Les couches minces Tz_2PbCl_4 et TzCl ont été tout d'abord étudiées par spectroscopie de photoluminescence. Les deux couches ont été excitées dans les même conditions d'intensité et à la même longueur d'onde. Il est à noter que la tétrazine possède la même densité optique dans les deux couches minces. La longueur d'onde d'excitation (310 nm) a été choisie de telle sorte que la pérovskite soit excitée au dessus de son gap, et que la tétrazine soit dans son deuxième état excité S_2. Les résultats sont présentés en figure IV.27. Aucun signal correspondant à l'émission excitonique de la partie inorganique de Tz_2PbCl_4, normalement attendue aux alentours de 340 nm, n'a pu être détecté. Seule l'émission correspondant à la transition $S_1 \longrightarrow S_0$ de la partie tétrazine a pu être observée à 560 nm dans Tz_2PbCl_4 et TzCl.

L'extinction de la luminescence excitonique à 340 nm pourrait indiquer la présence soit d'un transfert d'énergie de la partie pérovskite vers la partie tétrazine, soit d'un transfert d'électron de la BC de la pérovskite vers l'orbitale π^* de la tétrazine. Il est aussi possible que la luminescence de la pérovskite soit réabsorbée par la bande S_2 de la tétrazine située à plus basse énergie. Il est néanmoins impossible de conclure avec cette seule expérience de PL.

De plus, l'émission de la transition $S_1 \longrightarrow S_0$ de la tétrazine à 560 nm est un ordre de grandeur moins intense dans Tz_2PbCl_4 que dans TzCl. Cette diminution de la luminescence de la partie tétrazine dans Tz_2PbCl_4 peut trouver plusieurs origines. D'une part, elle peut provenir d'un transfert de trous de l'orbitale π de la tétrazine vers la BV de la pérovskite (voir le diagramme énergétique figure IV.26), ce qui empêcherait l'état S_2 de transférer son

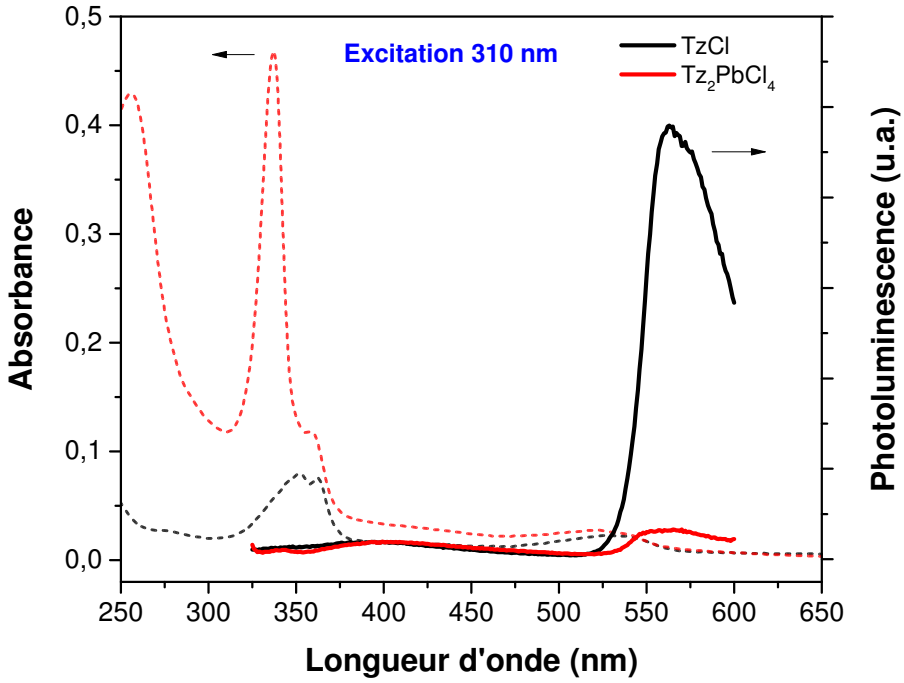


FIGURE IV.27: Spectres d'absorbance (lignes pointillées) et de photoluminescence (lignes pleines) de couches minces de Tz_2PbCl_4 (rouge) et de TzCl (noir). Excitation 310 nm.

énergie à l'état S_1 par conversion interne. D'autre part, la partie tétrazine dans Tz_2PbCl_4 pourrait émettre moins de photons car elle a reçu moins de photons à cause de l'absorption forte de la partie inorganique. La partie pérovskite agirait dans ce cas comme un filtre optique pour la partie tétrazine. Enfin, la tétrazine pourrait simplement émettre moins de photons à cause de son organisation dans la pérovskite. Dans ce dernier cas, le rendement quantique de fluorescence de la tétrazine serait moins important dans Tz_2PbCl_4 par rapport à TzCl. Cette dernière hypothèse a pu notamment été vérifiée grâce à une expérience de PL résolue en temps.

3.2.3 Déclins de fluorescence

Les mesures de PL résolue en temps des couche minces Tz_2PbCl_4 et TzCl ont été réalisées avec l'aide de Clémence Allain et Arnaud Brosseau du laboratoire PPSM à l'ENS Paris-Saclay. Une solution de TzCl concentrée à 10^{-4} $mol.L^{-1}$ dans le DMF a de plus été préparée afin de servir de référence. Les déclins de luminescence ont été mesurés avec un taux de répétition du laser de 8 MHz (4 MHz pour TzCl en solution). Les longueurs d'onde d'excitation et de détection ont été fixées à 495 et 560 nm respectivement afin de sonder uniquement la transition $S_1 - S_0$ de la tétrazine seule (TzCl) et de la tétrazine auto-assemblée

dans la pérovskite (Tz_2PbCl_4). Les déclins de fluorescence sont présentés en figure IV.28.

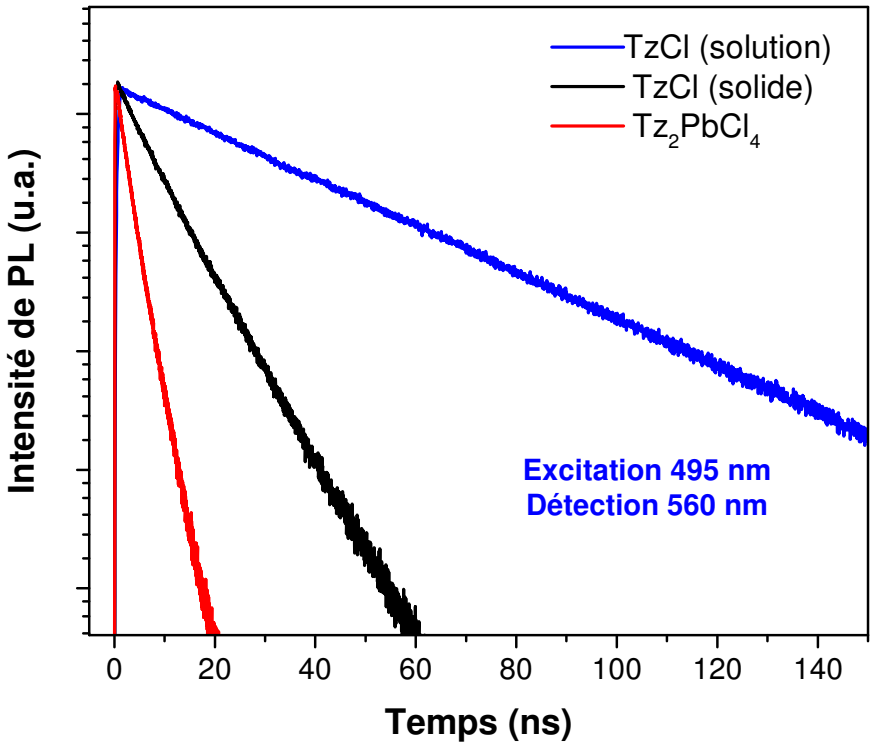


FIGURE IV.28: Déclins de fluorescence des couches minces Tz_2PbCl_4 (ligne rouge), TzCl (ligne noire) et d'une solution de TzCl concentrée à 10^{-4} $mol.L^{-1}$ dans le DMF (ligne bleue). Excitation 495 nm, détection 560 nm. (échelle logarithmique)

Tous les déclins de luminescence mesurés sont mono-exponentiels, ce qui indique des mécanismes de recombinaison strictement monomoléculaires à la fois dans les couches minces et en solution. Le temps de vie de luminescence de TzCl en phase solide est beaucoup plus court que TzCl en solution, ce qui est cohérent avec les travaux précédents de l'équipe [165]. Cette diminution du temps de vie de luminescence est probablement lié à l'augmentation de l'organisation dans la couche mince induisant une augmentation des pertes non-radiatives dues aux vibrations du réseau.

Le temps de vie de luminescence de la tétrazine organisée dans la pérovskite Tz_2PbCl_4 est diminué par rapport à la tétrazine seule TzCl. Cette diminution du temps de vie s'accompagne d'une diminution de l'intensité de luminescence de Tz_2PbCl_4 par rapport à TzCl lorsque les couches minces sont excitées dans l'état S_1 à 520 nm (voir figure IV.29 (a)).

Il est à noter qu'à 520 nm, les deux couches minces possèdent la même densité optique et présentent des pertes dues à la diffusion du même ordre de grandeur (voir figure IV.29 (b)). De plus, la position des orbitales n et π^* (HOMO et LUMO) exclut tout transfert de charge ou d'énergie vers la pérovskite dans cette gamme de longueur d'onde (voir figure IV.26). Ceci indique donc clairement que la diminution du temps de vie de luminescence de la tétrazine est due à une augmentation des pertes non-radiatives dans Tz_2PbCl_4. Celles-ci sont probablement dues à l'organisation des molécules de tétrazine auto-assemblées dans la pérovskite, qui ajoute des modes de désexcitation vibrationnels par le réseau.

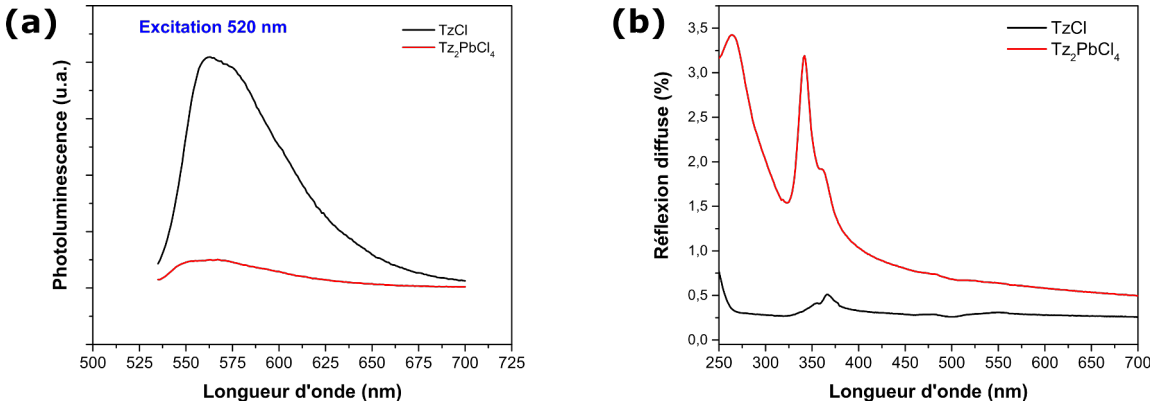


FIGURE IV.29: (a) Spectres de luminescence des couches minces de Tz_2PbCl_4 (ligne rouge) et TzCl (ligne noire). Excitation 520 nm. Les couches minces possèdent la même densité optique au niveau de la bande S_1 de la tétrazine. (b) Spectres de réflexion diffuse absolue de Tz_2PbCl_4 et TzCl mesurés grâce à une sphère d'intégration.

La diminution de la luminescence de la partie tétrazine dans le spectre présenté en figure IV.27 est donc au minimum (mais pas forcément uniquement) due à son organisation dans la pérovskite. Ceci n'exclut cependant pas la présence de mécanismes de transfert de charge et/ou de transfert d'énergie et/ou de réabsorption dans le système.

3.2.4 Spectre d'excitation (PLE)

Les spectres d'excitation des couches minces de Tz_2PbCl_4 et TzCl sont présentés en figure IV.30. La longueur d'onde de détection a été fixée à 560 nm, ce qui correspond au maximum de la bande d'émission $S_1 \longrightarrow S_0$ de la tétrazine. La tétrazine émettant environ 10 fois moins de photons lorsqu'elle est organisée dans la pérovskite (voir paragraphe précédent), les spectres de PLE ont été normalisés au maximum de la bande correspondant à la transition $S_0 \longrightarrow S_1$ afin de pouvoir être comparés.

Le spectre d'excitation de la couche mince de TzCl est identique à son spectre d'absorbance avec deux bandes correspondant aux transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ et $S_0 \longrightarrow S_2$ situés à environ 530 et 350 nm respectivement. Il est à noter que la présence de la bande à 350 nm

lorsque la longueur d'onde de détection est fixée à 560 nm met en évidence la conversion interne $S_2 \longrightarrow S_1$ très efficace dans la tétrazine.

Le spectre d'excitation de la couche mince de Tz_2PbCl_4 présente quant à lui une diminution de l'intensité (relative) de PL lorsqu'elle est excitée sur la transition $S_0 \longrightarrow S_2$ entre 320 et 375 nm. De plus, un creux correspondant au maximum de l'absorption excitonique de la pérovskite peut être observé à 337 nm.

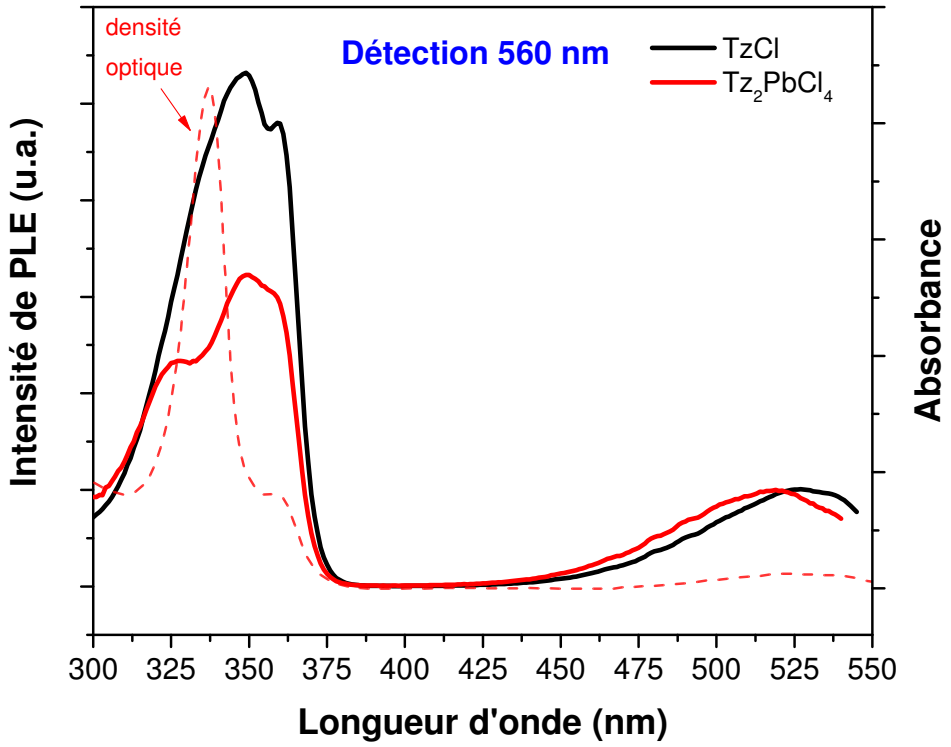


FIGURE IV.30: Spectres d'excitation (lignes pleines) de couches minces de Tz_2PbCl_4 (rouge) et de TzCl (noir). Spectre d'absorption (ligne pointillée) de la couche mince de Tz_2PbCl_4. Détection 560 nm.

Ce spectre de PLE est compatible avec deux mécanismes suspectés d'intervenir dans Tz_2PbCl_4 : le transfert d'énergie de la partie pérovskite vers la partie tétrazine et l'effet de filtre optique. Ces deux mécanismes sont plus ou moins mis en valeur à des positions particulières du spectre d'excitation.

Lorsque la longueur d'onde d'excitation varie de 320 à 375 nm, l'intensité de PL est plus faible dans Tz_2PbCl_4 par rapport à TzCl. Il est possible d'expliquer cela par un effet de filtre

optique. En effet, on peut calculer l'ordre de grandeur du nombre de photons absorbés par la partie tétrazine par rapport au nombre de photons absorbés en totalité par la pérovskite Tz_2PbCl_4 grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{N_{abs}(tetrazine)}{N_{abs}(total)} = \frac{N_{photons}(1 - 10^{-DO_{tetrazine}})}{N_{photons}(1 - 10^{-DO_{total}})} \tag{IV.3}$$

où $N_{abs}(tetrazine)$ représente le nombre de photons absorbés par la partie tétrazine dans la pérovskite Tz_2PbCl_4, $N_{abs}(total)$ le nombre de photons absorbés en totalité par la pérovskite, $N_{photons}$ le nombre de photons incidents, $DO_{tetrazine}$ la densité optique de la tétrazine dans la pérovskite et DO_{total} la densité optique totale de la pérovskite Tz_2PbCl_4 (pour une longueur d'onde λ donnée). La seule inconnue ici est à priori $DO_{tetrazine}$. Or, les couches minces ont été réalisées de telle sorte que pour $\lambda = 530$ nm, la densité optique correspondant à la transition visible $S_0 \longrightarrow S_1$ soit la même dans Tz_2PbCl_4 et TzCl. On a donc pour tout λ : $DO_{tetrazine} = DO_{TzCl}$, avec DO_{TzCl} la densité optique de la couche mince TzCl à un λ donné. Cela nous donne la relation :

$$\frac{N_{abs}(tetrazine)}{N_{abs}(total)} = \frac{(1 - 10^{-DO_{TzCl}})}{(1 - 10^{-DO_{total}})} \tag{IV.4}$$

Les densités optiques utilisées sont celles du spectre d'absorbance présenté en figure IV.18. Cette relation nous permet d'estimer qu'à 360 nm, la partie tétrazine dans Tz_2PbCl_4 absorbe 65 % des photons absorbés au total. Or, le spectre de PLE de la figure IV.30 nous montre que la partie tétrazine dans Tz_2PbCl_4 émet 61 % des photons qu'elle devrait émettre si elle était "seule", c'est-à-dire par rapport à TzCl. On peut donc dire ici que l'effet de filtre optique dû à l'absorption par la partie pérovskite permet de bien expliquer les phénomènes observés à 360 nm.

Cependant, l'effet de filtre optique ne suffit pas à expliquer le creux à 337 nm. En effet à cette longueur d'onde correspondant au maximum de l'absorption excitonique de la partie pérovskite, la partie tétrazine n'absorbe que 20 % des photons absorbés au total. Or, la tétrazine dans la matrice pérovskite émet 54 % des photons qu'elle devrait émettre si elle était "seule", c'est-à-dire par rapport à TzCl. Ceci nous montre que la tétrazine émet plus de photons qu'elle n'est censée en émettre si l'effet de filtre optique était le seul mécanisme présent. Ce phénomène à 337 nm correspond probablement à un transfert d'énergie peu efficace de la partie pérovskite vers la partie tétrazine.

En résumé, les études spectroscopiques de ces couches minces nous ont montré qu'il se produisait probablement un transfert de la partie pérovskite vers la partie tétrazine, mais que ce dernier serait très peu efficace. En outre, la luminescence de la partie pérovskite n'étant pas détectable, il existe probablement un transfert d'électrons très efficace de la BC de la pérosvkite vers l'orbitale π^* de la tétrazine.

3.3 Pérovskite mixte $Tz_2PbCl_2Br_2$

Afin d'étudier les transferts d'énergie de la tétrazine vers la pérovskite, une couche mince de $Tz_2PbCl_2Br_2$ a été synthétisée à partir d'une solution de précurseurs concentrée à 0,1 $mol.L^{-1}$ par rapport à la quantité de $Pb_2{}^+$ et 0,2 $mol.L^{-1}$ par rapport à la quantité de Tz. Une couche mince de TzCl a de plus été préparée à partir d'une solution concentrée à 0,2 $mol.L^{-1}$. Ces deux couches minces ont été réalisées selon le protocole présenté dans la partie 2.4. Les concentrations en précurseurs ont été choisies de telle sorte que les deux couches minces présentent la même densité optique au niveau de la bande $S_0 \longrightarrow S_1$ de la tétrazine située à 530 nm. De ce fait, la densité optique correspondant à l'absorption de la tétrazine est la même dans les deux couches minces, et ce pour l'ensemble de la gamme de longueur d'onde étudiée.

3.3.1 Structure électronique du système

Le diagramme énergétique de la pérovskite $Tz_2PbCl_2Br_2$ est présenté en figure IV.31. Il a été construit de la même manière que le diagramme présenté en figure IV.26 en prenant en compte que la position du minimum de la bande de conduction E_c de la pérovskite ne varie pas. L'énergie du gap bande-à-bande E_g est cependant modifiée avec la composition en halogènes, ce qui fait varier l'énergie du maximum de la bande de valence E_v de la pérovskite. L'énergie de liaison de l'exciton E_b a été prise à 300 meV comme précédemment, ce qui permet de calculer une énergie de gap bande-à-bande E_g de $Tz_2PbCl_2Br_2$ de 3,6 eV (voir paragraphe 3.2.1) à partir du spectre d'absorbance présenté en figure IV.24. La position des orbitales moléculaires de la tétrazine par rapport au vide est la même que précédemment.

Ce diagramme permet de constater que la position relative des niveaux énergétiques de la pérovksite et de la tétrazine est pratiquement la même dans $Tz_2PbCl_2Br_2$ par rapport à Tz_2PbCl_4. Plus précisément, les orbitales π et π^* forment une hétérostructure de type II avec la pérovskite alors que les orbitales n et π^* forment une hétérostructure de type I. De plus, la différence d'énergie entre BC de la pérovskite et LUMO de la tétrazine est toujours de 1 eV. Nous nous attendons donc à observer les mêmes types de transferts de charge possibles dans $Tz_2PbCl_2Br_2$ que dans Tz_2PbCl_4.

3.3.2 Spectres d'émission (PL)

Les deux couches minces $Tz_2PbCl_2Br_2$ et TzCl ont été excitées dans les même conditions d'intensité et à la même longueur d'onde. La longueur d'onde d'excitation (330 nm) a été choisie de telle sorte que la pérovskite soit excitée au-dessus de son gap, et que la tétrazine soit dans son deuxième état excité S_2. Les résultats sont présentés en figure IV.32. Comme dans le cas de Tz_2PbCl_4 (voir figure IV.27), aucune émission excitonique, normalement attendue aux alentours de 377 nm, n'a pu être détectée dans $Tz_2PbCl_2Br_2$, et la fluorescence de la partie tétrazine est environ un ordre de grandeur plus faible que dans TzCl.

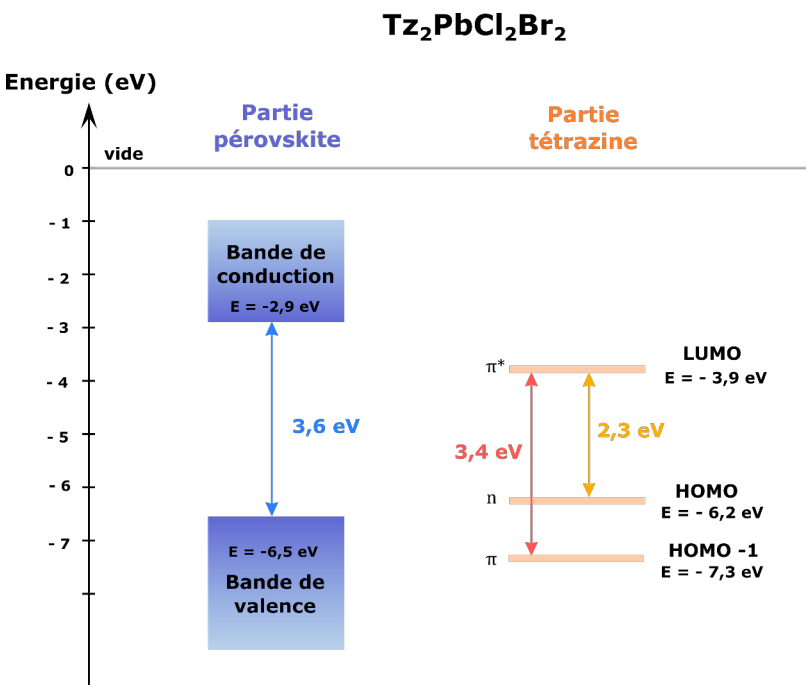


FIGURE IV.31: Diagramme des niveaux énergétiques des deux parties de la pérovskite $Tz_2PbCl_{42}Br_2$.

Contrairement à Tz_2PbCl_4, l'énergie de la transition excitonique de la partie pérovskite se trouve à plus basse énergie que la transition $S_2 \longrightarrow S_0$ de la tétrazine. L'hypothèse de la réabsorption de l'émission excitonique de la pérovskite par l'état S_2 de la tétrazine peut donc être ici écartée. Ceci apporte donc un argument supplémentaire en faveur de la présence d'un transfert d'électron très efficace de la BC de la partie pérovskite vers l'orbitale π^* de la tétrazine (nous avons vu que leur position relative ne change pas avec la composition d'halogène). Comme pour Tz_2PbCl_4, la diminution de fluorescence de la tétrazine dans $Tz_2PbCl_2Br_2$ serait quant à elle principalement due à l'augmentation des pertes non-radiatives lorsque la tétrazine est organisée dans une pérovskite (voir partie 3.2.3).

3.3.3 Spectres d'excitation (PLE)

Les spectres d'excitation des couches minces de $Tz_2PbCl_2Br_2$ et TzCl sont présentés en figure IV.33. La longueur d'onde de détection a été fixée à 560 nm, ce qui correspond au maximum de la bande d'émission $S_1 \longrightarrow S_0$ de la tétrazine. Les spectres de PLE ont été normalisés aux maximum de la bande correspondant à la transition $S_0 \longrightarrow S_1$ de la tétrazine afin de pouvoir être comparés.

Comme dans le spectre d'excitation de Tz_2PbCl_4, l'émission (relative) de la bande correspondant à la transition $S_0 \longrightarrow S_2$ est plus faible dans $Tz_2PbCl_2Br_2$ par rapport à

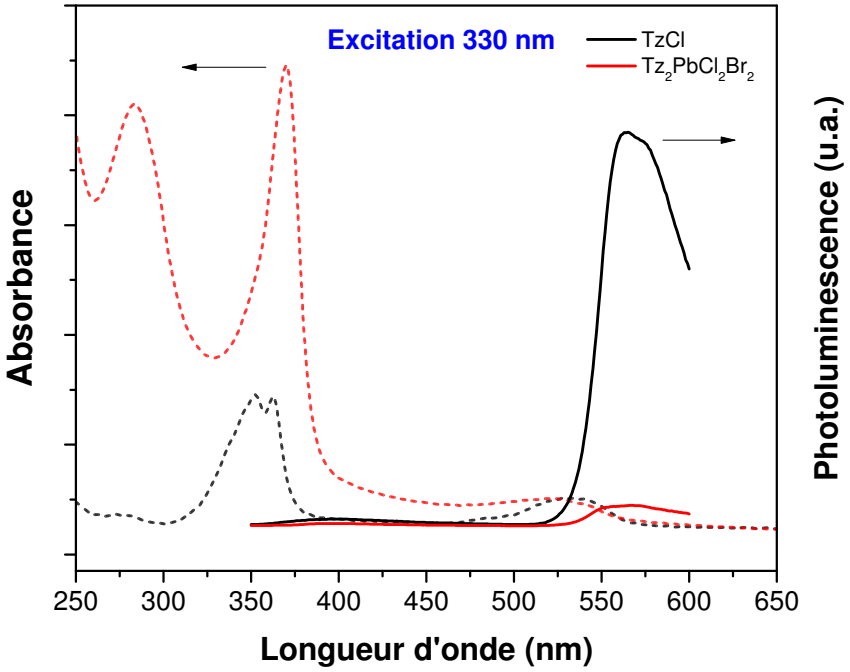


FIGURE IV.32: Spectres d'absorbance (lignes pointillées) et de photoluminescence (lignes pleines) de couches minces de $Tz_2PbCl_2Br_2$ (rouge) et de TzCl (noir). Excitation 330 nm.

TzCl, ce qui peut indiquer la présence d'un effet de filtre optique dû à l'absorbance forte de la partie pérovskite. De manière surprenante, le spectre d'excitation de $Tz_2PbCl_2Br_2$ présente un léger épaulement aux alentours de 380 nm, ce qui correspond au début de l'absorption excitonique de la pérovskite. Il est possible que cette légère augmentation de la luminescence de la tétrazine dans cette gamme de longueur d'onde soit due à un transfert d'énergie peu efficace de la pérovskite vers l'état basse énergie S_1 de la tétrazine, qui impliquerait par exemple un transfert d'électron de la BC de la pérovskite vers l'orbitale π^* de la tétrazine et un transfert de trou de la BV de la pérovskite vers l'orbitale n de la tétrazine.

3.4 Conclusion

Deux systèmes de pérovskites incorporant des molécules de tétrazine en tant que luminophores ont été réalisés dans le cadre de cette thèse. La première pérovskite Tz_2PbCl_4 a été synthétisée avec comme objectif d'obtenir un transfert d'énergie de la pérovskite vers la tétrazine afin d'observer une augmentation de la fluorescence de cette dernière. La deuxième pérovskite $Tz_2PbCl_2Br_2$ a été synthétisée avec comme objectif d'obtenir un transfert d'énergie de la tétrazine vers la pérovskite afin d'observer une augmentation de la luminescence

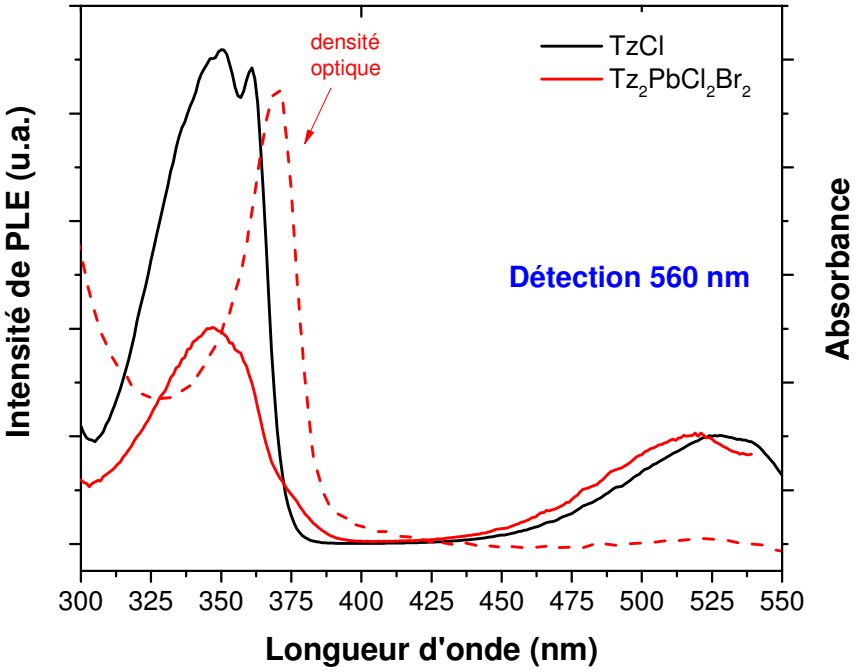


FIGURE IV.33: Spectres d'excitation (lignes pleines) de couches minces de $Tz_2PbCl_2Br_2$ (rouge) et de TzCl (noir). Spectre d'absorption (lignée pointillée) de la couche mince de $Tz_2PbCl_2Br_2$. Détection 560 nm.

excitonique de la pérovskite.

Dans les deux cas, l'émission excitonique de la pérovskite n'a pas pu être détectée. De plus, le niveau de signal correspondant à la fluorescence de la tétrazine est un ordre de grandeur plus faible dans les pérovskites Tz_2PbCl_4 et $Tz_2PbCl_2Br_2$ par rapport à une couche mince de sel de tétrazine de référence TzCl. Cette diminution de la fluorescence de la tétrazine est de plus couplée à une réduction du temps de vie de la tétrazine, indiquant une augmentation probable des pertes non-radiatives dues aux vibrations du réseau lorsque la tétrazine est organisée dans une structure pérovskite.

Le quenching de la luminescence excitonique de la pérovskite est quant à lui probablement dû à un transfert d'électrons de la BC de la partie pérovskite vers l'orbitale π^* (LUMO) de la tétrazine. Pour les deux systèmes, ce transfert d'électrons serait très favorisé par la très grande différence entre ces deux niveaux d'énergie ($\Delta E = 1$ eV). Néanmoins, les données présentées dans cette thèse ne permettent pas de quantifier l'efficacité de ce transfert d'électrons. Apporter une preuve irréfutable quant à l'existence de ce transfert serait d'observer l'émission du radical anion de la tétrazine Tz^-, mais celui-ci n'est pas

émissif [171]. Cependant, des travaux précédents ont pu montrer que ce dernier présentait des bandes d'absorption caractéristiques [171]. Des expériences d'absorption transitoire via des mesures de type pompe-sonde pourraient donc permettre dans le futur de valider l'existence de ce transfert d'électrons.

En définitive, les deux matériaux synthétisés Tz_2PbCl_4 et $Tz_2PbCl_2Br_2$ ne présentent ni l'un ni l'autre de transferts d'énergie efficaces entre leurs parties organique et inorganique. Cependant, ces deux matériaux représentent un intérêt certain car il s'agit du premier essai réussi d'incorporation intégrale de molécules photoactives de petite taille (ici des molécules de tétrazine) dans une structure pérovskite. De plus, si les transferts de charge entre les parties organique et inorganiques sont avérés, ces matériaux pourraient devenir intéressants pour le photovoltaïque car ils permettraient de séparer l'exciton très fortement lié dans les pérovskites 2D. Les travaux présentés dans cette thèse représentent donc un travail initiateur, d'autant plus que beaucoup de pistes restent à être explorées concernant l'optimisation des niveaux énergétiques. Or, la flexibilité des pérovskites 2D représente un grand avantage pour cela car les positions des bandes de conduction et de valence peuvent être modulées par la composition en halogène ou par la formation de phases RP. En outre, la position des orbitales n et π de la tétrazine peut aussi être modulée via la nature des substituants dans le but d'obtenir une hétérostructure de type II favorisant les transferts de charges [36]. Enfin, la maîtrise de la synthèse des sels d'ammonium de tétrazine permettra peut-être d'obtenir des pérovskites 2D à base d'iode incorporant des tétrazines et absorbant dans le visible.

L'utilisation de systèmes pérovskite-luminophore représente donc un bon espoir pour l'augmentation des performances des pérovskites 2D, à la fois pour le photovoltaïque et pour les LEDs. Notamment, le travail récent de Passarelli *et al.*, dans lequel les auteurs ont incorporé un dérivé du pyrène dans une pérovskite à base de PbI_2, a montré que ces systèmes permettaient d'obtenir un rendement photovoltaïque de 1,38 %, ce qui constitue un record pour une pérovskite 2D "pure" n=1, tout en bénéficiant d'une stabilité très élevée [172].

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a consisté à développer de nouvelles méthodes de synthèse de pérovskites hybrides 2D innovantes. En premier lieu, compte tenu du faible nombre de méthodes disponibles dans la littérature, une nouvelle méthode de synthèse de monocristaux a été mise au point pour la pérovskite 2D $(PEA)_2PbI_4$, puis pour la pérovskite Ruddlesden-Popper $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$. Cette méthode a de plus été adaptée pour permettre la synthèse de couches minces monocristallines de pérovskites 2D potentiellement intégrables dans des dispositifs et indispensables pour étudier leurs propriétés physiques intrinsèques. Enfin, de nouvelles pérovskites incorporant des molécules de luminophore ont été synthétisées dans le but d'étudier les transferts d'énergie pouvant avoir lieu entre les différentes parties.

La première partie du chapitre III a été consacrée à la présentation de la méthode de synthèse de monocristaux par diffusion d'anti-solvant (Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization ou "AVC"). Nous avons pu mettre en évidence l'efficacité du gamma-butyrolactone (GBL) comme solvant pour la cristallisation des pérovskites 2D. A l'inverse des solvants habituellement utilisés, le GBL ne forme pas de phases mésomorphes avec les précurseurs des pérovskites 2D, ce qui permet d'obtenir des cristaux de grande taille et des couches minces de haute qualité.

Dans une seconde partie, nous avons vu comment la méthode AVC pouvait facilement être adaptée afin de synthétiser des couches minces monocristallines. Pour cela, la solution de précurseur a été simplement confinée à deux dimensions entre deux substrats lors de la croissance des cristaux. Les cristaux obtenus par cette nouvelle méthode AVCC (pour Anti-solvent Vapor-assisted Capped Cristallization) présentent des surfaces planes de qualité améliorée par rapport à la croissance libre en solution. De plus, leur rapport d'aspect, défini comme le rapport entre une des longueurs du cristal et son épaisseur, peut atteindre la valeur de 1600. Cette valeur place la méthode AVCC comme une des meilleures méthodes disponibles dans l'état de l'art pour la synthèse de couches minces monocristallines.

Enfin, la troisième partie a été consacrée aux pérovskites Ruddlesden-Popper. Après avoir présenté le problème des hétérostructures de phases dans ces pérovskites émergeantes, nous avons vu comment adapter les méthodes AVC et AVCC afin d'obtenir des cristaux de la pérovskite $(PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ de phase pure. Notamment, nous pensons que l'utilisation du GBL comme solvant est une des clés de voûte permettant la synthèse de ces pérovskites.

Le chapitre IV a quant à lui été consacré à la synthèse et l'étude de nouvelles pérovskites 2D incorporant des molécules de tétrazines comme luminophores. Les systèmes pérovskite-

luminophores sont particulièrement prometteurs car ils peuvent avoir des applications dans des domaines variés en fonction de la nature des transferts (d'énergie ou de charge) ayant lieu entre les parties organique et inorganiques.

Dans une première partie, la synthèse du sel d'ammonium de tétrazine servant de précurseur aux pérovskites a été détaillée. Ce sel d'ammonium chloré a permis de réaliser deux nouvelles pérovskites Tz_2PbCl_4 et $Tz_2PbCl_2Br_2$. Ces pérovskites ont été choisies car elles permettent de réaliser hypothétiquement des transferts d'énergie dans deux sens différents : de la partie inorganique vers la partie organique pour la première, et inversement pour la deuxième.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude spectroscopique de ces systèmes perovskite-tétrazine. En définitive, aucun transfert d'énergie efficace n'a pu être décelé dans les deux pérovskites. Cependant, l'extinction de la luminescence excitonique de la partie inorganique dans les deux cas laisse envisager la présence de transferts de charge. Des études futures d'absorption transitoire de ces systèmes permettront éventuellement d'en apporter une preuve et de quantifier l'efficacité de ces transferts de charge. S'ils sont avérés, ce type de pérovskite pourrait alors avoir de l'intérêt pour le photovoltaïque.

Les résultats de cette thèse ont permis de mettre au point des méthodes fiables et reproductibles pour la synthèse de cristaux et de couches minces de pérovskites hybrides 2D. Les premiers essais ont été réalisés avec succès sur une pérovskite dont les propriétés étaient bien connues de l'équipe ($(PEA)_2PbI_4$) [25], puis l'efficacité des méthodes a été confirmée pour de nouvelles pérovskites originales. Ceci laisse penser que les méthodes AVC et AVCC apportent une base solide à l'équipe pour la synthèse future de nombreuses autres pérovskites 2D, comme par exemple les pérovskites Ruddlesden-Popper $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ de nombre n élevé (n=4,5). Des résultats préliminaires montrent notamment qu'il est possible de synthétiser par AVC la pérovskite RP n=4 $(PEA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$, ce qui n'a pas encore été réalisé par d'autres groupes. Enfin l'utilisation du GBL permet de rendre la méthode applicable à un grand de nombre de cations organiques différents, comme le montrent les résultats récents de Passarelli *et al.* [172].

En outre, la méthode AVCC est particulièrement prometteuse pour la synthèse de couches minces monocristallines, et représente la seule méthode disponible à ce jour dans la littérature pour les pérovskites 2D. Même si certains problèmes restent à être surmontés (notamment le taux de recouvrement du substrat), les couches minces monocristallines sont une voie à creuser pour améliorer la stabilité des dispositifs et augmenter leurs performances en se rapprochant toujours plus de la limite intrinsèque du matériau. Ce type de couche mince pourra profiter au photovoltaïque, aux LEDs et également aux dispositifs demandant une particulièrement bonne morphologie de la couche comme les lasers. Enfin, la facilité de mise en œuvre de cette méthode la rend particulièrement intéressante pour des études fondamentales [173] ainsi que pour des expériences d'exfoliation [174, 175].

Travaux publiés

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

— K. Abdel-Baki, F. Boitier, H. Diab, G. Lanty, K. Jemli, F. Lédée, D. Garrot, E. Deleporte, J.-S. Lauret. Exciton dynamics and non-linearities in 2D-hybrid organic perovskites. J. Appl. Phys., 2016, 119, 064301. DOI : 10.1063/1.4941345

— K. Jemli, H. Diab, F. Lédée, G. Trippé-Allard, D. Garrot, B. Geffroy, J.-S. Lauret, P. Audebert and E. Deleporte. Using low temperature photoluminescence spectroscopy to investigate CH3NH3PbI3 hybrid perovskite degradation. Molecules, 2016, 21, pp 885-897. DOI : 10.3390/molecules21070885

— H. Diab, G. Allard-Trippé, F. Lédée, K. Jemli, C. Vilar, G. Bouchez, V.L.R. Jacques, A. Tejeda, J. Even, J.-S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot. Narrow linewidth excitonic emission in organic-inorganic lead iodide perovskite single crystals. J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7 (24), pp 5093–5100. DOI : 10.1021/acs.jpclett.6b02261. https ://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01405439v1

— F. Lédée, G. Trippé-Allard, H Diab, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, and E. Deleporte. Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite. CrystEngComm, 2017, 19, pp 2598–2602. DOI : 10.1039/C7CE00240H (**cover page**)

— H. Diab, C. Arnold, F. Lédée, G. Allard-Trippé, G. Delport, C. Vilar, F. Bretenaker, J. Barjon, J.-S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot. Impact of reabsorption on the emission spectra and recombination dynamics of hybrid perovskite single crystals. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, pp 2977-2983. DOI : 10.1021/acs.jpclett.7b00998

— M.-I. Lee, A. Barragan, M.N. Nair, V.L.R. Jacques, D. Le Bolloc'h, P. Fertey, K. Jemli, F. Lédée, G. Trippé-Allard, E. Deleporte, A.M. Taleb-Ibrahimi, A. Tejeda. First determination of the valence band dispersion of CH3NH3PbI3 hybrid organic-inorganic perovskite. J. Phys. D : Appl. Phys., 2017, 50. DOI : 10.1088/1361-6463/aa71e7

— Z. Chen, M.-I. Lee, Z. Zhang, H. Diab, D. Garrot, F. Lédée, P. Fertey, E. Papalazarou, M. Marsi, C. Ponseca, E. Deleporte, A. Tejeda, and L. Perfetti. Time-resolved

photoemission spectroscopy of electronic cooling and localization in CH3NH3PbI3 crystals. Phys. Rev. Mat 2017, 1, 045402. DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.1.045402

— S. Hong, F. Lédée, J. Park, S. Song, H. Lee, Y.S Lee, B. Kim, D.-I. Yeom, E. Deleporte, K. Oh. Mode-locking of all-fiber lasers operating at both anomalous and normal dispersion regimes in the C- and L- bands using thin films of 2D perovskite crystallites. Lasers & Photonics Review 2018, 1800118. DOI : 10.1002/lpor.201800118 (**cover page**)

Conférences

— 20th Krutyn Summer School 2016 : Advanced perovskite, hybrid and thin-film photovoltaïcs, 12 - 18 June 2016, Piecki, Poland. **Poster communication**. K. Jemli, F. Lédée, P. Audebert, L. Galmiche, G. Trippé-Allard, D. Garrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte. 2-dimensional hybrid perovskites activation with an organic luminophore for photovoltaic applications.

— 14th Internat. Conf on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), 31 October – 4 November 2016, Daejon, South Korea. **Poster communication**. K. Jemli, H. Diab, F. Lédée, G. Allard-Trippé, D. Garrot, B. Geffroy, J.-S. Lauret, E. Deleporte, P. Audebert. Using low temperature photoluminescence spectroscopy to investigate CH3NH3PbI3 hybrid perovskite degradation.

— 3ème Journée des Pérovskites Hybrides (JPH), 9 - 10 mai 2017, Angers, France. **Oral communication**. F. Lédée, G. Trippé-Allard, H. Diba, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte. Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite.

— Deuxième Congrès National Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC), 16 - 20 octobre 2017, Limoges, France. **Poster communication**. F. Lédée, G. Trippé-Allard, G. Delport, J.-S. Lauret, D. Garrot, E. Deleporte, P. Audebert. Photophysics of self-assembled luminophore-perovskite systems.

— 1st International Congress MOMENTOM, 23 - 24 novembre 2017, Cachan, France. **Oral communication**. F. Lédée, G. Trippé-Allard, H. Diba, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte. Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite.

— Perovskite thin film Photovoltaics (ABXPV) & Perovskite Photonics and Optoelectronics (PEROPTO), 27 February - 1 March 2018, Rennes, France. **Poster communication**. F. Lédée, G. Delport, G. Trippé-Allard, H. Diba, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte. Synthesis and micro-photoluminescence study of halide

perovskites monocrystalline films. Correlation between the structural and optoelectronics properties.

Prix et distinctions

— 4th Internat. Conf on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), 31 October – 4 November 2016 : **Best poster award**.

— Ecole Doctorale Ondes et Matière (EDOM) PhD days 2017 : **Best presentation award**.

Annexes

A Spectres RMN

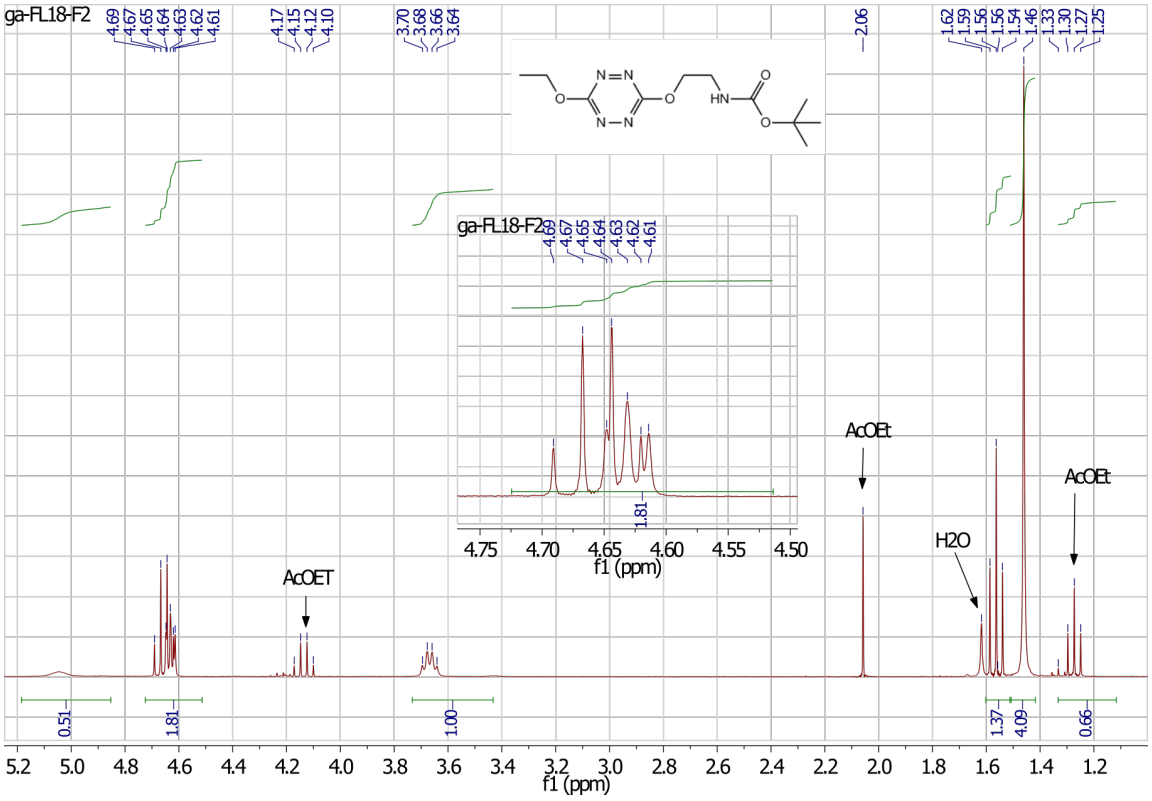


FIGURE A1: Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3** (EtO−Tz−OEt−NHBoc) par la voie 1 (synthèses successives).

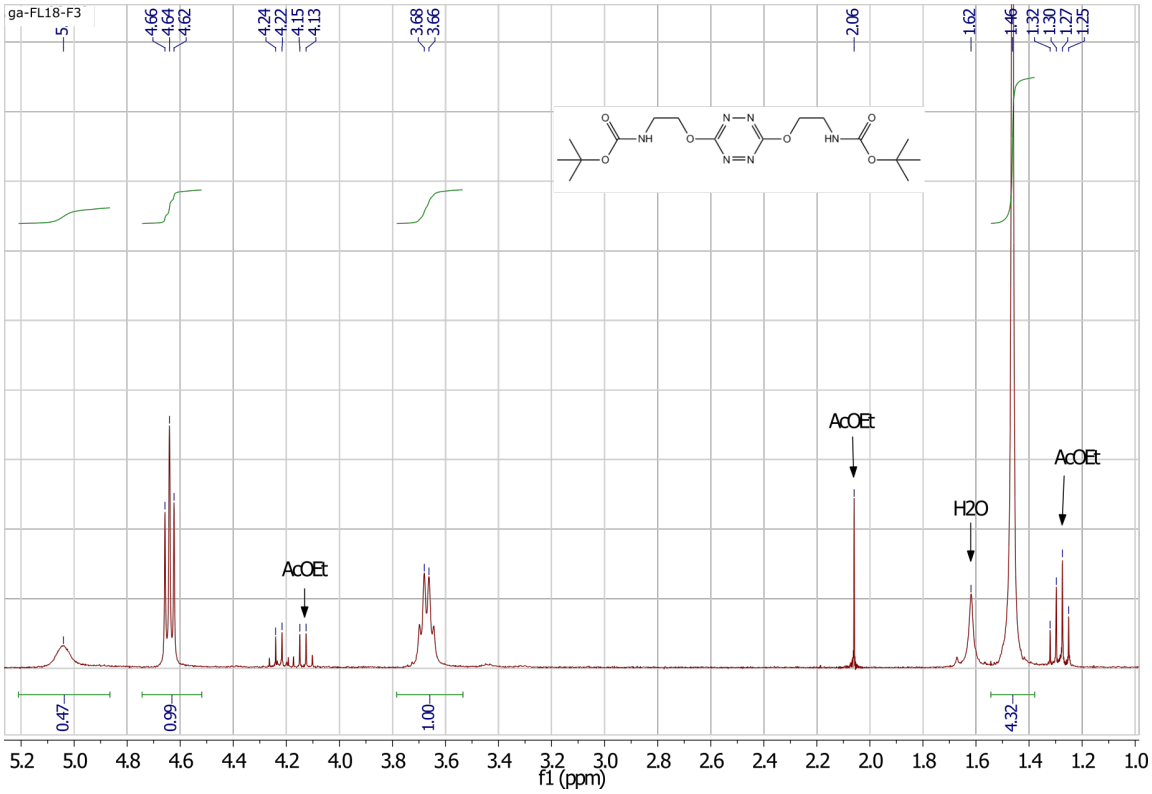


FIGURE A2: Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3sym** (BocHN – EtO – Tz – OEt – NHBoc) par la voie 1 (synthèses successives).

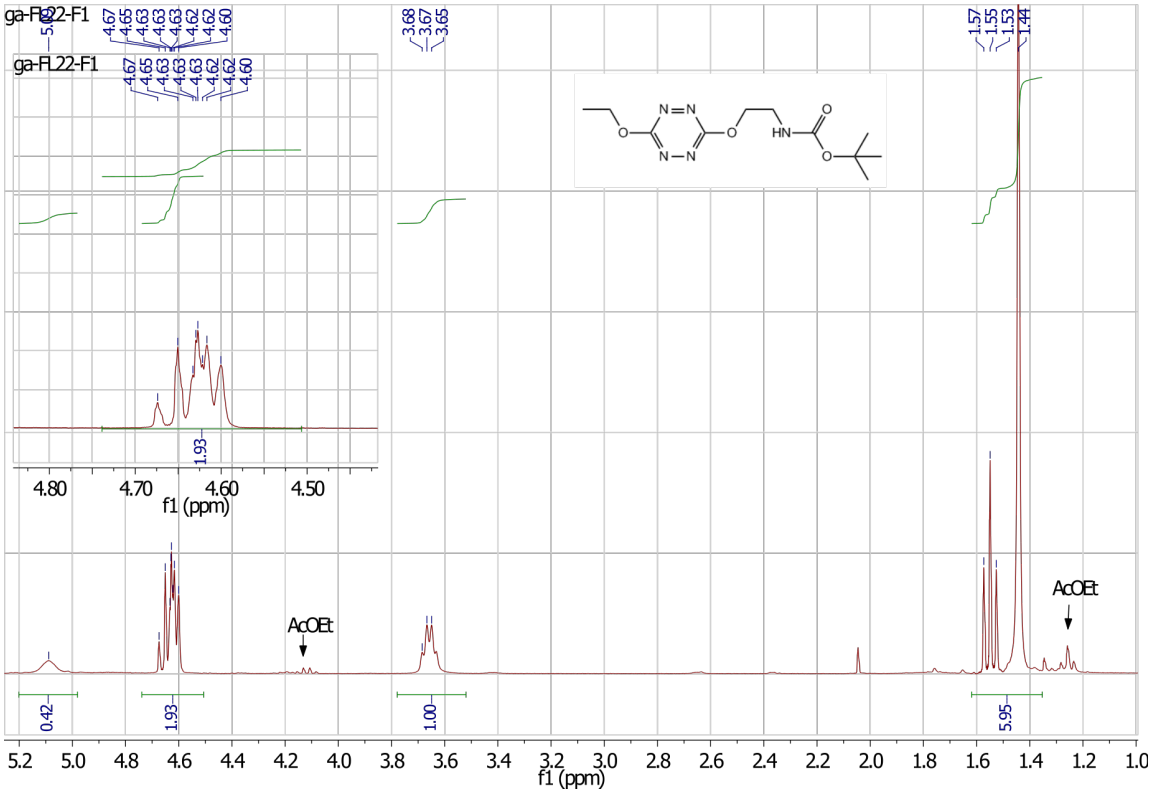


FIGURE A3: Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3** (EtO−Tz−OEt−NHBoc) par la voie 2 (synthèse "one-pot").

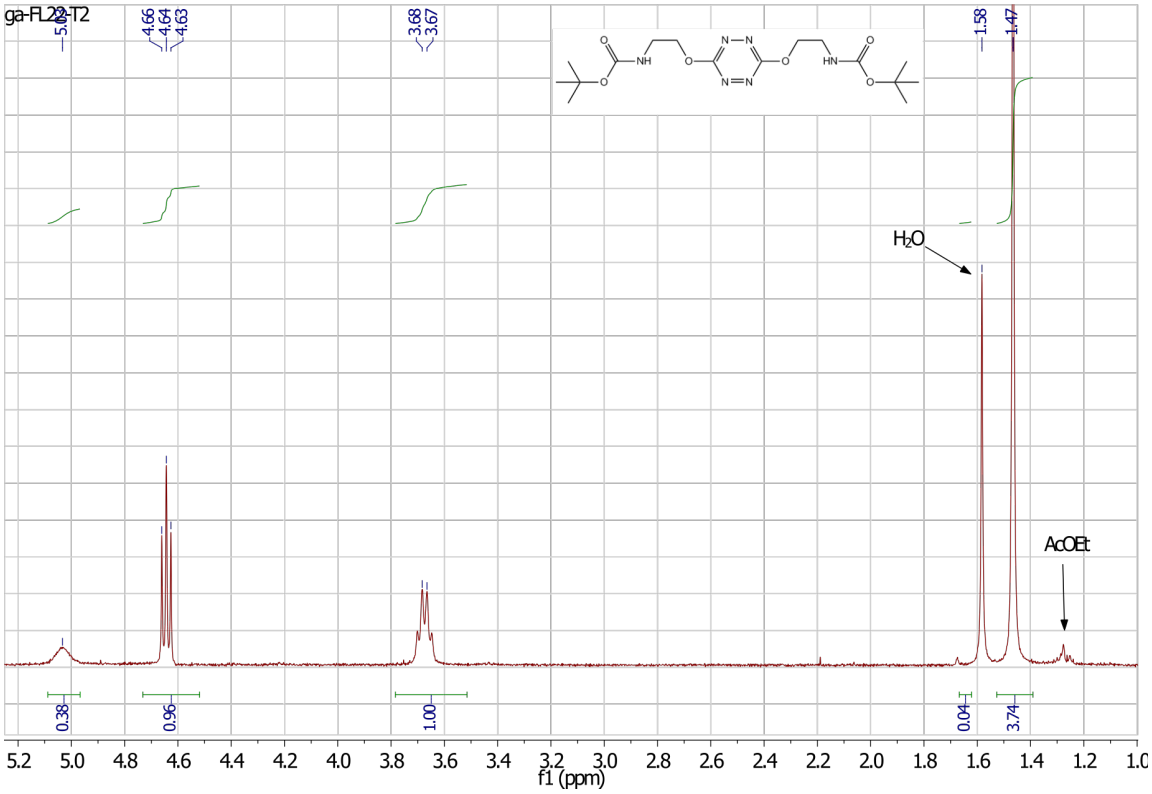


FIGURE A4: Spectre RMN ^{1}H du **Composé 3sym** (BocHN – EtO – Tz – OEt – NHBoc) par la voie 1 (synthèse "one-pot").

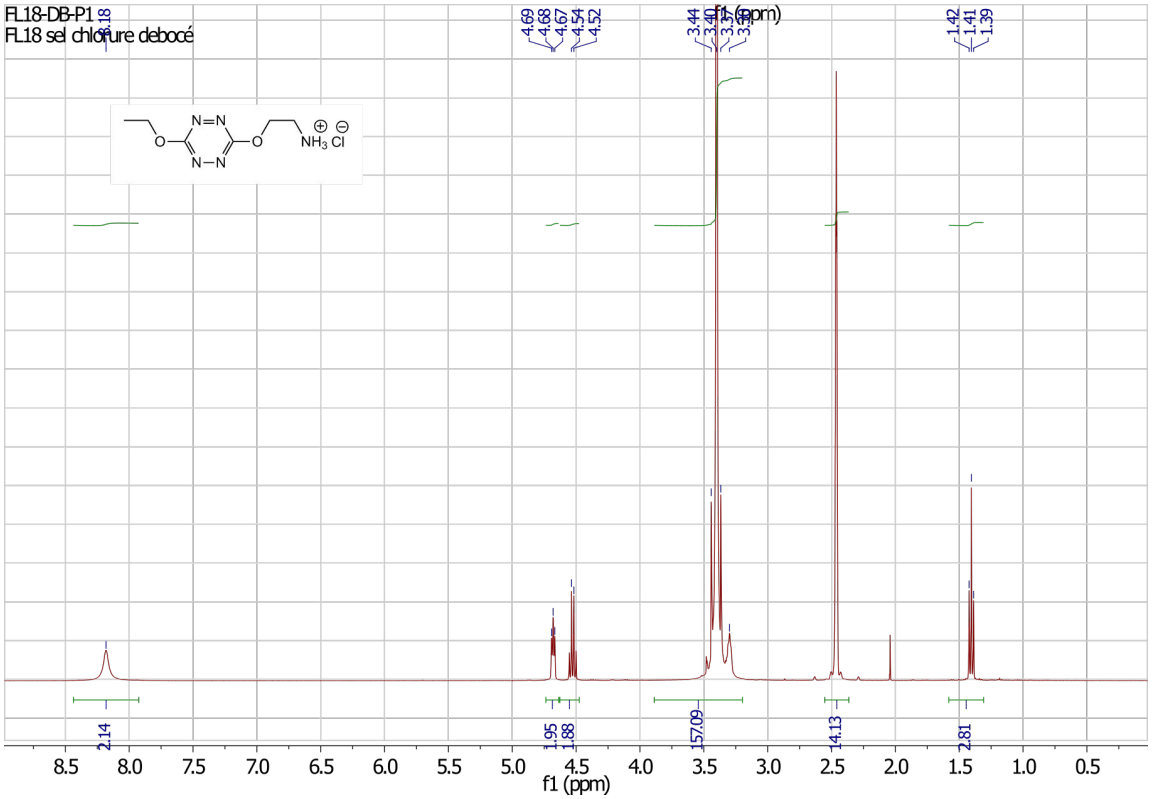


FIGURE A5: Spectre RMN ^{1}H du **Composé 4** (EtO – Tz – OEt – NH_3Cl).

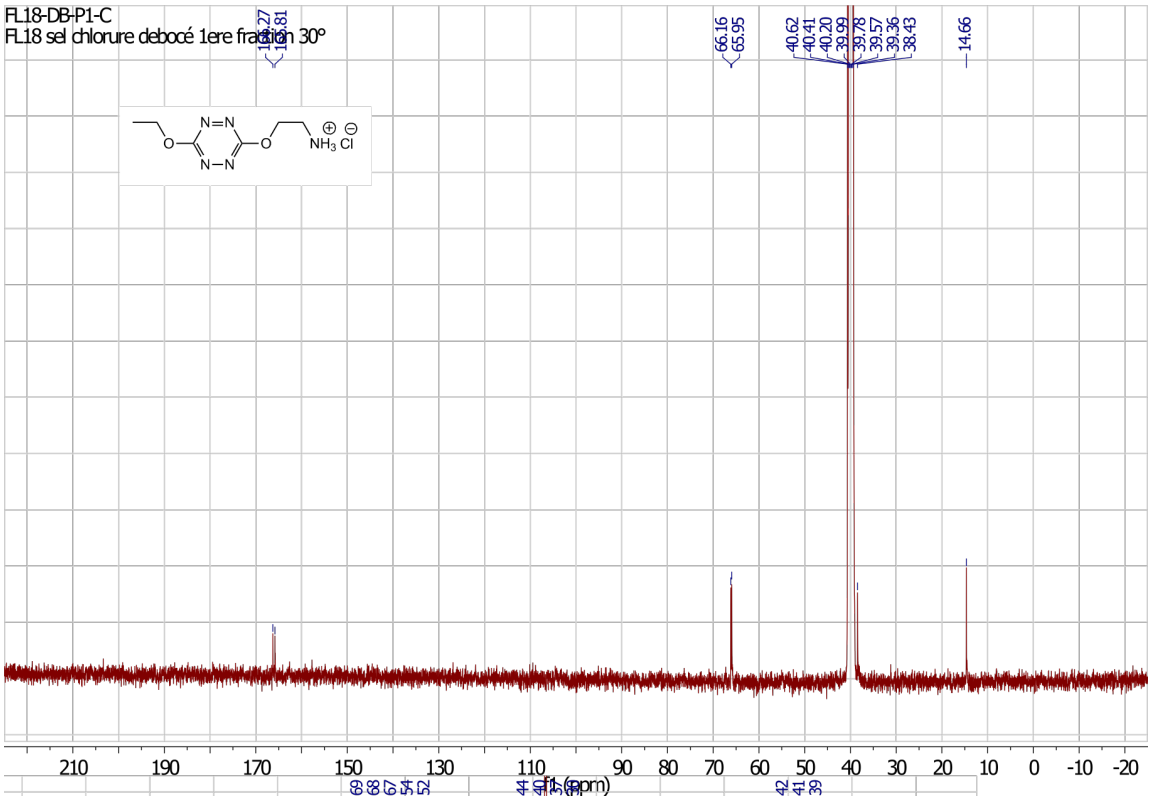


FIGURE A6: Spectre RMN ^{13}C du **Composé 4** (EtO – Tz – OEt – NH_3Cl).

B Spectres de masse

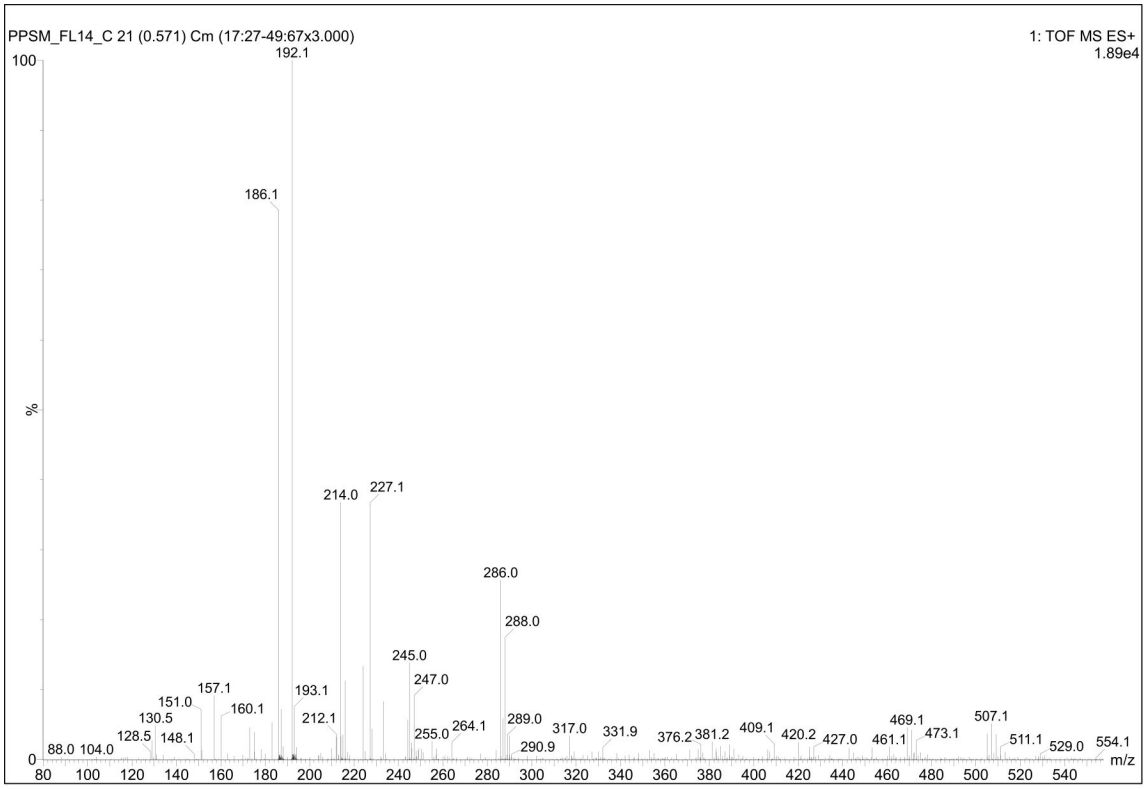
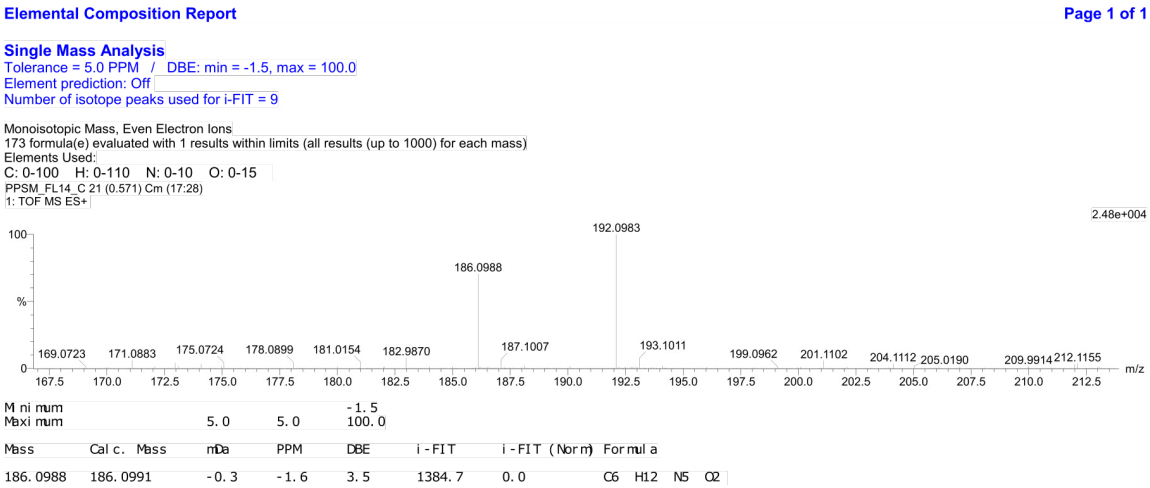


FIGURE B1: Spectre de masse basse résolution du **Composé 4** (EtO – Tz – OEt – NH_3Cl).



Elemental Composition Report — **Page 1 of 1**

Single Mass Analysis
Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 100.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FIT = 9

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
173 formula(e) evaluated with 1 results within limits (all results (up to 1000) for each mass)
Elements Used:
C: 0-100 H: 0-110 N: 0-10 O: 0-15
PPSM_FL14_C 21 (0.571) Cm (17:28)
1: TOF MS ES+

Minimum				-1.5			
Maximum		5.0	5.0	100.0			
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
186.0988	186.0991	-0.3	-1.6	3.5	1384.7	0.0	C6 H12 N5 O2

FIGURE B2: Spectre de masse haute résolution du **Composé 4** (EtO – Tz – OEt – NH_3Cl).

Bibliographie

[1] M. R. Jones. Schematic illustration of a generic dye-sensitized solar cell. A, May 2009.

[2] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best research-cell efficiencies. Accessed on September 2018, 2018.

[3] Stefaan De Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Löper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic halide perovskites : Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(6) :1035–1039, March 2014.

[4] Kevin A. Bush, Axel F. Palmstrom, Zhengshan J. Yu, Mathieu Boccard, Rongrong Cheacharoen, Jonathan P. Mailoa, David P. McMeekin, Robert L. Z. Hoye, Colin D. Bailie, Tomas Leijtens, Ian Marius Peters, Maxmillian C. Minichetti, Nicholas Rolston, Rohit Prasanna, Sarah Sofia, Duncan Harwood, Wen Ma, Farhad Moghadam, Henry J. Snaith, Tonio Buonassisi, Zachary C. Holman, Stacey F. Bent, and Michael D. McGehee. 23.6improved stability. *Nature Energy*, 2 :17009, February 2017.

[5] Makhsud I. Saidaminov, Ahmed L. Abdelhady, Banavoth Murali, Erkki Alarousu, Victor M. Burlakov, Wei Peng, Ibrahim Dursun, Lingfei Wang, Yao He, Giacomo Maculan, Alain Goriely, Tom Wu, Omar F. Mohammed, and Osman M. Bakr. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Communications*, 6 :7586, July 2015.

[6] Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of ch3nh3pbi3. *APL Materials*, 2(8) :081510, August 2014.

[7] Wanyi Nie, Hsinhan Tsai, Reza Asadpour, Jean-Christophe Blancon, Amanda J. Neukirch, Gautam Gupta, Jared J. Crochet, Manish Chhowalla, Sergei Tretiak, Muhammad A. Alam, Hsing-Lin Wang, and Aditya D. Mohite. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 347(6221) :522, January 2015.

[8] Liu Yucheng, Zhang Yunxia, Yang Zhou, Yang Dong, Ren Xiaodong, Pang Liuqing, and Liu Shengzhong (Frank). Thinness- and shape-controlled growth for ultrathin single-crystalline perovskite wafers for mass production of superior photoelectronic devices. *Adv. Mater.*, 28(41) :9204–9209, August 2016.

[9] Khaoula Jemli, Hiba Diab, Ferdinand Lédée, Gaelle Trippé-Allard, Damien Garrot, Bernard Geffroy, Jean-Sébastien Lauret, Pierre Audebert, and Emmanuelle Deleporte.

Using low temperature photoluminescence spectroscopy to investigate ch3nh3pbi3 hybrid perovskite degradation. *Molecules*, 21(7), 2016.

[10] Michael Saliba, Taisuke Matsui, Konrad Domanski, Ji-Youn Seo, Amita Ummadisingu, Shaik M. Zakeeruddin, Juan-Pablo Correa-Baena, Wolfgang R. Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, September 2016.

[11] G. Billing David and Lemmerer Andreas. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids [(cnh2n+1nh3)2pbi4], n = 4, 5 and 6. *Acta Cryst. B*, 63(5) :735–747, October 2007.

[12] Machteld E. Kamminga, Hong-Hua Fang, Marina R. Filip, Feliciano Giustino, Jacob Baas, Graeme R. Blake, Maria Antonietta Loi, and Thomas T. M. Palstra. Confinement effects in low-dimensional lead iodide perovskite hybrids. *Chem. Mater.*, 28(13) :4554–4562, July 2016.

[13] Constantinos C. Stoumpos, Duyen H. Cao, Daniel J. Clark, Joshua Young, James M. Rondinelli, Joon I. Jang, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis. Ruddlesden-popper hybrid lead iodide perovskite 2d homologous semiconductors. *Chem. Mater.*, 28(8) :2852–2867, April 2016.

[14] Mark Fox. *Optical properties of solids.* Oxford Master Series in Physics, 2001.

[15] Gerald Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures.* les éditions de physique, 1990.

[16] J. Even, L. Pedesseau, M.-A. Dupertuis, J.-M. Jancu, and C. Katan. Electronic model for self-assembled hybrid organic/perovskite semiconductors : Reverse band edge electronic states ordering and spin-orbit coupling. *Phys. Rev. B*, 86(20) :205301, November 2012.

[17] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, J. Rosner, D. R. Medeiros, Z. Xu, and C. Noyan. Hybrid field-effect transistor based on a low-temperature melt-processed channel layer. *Adv. Mater.*, 14(23) :1772–1776, December 2002.

[18] J.-C. Blancon, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, C. M. M. Soe, K. Appavoo, M. Y. Sfeir, S. Tretiak, P. M. Ajayan, M. G. Kanatzidis, J. Even, J. J. Crochet, and A. D. Mohite. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2d perovskites. *Science*, March 2017.

[19] J.-C. Blancon, A. V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, B. Traoré, L. Pedesseau, M. Kepenekian, F. Katsutani, G. T. Noe, J. Kono, S. Tretiak, S. A. Crooker, C. Katan, M. G. Kanatzidis, J. J. Crochet, J. Even, and A. D. Mohite. Scaling law for excitons in 2d perovskite quantum wells. *Nature Communications*, 9(1) :2254, June 2018.

[20] Li Na Quan, Mingjian Yuan, Riccardo Comin, Oleksandr Voznyy, Eric M. Beauregard, Sjoerd Hoogland, Andrei Buin, Ahmad R. Kirmani, Kui Zhao, Aram Amassian, Dong Ha Kim, and Edward H. Sargent. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(8) :2649–2655, March 2016.

[21] Alexander Z. Chen, Michelle Shiu, Jennifer H. Ma, Matthew R. Alpert, Depei Zhang, Benjamin J. Foley, Detlef-M. Smilgies, Seung-Hun Lee, and Joshua J. Choi. Origin of vertical orientation in two-dimensional metal halide perovskites and its effect on photovoltaic performance. *Nature Communications*, 9(1) :1336, April 2018.

[22] Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Constantinos C. Stoumpos, Reza Asadpour, Boris Harutyunyan, Amanda J. Neukirch, Rafael Verduzco, Jared J. Crochet, Sergei Tretiak, Laurent Pedesseau, Jacky Even, Muhammad A. Alam, Gautam Gupta, Jun Lou, Pulickel M. Ajayan, Michael J. Bedzyk, Mercouri G. Kanatzidis, and Aditya D. Mohite. High-efficiency two-dimensional ruddlesden-popper perovskite solar cells. *Nature*, 536 :312, July 2016.

[23] Chinnambedu Murugesan Raghavan, Tzu-Pei Chen, Shao-Sian Li, Wei-Liang Chen, Chao-Yuan Lo, Yu-Ming Liao, Golam Haider, Cheng-Chieh Lin, Chia-Chun Chen, Raman Sankar, Yu-Ming Chang, Fang-Cheng Chou, and Chun-Wei Chen. Low-threshold lasing from 2d homologous organic-inorganic hybrid ruddlesden-popper perovskite single crystals. *Nano Lett.*, 18(5) :3221–3228, May 2018.

[24] D. B. Mitzi. A layered solution crystal growth technique and the crystal structure of (c6h5c2h4nh3)2pbcl4. *Journal of Solid State Chemistry*, 145(2) :694–704, July 1999.

[25] Ferdinand Ledee, Gaelle Trippe-Allard, Hiba Diab, Pierre Audebert, Damien Garrot, Jean-Sebastien Lauret, and Emmanuelle Deleporte. Fast growth of monocrystalline thin films of 2d layered hybrid perovskite. *CrystEngComm*, 19(19) :2598–2602, 2017.

[26] Leblanc Antonin, Mercier Nicolas, Allain Magali, Dittmer Jens, Fernandez Vincent, and Pauporté Thierry. Lead- and iodide-deficient (ch3nh3)pbi3 (d-mapi) : The bridge between 2d and 3d hybrid perovskites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(50) :16067–16072, November 2017.

[27] Jing Cao, Xiaojing Jing, Juanzhu Yan, Chengyi Hu, Ruihao Chen, Jun Yin, Jing Li, and Nanfeng Zheng. Identifying the molecular structures of intermediates for optimizing the fabrication of high-quality perovskite films. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(31) :9919–9926, August 2016.

[28] Andrey A. Petrov, Iuliia P. Sokolova, Nikolai A. Belich, Georgy S. Peters, Pavel V. Dorovatovskii, Yan V. Zubavichus, Victor N. Khrustalev, Andrey V. Petrov, Michael Grätzel, Eugene A. Goodilin, and Alexey B. Tarasov. Crystal structure of dmf-intermediate phases uncovers the link between ch3nh3pbi3 morphology and precursor stoichiometry. *J. Phys. Chem. C*, 121(38) :20739–20743, September 2017.

[29] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang. Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(6) :2328–2330, March 1991.

[30] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas, and Mercouri G. Kanatzidis. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations : Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.*, 52(15) :9019–9038, August 2013.

[31] Zhiping Wang, Qianqian Lin, Francis P. Chmiel, Nobuya Sakai, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Efficient ambient-air-stable solar cells with 2d-3d heterostructu-

red butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nature Energy*, 2 :17135, August 2017.

[32] Y. Wei, P. Audebert, L. Galmiche, J.-S. Lauret, and E. Deleporte. Synthesis, optical properties and photostability of novel fluorinated organic-inorganic hybrid (r -nh 3) 2 pb x 4 semiconductors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(13) :135105, 2013.

[33] Nicolas Mercier and Amedee Riou. An organic-inorganic hybrid perovskite containing copper paddle-wheel clusters linking perovskite layers : [cu(o2c-(ch2)3-nh3)2]pbbr4. *Chem. Commun.*, 0 :844–845, 2004.

[34] Zhengtao Xu, David B. Mitzi, and David R. Medeiros. [(ch3)3nch2ch2nh3]sni4 : A layered perovskite with quaternary/primary ammonium dications and short interlayer iodine-iodine contacts. *Inorg. Chem.*, 42(5) :1400–1402, March 2003.

[35] Khaoula Jemli, Pierre Audebert, Laurent Galmiche, Gaelle Trippé-Allard, Damien Garrot, Jean-Sébastien Lauret, and Emmanuelle Deleporte. Two-dimensional perovskite activation with an organic luminophore. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(39) :21763–21769, October 2015.

[36] Cassandre Quinton, Valérie Alain-Rizzo, Cécile Dumas-Verdes, Gilles Clavier, and Pierre Audebert. Original electroactive and fluorescent bichromophores based on non-conjugated tetrazine and triphenylamine derivatives : towards more efficient fluorescent switches. *RSC Adv.*, 5(61) :49728–49738, 2015.

[37] Departement of Chemistry University of Washington. Dielectric charts. Accessed on 15/06/2018, July 2007.

[38] David R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics (85th Edition)*. CRC, 2004.

[39] Jean-François Côté, Dany Brouillette, Jacques E. Desnoyers, Jean-François Rouleau, Jean-Marie St-Arnaud, and Gérald Perron. Dielectric constants of acetonitrile, gamma-butyrolactone, propylene carbonate, and 1,2-dimethoxyethane as a function of pressure and temperature. *Journal of Solution Chemistry*, 25(12) :1163–1173, December 1996.

[40] Franco Cataldo. A revision of the gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including tepa. *Eur. Chem. Bull.*, 4(2) :92–97, 2015.

[41] L. R. Snyder. Classification of the solvent properties of common liquids. *Journal of Chromatography A*, 92(2) :223–230, May 1974.

[42] Oliver Morton. A new day dawning ? : Silicon valley sunrise. *Nature*, 443 :19, September 2006.

[43] Vasilis M. Fthenakis, Hyung Chul Kim, and Erik Alsema. Emissions from photovoltaic life cycles. *Environ. Sci. Technol.*, 42(6) :2168–2174, March 2008.

[44] Neha Arora, M. Ibrahim Dar, Alexander Hinderhofer, Norman Pellet, Frank Schreiber, Shaik Mohammed Zakeeruddin, and Michael Grätzel. Perovskite solar cells with cuscn hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20 *Science*, September 2017.

[45] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering. *Nature Communications*, 8 :15684, June 2017.

[46] Cai Molang, Wu Yongzhen, Chen Han, Yang Xudong, Qiang Yinghuai, and Han Liyuan. Cost-performance analysis of perovskite solar modules. *Adv. Sci.*, 4(1) :1600269, September 2016.

[47] Weber Dieter. Ch3nh3pbx3, ein pb(ii)-system mit kubischer perowskitstruktur / ch3nh3pbx3, a pb(ii)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33 :1443, 1978.

[48] A. Poglitsch and D. Weber. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (ii) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11) :6373–6378, December 1987.

[49] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17) :6050–6051, May 2009.

[50] Brian O'Regan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio2 films. *Nature*, 353 :737, October 1991.

[51] Feifei Gao, Yuan Wang, Dong Shi, Jing Zhang, Mingkui Wang, Xiaoyan Jing, Robin Humphry-Baker, Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, and Michael Grätzel. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline tio2 film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(32) :10720–10728, August 2008.

[52] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10) :4088–4093, 2011.

[53] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2 :591, August 2012.

[54] Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, and Henry J. Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107) :643, November 2012.

[55] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501 :395, September 2013.

[56] Jacky Even, Laurent Pedesseau, and Claudine Katan. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 118(22) :11566–11572, June 2014.

[57] Atsuhiko Miyata, Anatolie Mitioglu, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-Wei Wang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, and Robin 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, June 2015.

[58] Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J. Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156) :341, October 2013.

[59] Takashi Fuyuki, Hayato Kondo, Tsutomu Yamazaki, Yu Takahashi, and Yukiharu Uraoka. Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 86(26) :262108, June 2005.

[60] Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao, and Jinsong Huang. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown ch3nh3pbi3 single crystals. *Science*, 347(6225) :967, February 2015.

[61] Yangyang Dang, Yang Liu, Youxuan Sun, Dongsheng Yuan, Xiaolong Liu, Weiqun Lu, Guangfeng Liu, Haibing Xia, and Xutang Tao. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material ch3nh3pbi3. *CrystEngComm*, 17(3) :665–670, 2015.

[62] Dong Shi, Valerio Adinolfi, Riccardo Comin, Mingjian Yuan, Erkki Alarousu, Andrei Buin, Yin Chen, Sjoerd Hoogland, Alexander Rothenberger, Khabiboulakh Katsiev, Yaroslav Losovyj, Xin Zhang, Peter A. Dowben, Omar F. Mohammed, Edward H. Sargent, and Osman M. Bakr. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 347(6221) :519, January 2015.

[63] Kangning Liang, David B. Mitzi, and Michael T. Prikas. Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chem. Mater.*, 10(1) :403–411, January 1998.

[64] Hauke Arne Harms, Nicolas Tetreault, Norman Pellet, Michael Bensimon, and Michael Gratzel. Mesoscopic photosystems for solar light harvesting and conversion : facile and reversible transformation of metal-halide perovskites. *Faraday Discuss.*, 176(0) :251–269, 2014.

[65] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499 :316, July 2013.

[66] Yongguang Tu, Jihuai Wu, Xin He, Panfeng Guo, Tongyue Wu, Hui Luo, Quanzhen Liu, Kai Wang, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Yunfang Huang, Zhang Lan, and Sizhong Li. Solvent engineering for forming stonehenge-like pbi2 nano-structures towards efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 5(9) :4376–4383, 2017.

[67] Hiba Diab, Gaëlle Trippé-Allard, Ferdinand Lédée, Khaoula Jemli, Christèle Vilar, Guillaume Bouchez, Vincent L. R. Jacques, Antonio Tejeda, Jacky Even, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, and Damien Garrot. Narrow linewidth excitonic emission in organic-inorganic lead iodide perovskite single crystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(24) :5093–5100, December 2016.

[68] Zhaodong Chu, Mengjin Yang, Philip Schulz, Di Wu, Xin Ma, Edward Seifert, Liuyang Sun, Xiaoqin Li, Kai Zhu, and Keji Lai. Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications*, 8(1) :2230, December 2017.

[69] Run Long, Jin Liu, and Oleg V. Prezhdo. Unravelling the effects of grain boundary and chemical doping on electron-hole recombination in ch3nh3pbi3 perovskite by time-domain atomistic simulation. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(11) :3884–3890, March 2016.

[70] Teng Ma, Qiwu Zhang, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata, and Michio Niwano. Fabrication and characterization of high-quality perovskite films with large crystal grains. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(4) :720–726, February 2017.

[71] Namchul Cho, Feng Li, Bekir Turedi, Lutfan Sinatra, Smritakshi P. Sarmah, Manas R. Parida, Makhsud I. Saidaminov, Banavoth Murali, Victor M. Burlakov, Alain Goriely, Omar F. Mohammed, Tom Wu, and Osman M. Bakr. Pure crystal orientation and anisotropic charge transport in large-area hybrid perovskite films. *Nature Communications*, 7 :13407, November 2016.

[72] Peng Wei, Wang Lingfei, Murali Banavoth, Ho Kang-Ting, Bera Ashok, Cho Namchul, Kang Chen-Fang, M. Burlakov Victor, Pan Jun, Sinatra Lutfan, Ma Chun, Xu Wei, Shi Dong, Alarousu Erkki, Goriely Alain, He Jr-Hau, F. Mohammed Omar, Wu Tom, and M. Bakr Osman. Solution-grown monocrystalline hybrid perovskite films for hole-transporter-free solar cells. *Adv. Mater.*, 28(17) :3383–3390, March 2016.

[73] Ayan A. Zhumekenov, Victor M. Burlakov, Makhsud I. Saidaminov, Abdulilah Alofi, Md Azimul Haque, Bekir Turedi, Bambar Davaasuren, Ibrahim Dursun, Namchul Cho, Ahmed M. El-Zohry, Michele De Bastiani, Andrea Giugni, Bruno Torre, Enzo Di Fabrizio, Omar F. Mohammed, Alexander Rothenberger, Tom Wu, Alain Goriely, and Osman M. Bakr. The role of surface tension in the crystallization of metal halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 2(8) :1782–1788, jul 2017.

[74] Van-Cao Nguyen, Hiroyuki Katsuki, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi. Optically pumped lasing in single crystals of organometal halide perovskites prepared by cast-capping method. *Appl. Phys. Lett.*, 108(26) :261105, June 2016.

[75] Yao-Xuan Chen, Qian-Qing Ge, Yang Shi, Jie Liu, Ding-Jiang Xue, Jing-Yuan Ma, Jie Ding, Hui-Juan Yan, Jin-Song Hu, and Li-Jun Wan. General space-confined on-substrate fabrication of thickness-adjustable hybrid perovskite single-crystalline thin films. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(50) :16196–16199, December 2016.

[76] Yang Zhenqian, Deng Yuhao, Zhang Xiaowei, Wang Suo, Chen Huazhou, Yang Sui, Khurgin Jacob, X. Fang Nicholas, Zhang Xiang, and Ma Renmin. High-performance single-crystalline perovskite thin-film photodetector. *Adv. Mater.*, 30(8) :1704333, January 2018.

[77] Zhaolai Chen, Qingfeng Dong, Ye Liu, Chunxiong Bao, Yanjun Fang, Yun Lin, Shi Tang, Qi Wang, Xun Xiao, Yang Bai, Yehao Deng, and Jinsong Huang. Thin single crystal perovskite solar cells to harvest below-bandgap light absorption. *Nature Communications*, 8(1) :1890, December 2017.

[78] Aristidou Nicholas, Sanchez-Molina Irene, Chotchuangchutchaval Thana, Brown Michael, Martinez Luis, Rath Thomas, and A. Haque Saif. The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54(28) :8208–8212, May 2015.

[79] Aurélien M. A. Leguy, Yinghong Hu, Mariano Campoy-Quiles, M. Isabel Alonso, Oliver J. Weber, Pooya Azarhoosh, Mark van Schilfgaarde, Mark T. Weller, Thomas Bein, Jenny Nelson, Pablo Docampo, and Piers R. F. Barnes. Reversible hydration of ch3nh3pbi3 in films, single crystals, and solar cells. *Chem. Mater.*, 27(9) :3397–3407, May 2015.

[80] Aslihan Babayigit, Anitha Ethirajan, Marc Muller, and Bert Conings. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature Materials*, 15 :247, February 2016.

[81] Iness R. Benmessaoud, Anne-Laure Mahul-Mellier, Endre Horvath, Bohumil Maco, Massimo Spina, Hilal A. Lashuel, and Laszlo Forro. Health hazards of methylammonium lead iodide based perovskites : cytotoxicity studies. *Toxicol. Res.*, 5(2) :407–419, 2016.

[82] Lee Jin-Wook, Kim Deok-Hwan, Kim Hui-Seon, Seo Seung-Woo, Cho Sung Min, and Park Nam-Gyu. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell. *Adv. Energy Mater.*, 5(20) :1501310, October 2015.

[83] Alexander D. Jodlowski, Cristina Roldán-Carmona, Giulia Grancini, Manuel Salado, Maryline Ralaiarisoa, Shahzada Ahmad, Norbert Koch, Luis Camacho, Gustavo de Miguel, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells. *Nature Energy*, 2(12) :972–979, December 2017.

[84] V. M. Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21) :477–485, May 1926.

[85] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Seungchan Ryu, and Sang Il Seok. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13 :897, July 2014.

[86] Zhen Li, Mengjin Yang, Ji-Sang Park, Su-Huai Wei, Joseph J. Berry, and Kai Zhu. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor : Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. *Chem. Mater.*, 28(1) :284–292, January 2016.

[87] Michael Saliba, Taisuke Matsui, Ji-Youn Seo, Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M. Zakeeruddin, Wolfgang Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells : improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 9(6) :1989–1997, 2016.

[88] Yongping Fu, Haiming Zhu, Alex W. Schrader, Dong Liang, Qi Ding, Prakriti Joshi, Leekyoung Hwang, X.-Y. Zhu, and Song Jin. Nanowire lasers of formamidinium lead halide perovskites and their stabilized alloys with improved stability. *Nano Lett.*, 16(2) :1000–1008, February 2016.

[89] Xiaoyu Zhang, Hong Lin, He Huang, Claas Reckmeier, Yu Zhang, Wallace C. H. Choy, and Andrey L. Rogach. Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer. *Nano Lett.*, 16(2) :1415–1420, February 2016.

[90] Liu Yucheng, Sun Jiankun, Yang Zhou, Yang Dong, Ren Xiaodong, Xu Hua, Yang Zupei, and Liu Shengzhong (Frank). 20-mm-large single-crystalline formamidinium-perovskite wafer for mass production of integrated photodetectors. *Advanced Optical Materials*, 4(11) :1829–1837, November 2016.

[91] N. Watanabe, N. Kojima, T. Ban, and I. Tsujikawa. Optical absorption spectra in the quasi-two-dimensional antiferromagnets (nh 3 (ch 2) n nh 3)mncl 4 (n=2, 3, 4, 5). i. experimental. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(27) :4795, 1988.

[92] Teruya Ishihara, Jun Takahashi, and Takenari Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(c_n h_{2n+1} nh_3)_2 pbi_4$. *Phys. Rev. B*, 42(17) :11099–11107, December 1990.

[93] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science*, 286(5441) :945, October 1999.

[94] 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 two-dimensional hybrid organic perovskites. *Journal of Applied Physics*, 119(6) :064301, February 2016.

[95] K. Gauthron, J.-S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. Al Choueiry, S. J. Zhang, A. Brehier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch, and E. Deleporte. Optical spectroscopy of two-dimensional layered (c6h5c2h4-nh3)2-pbi4 perovskite. *Opt. Express*, 18(6) :5912–5919, March 2010.

[96] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy. Conducting layered organic-inorganic halides containing 110-oriented perovskite sheets. *Science*, 267(5203) :1473, March 1995.

[97] Nicolas Mercier, Nicolas Louvain, and Wenhua Bi. Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids. *CrystEngComm*, 11(5) :720–734, 2009.

[98] Wee Kiang Chong, Krishnamoorthy Thirumal, David Giovanni, Teck Wee Goh, Xinfeng Liu, Nripan Mathews, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Dominant factors limiting the optical gain in layered two-dimensional halide perovskite thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(21) :14701–14708, 2016.

[99] Dong Liang, Yuelin Peng, Yongping Fu, Melinda J. Shearer, Jingjing Zhang, Jianyuan Zhai, Yi Zhang, Robert J. Hamers, Trisha L. Andrew, and Song Jin. Color-pure violet-light-emitting diodes based on layered lead halide perovskite nanoplates. *ACS Nano*, 10(7) :6897–6904, July 2016.

[100] Nana Wang, Lu Cheng, Rui Ge, Shuting Zhang, Yanfeng Miao, Wei Zou, Chang Yi, Yan Sun, Yu Cao, Rong Yang, Yingqiang Wei, Qiang Guo, You Ke, Maotao

Yu, Yizheng Jin, Yang Liu, Qingqing Ding, Dawei Di, Le Yang, Guichuan Xing, He Tian, Chuanhong Jin, Feng Gao, Richard H. Friend, Jianpu Wang, and Wei Huang. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nature Photonics*, 10 :699, September 2016.

[101] G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule, and X. Lafosse. Uv polaritons at room temperature in a microcavity containing perovskites. *Journal of Luminescence*, 129(12) :1985–1988, December 2009.

[102] David B. Mitzi. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 0 :1–12, 2001.

[103] David G. Billing and Andreas Lemmerer. Synthesis, characterization and phase transitions of the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids [(cnh2n+1nh3)2pbi4] (n = 12, 14, 16 and 18). *New J. Chem.*, 32(10) :1736–1746, 2008.

[104] Sanjun Zhang, Gaëtan Lanty, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, Pierre Audebert, and Laurent Galmiche. Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors. *Acta Materialia*, 57(11) :3301–3309, June 2009.

[105] Xu-Hui Zhu, Nicolas Mercier, Pierre Frère, Philippe Blanchard, Jean Roncali, Magali Allain, Claude Pasquier, and Amédée Riou. Effect of mono- versus di-ammonium cation of 2,2‘-bithiophene derivatives on the structure of organic-inorganic hybrid materials based on iodo metallates. *Inorg. Chem.*, 42(17) :5330–5339, August 2003.

[106] Matthew Smith and Hemamala I. Karunadasa. White-light emission from layered halide perovskites. *Acc. Chem. Res.*, 51(3) :619–627, March 2018.

[107] S. N. Ruddlesden and P. Popper. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1) :54–55, Jan 1958.

[108] Gaëtan Lanty, Khaoula Jemli, Yi Wei, Joël Leymarie, Jacky Even, Jean-Sébastien Lauret, and Emmanuelle Deleporte. Room-temperature optical tunability and inhomogeneous broadening in 2d-layered organic-inorganic perovskite pseudobinary alloys. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(22) :3958–3963, November 2014.

[109] X. Hong, T. Ishihara, and A. V. Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in pbi_4-based layered semiconductors. *Phys. Rev. B*, 45(12) :6961–6964, March 1992.

[110] Kenichiro Tanaka, Fumiaki Sano, Takayuki Takahashi, Takashi Kondo, Ryoichi Ito, and Kazuhiro Ema. Two-dimensional wannier excitons in a layered-perovskite-type crystal (c6h13nh3)2pbi4. *Solid State Communications*, 122(5) :249–252, May 2002.

[111] T. Ishihara, X. Hong, J. Ding, and A. V. Nurmikko. Dielectric confinement effect for exciton and biexciton states in pbi4-based two-dimensional semiconductor structures. *Surface Science*, 267(1) :323–326, January 1992.

[112] Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis. 2d homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(24) :7843–7850, June 2015.

[113] Shao Shuyan, Liu Jian, Portale Giuseppe, Fang Hong-Hua, R. Blake Graeme, ten Brink Gert H., Koster L. Jan Anton, and Loi Maria Antonietta. Highly reproducible sn-based hybrid perovskite solar cells with 9% efficiency. *Adv. Energy Mater.*, 8(4) :1702019, September 2017.

[114] C. Smith Ian, T. Hoke Eric, Solis-Ibarra Diego, D. McGehee Michael, and I. Karunadasa Hemamala. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(42) :11232–11235, September 2014.

[115] Junxue Liu, Jing Leng, Kaifeng Wu, Jun Zhang, and Shengye Jin. Observation of internal photoinduced electron and hole separation in hybrid two-dimentional perovskite films. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(4) :1432–1435, February 2017.

[116] Qiuyu Shang, Yunuan Wang, Yangguang Zhong, Yang Mi, Liang Qin, Yuefeng Zhao, Xiaohui Qiu, Xinfeng Liu, and Qing Zhang. Unveiling structurally engineered carrier dynamics in hybrid quasi-two-dimensional perovskite thin films toward controllable emission. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(18) :4431–4438, September 2017.

[117] Laura M. Herz. Charge-carrier dynamics in organic-inorganic metal halide perovskites. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 67(1) :65–89, May 2016.

[118] Wei Peng, Jun Yin, Kang-Ting Ho, Olivier Ouellette, Michele De Bastiani, Banavoth Murali, Omar El Tall, Chao Shen, Xiaohe Miao, Jun Pan, Erkki Alarousu, Jr-Hau He, Boon S. Ooi, Omar F. Mohammed, Edward Sargent, and Osman M. Bakr. Ultralow self-doping in two-dimensional hybrid perovskite single crystals. *Nano Lett.*, 17(8) :4759–4767, August 2017.

[119] Nicolas Mercier, Sylvain Poiroux, Amédée Riou, and Patrick Batail. Unique hydrogen bonding correlating with a reduced band gap and phase transition in the hybrid perovskites (ho(ch2)2nh3)2pbx4 (x = i, br). *Inorg. Chem.*, 43(26) :8361–8366, December 2004.

[120] Yunlong Guo, Kazutaka Shoyama, Wataru Sato, Yutaka Matsuo, Kento Inoue, Koji Harano, Chao Liu, Hideyuki Tanaka, and Eiichi Nakamura. Chemical pathways connecting lead(ii) iodide and perovskite via polymeric plumbate(ii) fiber. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(50) :15907–15914, December 2015.

[121] Kevin G. Stamplecoskie, Joseph S. Manser, and Prashant V. Kamat. Dual nature of the excited state in organic-inorganic lead halide perovskites. *Energy Environ. Sci.*, 8(1) :208–215, 2015.

[122] Li Bichen, H. Isikgor Furkan, Coskun Hikmet, and Ouyang Jianyong. The effect of methylammonium iodide on the supersaturation and interfacial energy of the crystallization of methylammonium lead triiodide single crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(50) :16073–16076, November 2017.

[123] Michael Wahl. Time-correlated single photon counting. *PicoQuant*, 2014.

[124] Yitan Li, Lu Han, Qiao Liu, Wei Wang, Yuguang Chen, Min Lyu, Xuemei Li, Hao Sun, Hao Wang, Shufeng Wang, and Yan Li. Confined-solution process for high-quality ch3nh3pbbr3 single crystals with controllable morphologies. *Nano Research*, 11(6) :3306–3312, June 2018.

[125] Atsushi Wakamiya, Masaru Endo, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Yuhei Ogomi, Shuzi Hayase, and Yasujiro Murata. Reproducible fabrication of efficient perovskite-based solar cells : X-ray crystallographic studies on the formation of ch3nh3pbi3 layers. *Chem. Lett.*, 43(5) :711–713, May 2014.

[126] Ross A. Kerner, Lianfeng Zhao, Zhengguo Xiao, and Barry P. Rand. Ultrasmooth metal halide perovskite thin films via sol-gel processing. *J. Mater. Chem. A*, 4(21) :8308–8315, 2016.

[127] Pabitra K. Nayak, David T. Moore, Bernard Wenger, Simantini Nayak, Amir A. Haghighirad, Adam Fineberg, Nakita K. Noel, Obadiah G. Reid, Garry Rumbles, Philipp Kukura, Kylie A. Vincent, and Henry J. Snaith. Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals. *Nature Communications*, 7 :13303, November 2016.

[128] Keyou Yan, Mingzhu Long, Tiankai Zhang, Zhanhua Wei, Haining Chen, Shihe Yang, and Jianbin Xu. Hybrid halide perovskite solar cell precursors : Colloidal chemistry and coordination engineering behind device processing for high efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(13) :4460–4468, April 2015.

[129] Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Zhao Liu, Robert P. H. Chang, and Mercouri G. Kanatzidis. Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10 *J. Am. Chem. Soc.*, 136(46) :16411–16419, November 2014.

[130] Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Victor N. Khrustalev, Pavel V. Dorovatovskii, Yan V. Zubavichus, Eugene A. Goodilin, and Alexey B. Tarasov. Solution processing of methylammonium lead iodide perovskite from gamma-butyrolactone : crystallization mediated by solvation equilibrium. *Chem. Mater.*, July 2018.

[131] Xiao Manda, Huang Fuzhi, Huang Wenchao, Dkhissi Yasmina, Zhu Ye, Etheridge Joanne, Gray-Weale Angus, Bach Udo, Cheng Yi-Bing, and Spiccia Leone. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(37) :9898–9903, September 2014.

[132] J. Clay Hamill, Jeffrey Schwartz, and Yueh-Lin Loo. Influence of solvent coordination on hybrid organic-inorganic perovskite formation. *ACS Energy Lett.*, 3(1) :92–97, January 2018.

[133] James Stevenson, Blaire Sorenson, Varun Hari Subramaniam, James Raiford, Petr P. Khlyabich, Yueh-Lin Loo, and Paulette Clancy. Mayer bond order as a metric of complexation effectiveness in lead halide perovskite solutions. *Chem. Mater.*, 29(6) :2435–2444, March 2017.

[134] Ottó Horváth and Ildikó Mikó. Spectra, equilibrium and photoredox chemistry of tri- and tetraiodoplumbate(ii) complexes in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 114(2) :95–101, 4 1998.

[135] David Giovanni, Wee Kiang Chong, Herlina Arianita Dewi, Krishnamoorthy Thirumal, Ishita Neogi, Ramamoorthy Ramesh, Subodh Mhaisalkar, Nripan Mathews, and Tze Chien Sum. Tunable room-temperature spin-selective optical stark effect in solution-processed layered halide perovskites. *Sci Adv*, 2(6), June 2016.

[136] Rebecca L. Milot, Rebecca J. Sutton, Giles E. Eperon, Amir Abbas Haghighirad, Josue Martinez Hardigree, Laura Miranda, Henry J. Snaith, Michael B. Johnston, and Laura M. Herz. Charge-carrier dynamics in 2d hybrid metal-halide perovskites. *Nano Lett.*, 16(11) :7001–7007, November 2016.

[137] Liu Weiwei, Xing Jun, Zhao Jiaxin, Wen Xinglin, Wang Kai, Lu Peixiang, and Xiong Qihua. Giant two-photon absorption and its saturation in 2d organic-inorganic perovskite. *Advanced Optical Materials*, 5(7) :1601045, April 2017.

[138] Zhang Xu, Munir Rahim, Xu Zhuo, Liu Yucheng, Tsai Hsinhan, Nie Wanyi, Li Jianbo, Niu Tianqi, Smilgies Detlef-M., G. Kanatzidis Mercouri, D. Mohite Aditya, Zhao Kui, Amassian Aram, and Liu Shengzhong (Frank). Phase transition control for high performance ruddlesden-popper perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, 30(21) :1707166, May 2018.

[139] Nobuaki Kitazawa, Masami Aono, and Yoshihisa Watanabe. Temperature-dependent time-resolved photoluminescence of (c6h5c2h4nh3)2pbx4 (x=br and i). *Materials Chemistry and Physics*, 134(2) :875–880, June 2012.

[140] Zhang Qi, Chu Leiqiang, Zhou Feng, Ji Wei, and Eda Goki. Excitonic properties of chemically synthesized 2d organic-inorganic hybrid perovskite nanosheets. *Adv. Mater.*, 0(0) :1704055, 2018.

[141] Hiba Diab, Christophe Arnold, Ferdinand Lédée, Gaëlle Trippé-Allard, Géraud Delport, Christèle Vilar, Fabien Bretenaker, Julien Barjon, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, and Damien Garrot. Impact of reabsorption on the emission spectra and recombination dynamics of hybrid perovskite single crystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(13) :2977–2983, July 2017.

[142] Robert J. Stewart, Christopher Grieco, Alec V. Larsen, Grayson S. Doucette, and John B. Asbury. Molecular origins of defects in organohalide perovskites and their influence on charge carrier dynamics. *J. Phys. Chem. C*, 120(23) :12392–12402, June 2016.

[143] Alexander Sharenko, Cameron Mackeen, Leila Jewell, Frank Bridges, and Michael F. Toney. Evolution of iodoplumbate complexes in methylammonium lead iodide perovskite precursor solutions. *Chem. Mater.*, 29(3) :1315–1320, February 2017.

[144] István Hargittai and Dóra K. Menyhárd. Further vsepring about molecular geometries. *Journal of Molecular Structure*, 978(1) :136–140, August 2010.

[145] Arnd Vogler and Hans Nikol. The structures of s2 metal complexes in the ground and sp excited states. *Comments on Inorganic Chemistry*, 14(4) :245–261, January 1993.

[146] Fang Hong-Hua, Yang Jie, Tao Shuxia, Adjokatse Sampson, E. Kamminga Machteld, Ye Jianting, R. Blake Graeme, Even Jacky, and Loi Maria Antonietta. Unravelling light-induced degradation of layered perovskite crystals and design of efficient encapsulation for improved photostability. *Adv. Funct. Mater.*, 28(21) :1800305, May 2018.

[147] Sanjun Zhang, Pierre Audebert, Yi Wei, Antoine Al Choueiry, Gaëtan Lanty, Antoine Bréhier, Laurent Galmiche, Gilles Clavier, Cédric Boissière, Jean-Sébastien Lauret,

and Emmanuelle Deleporte. Preparations and characterizations of luminescent two dimensional organic-inorganic perovskite semiconductors. *Materials*, 3(5), 2010.

[148] Yitzhak Rabin and Igor Hersht. Thin liquid layers in shear : non-newtonian effects. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 200(1) :708–712, November 1993.

[149] Julian Gebhardt, Youngkuk Kim, and Andrew M. Rappe. Influence of the dimensionality and organic cation on crystal and electronic structure of organometallic halide perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 121(12) :6569–6574, March 2017.

[150] Soe Chan Myae Myae, Nie Wanyi, C. Stoumpos Constantinos, Tsai Hsinhan, Blancon Jean-Christophe, Liu Fangze, Even Jacky, J. Marks Tobin, D. Mohite Aditya, and G. Kanatzidis Mercouri. Understanding film formation morphology and orientation in high member 2d ruddlesden-popper perovskites for high-efficiency solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 8(1) :1700979, January 2018.

[151] Mingjian Yuan, Li Na Quan, Riccardo Comin, Grant Walters, Randy Sabatini, Oleksandr Voznyy, Sjoerd Hoogland, Yongbiao Zhao, Eric M. Beauregard, Pongsakorn Kanjanaboos, Zhenghong Lu, Dong Ha Kim, and Edward H. Sargent. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nature Nanotechnology*, 11 :872, June 2016.

[152] Boubacar Traore, Laurent Pedesseau, Linda Assam, Xiaoyang Che, Jean-Christophe Blancon, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, Sergei Tretiak, Aditya D. Mohite, Jacky Even, Mikaël Kepenekian, and Claudine Katan. Composite nature of layered hybrid perovskites : Assessment on quantum and dielectric confinements and band alignment. *ACS Nano*, 12(4) :3321–3332, April 2018.

[153] Guo Jia, Ze-Jiao Shi, Ying-Dong Xia, Qi Wei, Yong-Hua Chen, Gui-Chuan Xing, and Wei Huang. Super air stable quasi-2d organic-inorganic hybrid perovskites for visible light-emitting diodes. *Opt. Express*, 26(2) :A66–A74, January 2018.

[154] George C. Papavassiliou, George A. Mousdis, Georgia Pagona, Nikolaos Karousis, and Maria-Sofia Vidali. Room temperature enhanced blue-green, yellow-orange and red phosphorescence from some compounds of the type (ch3nh3)n-1(1-naphthylmethyl ammonium)2pbn(clxbr1-x)3n+1 (with n=1, 2 and 0≤x≤1) and related observations from similar compounds. *Journal of Luminescence*, 149 :287–291, May 2014.

[155] Masasanao Era, Tomohiro Kobayashi, Koichi Sakaguchi, Eri Tsukamoto, and Yushi Oishi. Electric conduction of pbbr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice having carbazole chromophore-linked ammonium molecule as an organic layer. *Organic Electronics*, 14(5) :1313–1317, May 2013.

[156] David B. Mitzi, Konstantinos Chondroudis, and Cherie R. Kagan. Design, structure, and optical properties of organic-inorganic perovskites containing an oligothiophene chromophore. *Inorg. Chem.*, 38(26) :6246–6256, December 1999.

[157] Konstantinos Chondroudis and David B. Mitzi. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chem. Mater.*, 11(11) :3028–3030, November 1999.

[158] Masanao Era, Koji Maeda, and Tetsuo Tsutsui. Enhanced phosphorescence from naphthalene-chromophore incorporated into lead bromide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure. *Chemical Physics Letters*, 296(3) :417–420, November 1998.

[159] Naoki Kawano, Masanori Koshimizu, and Keisuke 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(43) :22992–22995, November 2012.

[160] 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(25) :257401, June 2008.

[161] K. Morimoto and K. Matsuishi. Pressure dependence of phosphorescence through energy transfer from inorganic quantum well to naphthalene chromophore in (c 10 h 7 c 2 h 4 nh 3) 2 pbcl 4. *Journal of Physics : Conference Series*, 215(1) :012044, 2010.

[162] M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel, and H. C. Wolf. Tailoring of energy levels in lead chloride based layered perovskites and energy transfer between the organic and inorganic planes. *Chemical Physics Letters*, 303(1) :157–164, April 1999.

[163] S. I. Weissman. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*, 10(4) :214–217, April 1942.

[164] Jacek Waluk, Jens Spanget-Larsen, and Erik W. Thulstrup. Electronic states of symmetrically disubstituted s-tetrazines. *Chemical Physics*, 200(1) :201–213, November 1995.

[165] Audebert Pierre, Miomandre Fabien, Clavier Gilles, Vernières Marie-Claude, Badré Sophie, and Méallet-Renault Rachel. Synthesis and properties of new tetrazines substituted by heteroatoms : Towards the world's smallest organic fluorophores. *Chemistry - A European Journal*, 11(19) :5667–5673, September 2005.

[166] F. Gückel, A. H. Maki, F. A. Neugebauer, D. Schweitzer, and H. Vogler. Spectroscopic investigations of the lowest triplet state of s-tetrazines. *Chemical Physics*, 164(2) :217–227, August 1992.

[167] Majid Safdari, Per H. Svensson, Minh Tam Hoang, Ilwhan Oh, Lars Kloo, and James M. Gardner. Layered 2d alkyldiammonium lead iodide perovskites : synthesis, characterization, and use in solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 4(40) :15638–15646, 2016.

[168] Qing Zhou, Pierre Audebert, Gilles Clavier, Rachel Méallet-Renault, Fabien Miomandre, Zara Shaukat, Thanh-Truc Vu, and Jie Tang. New tetrazines functionalized with electrochemically and optically active groups : Electrochemical and photoluminescence properties. *J. Phys. Chem. C*, 115(44) :21899–21906, November 2011.

[169] Miomandre F, Sadki S, Audebert P, and Méallet-Renault. R. *Électrochimie : Des concepts aux applications*. Dunod, 2014.

[170] J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A. B. Holmes, J. L. Brédas, and R. H. Friend. Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer

interfaces : A joint experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B*, 60(8) :5721–5727, August 1999.

[171] Fabien Miomandre, Clémence Allain, Gilles Clavier, Jean-Frédéric Audibert, Robert B. Pansu, Pierre Audebert, and František Hartl. Coupling thin layer electrochemistry with epifluorescence microscopy : An expedient way of investigating electrofluorochromism of organic dyes. *Electrochemistry Communications*, 13(6) :574–577, June 2011.

[172] James Passarelli, Daniel J. Fairfield, Nicholas A. Sather, Mark P. Hendricks, Hiroaki Sai, Charlotte L. Stern, and Samuel I. Stupp. Enhanced out-of-plane conductivity and photovoltaic performance in n = 1 layered perovskites through organic cation design. *J. Am. Chem. Soc.*, 140(23) :7313–7323, June 2018.

[173] Weiwei Liu, Xiaohong Li, Yiling Song, Cong Zhang, Xiaobo Han, Hua Long, Bing Wang, Kai Wang, and Peixiang Lu. Cooperative enhancement of two-photon-absorption-induced photoluminescence from a 2d perovskite-microsphere hybrid dielectric structure. *Adv. Funct. Mater.*, 28(26) :1707550, June 2018.

[174] Antonio Fieramosca, Luisa De Marco, Marco Passoni, Laura Polimeno, Aurora Rizzo, Barbara Rosa, Giuseppe Cruciani, Lorenzo Dominici, Milena De Giorgi, Giuseppe Gigli, Lucio Claudio Andreani, Dario Gerace, Dario Ballarini, and Daniele Sanvitto. Tunable out-of-plane excitons in 2d single crystal perovskites. *ACS Photonics*, September 2018.

[175] Hong-Hua Fang, Jie Yang, Shuxia Tao, Sampson Adjokatse, Machteld E. Kamminga, Jianting Ye, Graeme R. Blake, Jacky Even, and Maria Antonietta Loi. Unravelling light-induced degradation of layered perovskite crystals and design of efficient encapsulation for improved photostability. *Adv. Funct. Mater.*, 28(21) :1800305, May 2018.

ÉCOLE DOCTORALE
Ondes et Matière
(EDOM)

Titre : Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière.

Mots clés : Pérovskites hybrides, synthèse, monocristaux, spectroscopie

Résumé : Les pérovskites hybrides halogénées sont une nouvelle classe de semi-conducteurs polyvalents se proposant d'allier hautes performances, bas coût et processabilité en vue d'applications variées comme le photovoltaïque ou l'émission de lumière. Leur développement à grande échelle se heurte cependant à leur faible stabilité dans les dispositifs.

Depuis quelques années, des groupes de chercheurs se sont particulièrement intéressés aux pérovskites hybrides à 2-dimensions (2D). Cette sous-catégorie de pérovskites hybrides est bien plus stable et offre une meilleure flexibilité chimique que leurs cousines 3D. Cependant, leurs performances restent limitées, en particulier à cause de la faible maîtrise de leurs méthodes de synthèse. En outre, de nombreux efforts restent à faire pour la compréhension de leurs propriétés intrinsèques, notamment via l'étude de monocristaux.

Nous avons mis au point une méthode de synthèse par diffusion d'anti-solvant permettant de faire croître des monocristaux de pérovskites 2D telles que $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ et $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$. De plus, cette méthode a été adaptée pour la synthèse de couches minces monocristallines, dont l'incorporation dans des dispositifs pourrait permettre de se rapprocher des performances intrinsèques du matériau.

En outre, exploitant la flexibilité chimique des pérovskites 2D, nous avons synthétisé de nouvelles pérovskites dont la partie organique a été entièrement fonctionnalisée par des molécules de luminophore : la s-tétrazine. Ces composés originaux présentent potentiellement des transferts de charge et d'énergie entre les parties organique et inorganique.

Title : Crystallization and functionalization of 2-dimensional hybrid halide perovskites for photovoltaics and light-emitting devices.

Keywords : Hybrid perovskites, single crystals synthesis, spectroscopy

Abstract : Hybrid halide perovskites are a new class of high-end semiconductors that combine high performances, low cost and low temperature proccessability for different application such as photovoltaics or light-emitting devices. Their large-scale commercialization is however hindered by their poor stability.

For a few years, groups started to grow interest in 2-dimensional (2D) hybrid perovskites. This subclass of hybrid perovskite is much more stable than their 3D counterparts, and offers more chemical flexibility. Yet, their performances are limited by the low quality of the spin-coated layers. Moreover, an increase in the understanding of their intrinsic properties via the study of single crystals is necessary.

We developped therefore a new anti-solvant vapor-assisted crystallization method for the growth of $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ and $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ single crystals. Furthermore, this method was adapated for the growth of 2D perovskites single crystalline thin films, which might help getting closer to the intrinsic limits of the material.

Moreover, we synthesized new functionalized 2D hybrid perovskites with a luminophore (s-tetrazine) as the organic moiety. We highlighted possible charge and energy transfers between their organic and inorganic moieties thanks to spectroscopic methods.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France